

EFEITO DE PRÉ-TRATAMENTO ENZIMÁTICO NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E ESTRUTURAIS DAS NANOFIBRILAS DE CELULOSE VEGETAL

Débora Duarte Ribes¹; Paula Zantta², Vanessa Dummer Marques², Darci Alberto Gatto², Rafael Beltrame³

¹Universidade Federal de Pelotas – deboraribes@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – zantta_paula@hotmail.com, engvanessadummer@gmail.com, darcigattoi@yahoo.com.br

³Universidade Federal de Pelotas – beltrame.rafael@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

Com o avanço da nanotecnologia, muitas áreas estão se utilizando destas oportunidades. O interesse pelo isolamento da celulose, nanocelulose, a qual alia as principais propriedades da fibra vegetal (celulose) ao uso de fibras na escala nanométrica (Yano, Nakaharam 2004; Hubbe et al., 2008). Nanocelulose é um termo genérico para um conjunto de materiais à base de celulose em escala nanométrica, no qual estão incluídas as nanofibrilas de celulose, que se caracterizam por seu perfil longo e flexível, formada por regiões alternadas de cadeias de celulose amorfas e cristalinas e os nanocristais de celulose, que caracterizam-se pela elevada cristalinidade em relação às nanofibrilas e pelo formato de agulhas (whiskers) (Klemm et. Al., 2011; Eichhorn et. AL., 2010).

Os processos de obtenção típicos da nanocelulose vegetal podem ser classificados em *top-down*, nos quais as nanoestruturas são alcançadas, por processos mecânicos, resultando em nanofibrilas, ou por meio de hidrólise ácida, para obtenção de nanocristais (Nakagaito et. al., 2009). Em geral, as fontes dos processos *top-down* incluem madeira e fibras naturais, polpa de celulose, plantas e resíduos florestais. Uma das desvantagens na utilização mecânica se refere a alto atrito em um longo tempo entre as fibras, causando assim uma baixa estabilidade térmica, pois a celulose inicia sua degradação térmica na faixa de 230 °C.

Assim, uma das alternativas que pode ser utilizadas para aumentar a estabilidade térmica de nanocelulose seria a utilização de um pré-tratamento enzimático, onde esse diminui o tempo de processo mecânico, sendo assim diminuindo o atrito entre as fibras consequentemente a temperatura do processo e podendo assim aumentar a estabilidade térmica da nanocelulose.

A estabilidade térmica da nanocelulose é influenciada por vários fatores: fonte da celulose, métodos de processos utilizados para isolar a nanocelulose, métodos de purificação ou modificação, os quais podem ter profundos efeitos sobre as suas propriedades térmicas. Existem estudos relatando a estabilidade térmica da nanocelulose afetada pelo método de secagem (Quie'yy et. al., 2010; Peng et al., 2013), processamento mecânico (Quie'yy et al., 2010), branqueamento (Camarero Espinosa et al., 2013) e tratamentos químicos (Kabir et. al., 2013). Entretanto ainda é um desafio que precisa de uma investigação aprofundada.

Nesse estudo, a nanocelulose na forma de nanofibrilas foram produzidas com diferentes porcentagens de enzimas em um pré-tratamento e uma

desintegração mecânica. A diversidade de porcentagens no pré-tratamento foi utilizada objetivando assim a verificação da diferença da utilização do tratamento combinado na estabilidade térmica das nanoceluloses produzidas

2. METODOLOGIA

As amostras utilizadas foram de polpa *kraft* branqueada de eucalpto fornecidas pela empresa CMPC -Celulose Riograndense, situada na cidade de Guaíba _RS (Brasil). As enzimas comerciais denominada Cellic Ctec2 foram cedidas pela empresa Novozymes.

A metodologia seguiu conforme descrito por Ribes (2017), as concentrações de enzimas utilizadas foram de 0.01%, 0.02%, 0.05% e 0.1%, todas em tempo de 1 hora, porém a concentração de 0.01% foi realizada em diferentes tempos, sendo esses de 1 hora e 2 horas.

Para auxiliar na análise de residência e expansão térmica, utilizou-se a análise termogravimétrica (TGA) com o objetivo de avaliar a interação (física ou química) no gel das nanofibrilas de celulose vegetal.

Para a obtenção da curva termogravimétrica (TGA, DTA) e a derivada (DTG) utilizou-se um sistema de análise térmica TGA-60 (Shimazu, Japão).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os efeitos do pré-tratamento enzimático sobre a estabilidade térmica das nanoceluloses foram investigados utilizando a caracterização termogravimétrica através do TGA com a comparação de nanofibrila produzidas sem pré-tratamento, essas amostrass estão apresentadas na figura 1.

Pode-se observar que a testemunha é mais estável termicamente do que as amostras com o pré-tratamento enzimático, sendo a mais estável observada é a amostra C. A estabilidade térmica da nanocelulose reflete a sua cristalinidade (Peng et al., 2013; Rubentheren et al., 2016).

Sabendo-se que para hidrolise ácida a perda de massa inicia-se em 239 °C para nanocristais (Fukuzimi et. al., 2009), observando assim que as amostras que sofrem pré-tratamento atingiram o seu ponto de início de degradação em 280 °C, pode-se dizer que as amostras aqui estudadaes são 17% mais estáveis comparadas com tratamento químico.

Na literatura é discutido que a modificação de materiais celulósicos pode gerar produtos com propriedades térmicas desejadas (Fukuzumi et. al., 2009), o que pode estar associado a variação na cristalinidade sofridas pelo material durante amodificação, bem como novos mecanismos de degradação devido as novas interações e/ou ligações formadas.

Na análise térmica diferencial (DTA) consegue-se observar que para a amostra com maior tempo de hidrolise e menor porcentagem de enzimas, ocorre absorção de calor bem evidente no pico de 320 °C, tornando assim essa fase em um processo endotérmico, percorrido por processos de alta cristalinização, devido aos processos exotérmicos. Pode-se verificar que o processo com pré-tratamento aumentou a cristalinidade das nanofibrilas de celulose, devido aos picos exotérmicos observadas na análise de DTA.

Independente de ligações de hidrogênio intermoleculares de água ligada a estrutura macromoléculas irá afetar a sua estabilidade térmica (Garcia et. al., 2016; Kin et. al., 2012). No entanto, a completa gama de temperatura de pirolise

foi encontrada de 200 °C à 380 °C nas amostras com pré-tratamento enzimático.

As flutuações de pico em relação aos pré-tratamentos são mostradas pelas curvas de DTG na Figura 2.

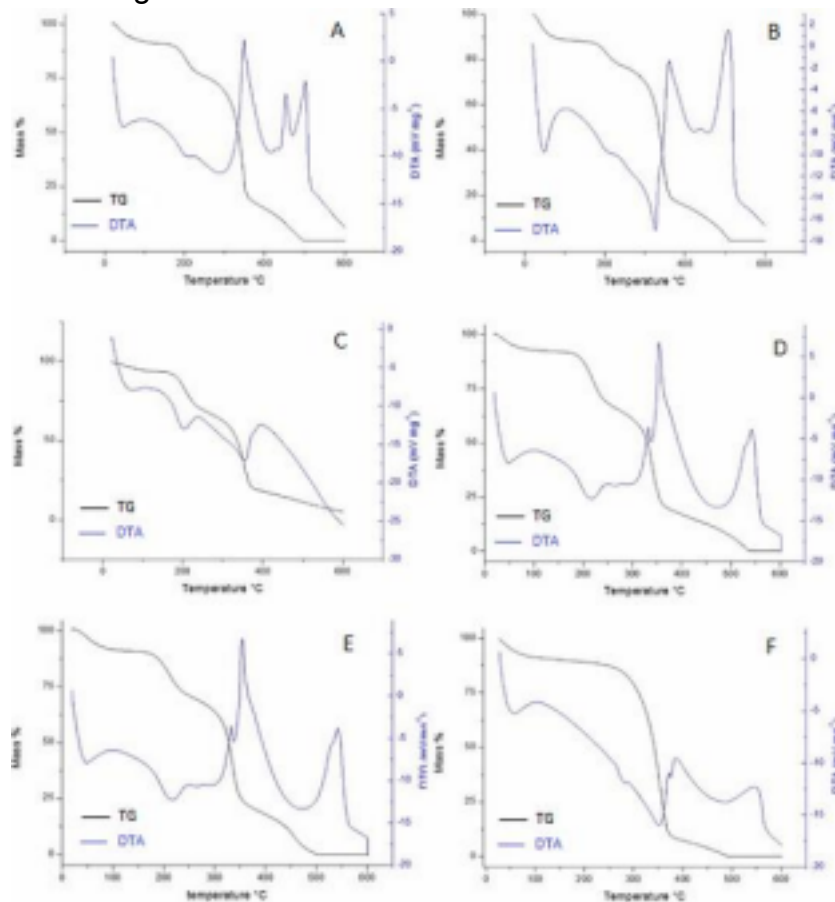


Figura 1: comparação do efeito do pré-tratamento na perda de massa e expansão térmica das nanofibrilas de celulose. Onde A (0.01% 1h), B(0.01% 2h), C (0,02% 1h), D (0,05% 1h), E (0.1% 1h) e F (0% 0h, Testemunha).

A perda completa da água livre das nanofibrilas de celulose encontra-se em 100 °C. A decomposição que se encontra no pico de 200 °C refere-se à degradação da celulose, observando que a amostra com maior porcentagem de enzimas a de 0.1% e 1h foi a que obteve maior degradação. De acordo com Akerholm et. al., (2004), afirma que a ordem finita dos cristalitos e fortes ligações de hidrogênio intermoleculares entre as cadeias de celulose dá uma estabilidade térmica. Consegue-se observar que a testemunhados obteve uma menor quantidade de resíduos, cerca de 8,60 acompanhados de contraponto a amostra de 0.05% 1h que obteve 19.965.

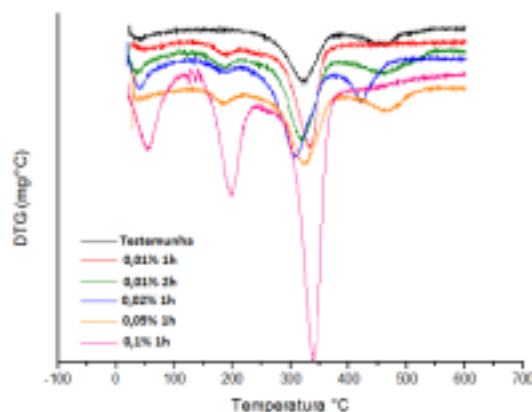


Figura 2: Curvas de derivadas da termogravimétrica para polpas Kraft e branca.

4. CONCLUSÕES

As análises mostram que a decomposição térmica das amostras em comparação com o controle se deteriorou completamente de forma diferente. Neste caso, pode-se observar que obteve uma maior cristalinidade com o pré tratamento enzimático. Com este estudo, podemos observar que a obtenção de nanofibrilas de celulose obtidas através de um tratamento mecânico junto com o pré-tratamento enzimático torna-se efetiva observando as propriedades da estrutura térmica.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Yano H.; Nakagaito A. N., (2004). The Effect Of Morphological Changes From Pulp Fiber Towards Nano-Scale Fibrillated Cellulose On The Mechanical Properties Of High-Strength Plant Fiber Based Composites. *Applied Physics A – Materials Science & Processing*. n.78, p. 547–552.

Hubbe, M.A.; Rojas, O.J.; Lucia, L.A.; Sain, M. (2008). Cellulosic Nanocomposites: A review. *Bioresources*, V. 3, N. 3, P. 929-980.

Klemm, D. et al. (2011). Nanocelluloses: A New Family Of Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie (International Ed. In English)*, V. 50, N. 24, P. 5438–66.

Nakagaito, A. N.; Fujimura, A.; Sakai, T.; Hama, Y.; Yano, H. (2009). Production Of Microfibrillated Cellulose (Mfc)-Reinforced Polylactic Acid (Pla) Nanocomposites From Sheets Obtained By A Papermaking-Like Process. *Composites Science And Technology*. V. 69. P. 1293–1297.

Quievy N, Jacquet N, Sclavons M, Deroanne C, Paquot M, Devaux J (2010). Influence of homogenization and drying on the thermal stability of microfibrillated cellulose. *Polym Degrad Stab* 95:306–314

Eichhorn, S. J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N., Capadona, J., Rowan, S., Weder, C., Thielemans, W., Roman, M., Renneckar, S., Gindl, W., Veigel, S., Keckes, J., Yano, H., Abe, K., Nogi, M., Nakagaito, A., Mangalam, A., Simonsen, J., Benight, A., Bismarck, S., Berglund, L., Peijs, T. (2010). Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of materials science*, 45(1), 1.

Fukuzumi, H.; Saito, T.; Wata, T.; Kumamoto, Y.; Isogai, A. (2009). Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-Mediated oxidation. *Biomacromolecules*, 10, 162-165.

Camarero Espinosa S, Kuhnt T, Foster EJ, Weder C (2013) Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis. *Biomacromolecules* 14:1223–1230.

Kabir MM, Wang H, Lau KT, Cardona F (2013) Effects of chemical treatments on hemp fibre

structure. *Appl Surf Sci* 276:13–23

Peng, Y., Gardner, D. J., Han, Y., Kiziltas, A., Cai, Z., & Tshabalala, M. A. (2013). Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: hermostability and crystallinity. *Cellulose*, 20(5), 2379- 2392.

Rubentheren, V., Thomas, A.W., Ching, Y.C., Praveena, N., Erfan, S., Christopher, F. (2016). Effects of heat treatment on chitosan nanocomposite film reinforced with nanocrystalline cellulose and tannic acid. *Carbohydr. Polym.* 140, 202–208.

García, Y., Ruiz-Blanco, Y. B., Marrero-Ponce, Y., & Sotomayor-Torres, C. (2016). Orthotropic Piezoelectricity in 2D Nanocellulose. *Scientific Reports*, 6.