

ANÁLISE MORFOLOGICA DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE OBTIDAS ATRAVÉS DO PROCESSO COMBINADO.

DÉBORA DUARTE RIBES¹; VANESSA DUMMER MARQUES¹; PAULA ZANATTA¹; DARCI GATTO¹; WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHAES²; RAFAEL BELTRAME¹

¹Universidade Federal de Pelotas – deboraribes@hotmail.com;
engvanessadummer@gmail.com; zanatta_paula@hotmail.com; darcigatto@yahoo.com;
beltrame.rafael@yahoo.com.br

²Embrapa florestas – WASHINGTON.MAGALHAES@embrapa.br

1. INTRODUÇÃO

Desenvolvimento de novos materiais e processos leva em conta diversos fatores como: necessidade, sustentabilidade e impactos econômicos, sobre o meio ambiente e a vida do ser humano, havendo sempre um balanço entre perdas e ganhos entre os fatores. Pesquisas recentes buscam otimizar os aspectos relacionados a produção, visando menor gasto de energia e melhorias nas propriedades de materiais. Entre estas, a obtenção de nanofibrilas de celulose vegetal em processos combinados no estudo da nanociência, vem se destacando, pois visa a diminuição de energia consumida em um processo mecânico, dispensando o uso de produtos químicos (Bajpai et. al., 2013).

Os principais componentes das fibras vegetais são: celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é formada por regiões amorfas que surgem como imperfeições nas microfibrilas, e por regiões cristalinas. Dependendo do procedimento utilizado, a nanocelulose obtida pode estar na forma de nanowhiskers e/ou nanofibrilas, onde os nanowhiskers são considerados nanocristais curvos, e nanofibrilas quando possuem um grande comprimento. Ambos com dimensões inferiores a 100 nm (Pereira, 2010).

Além das excelentes propriedades mecânicas apresentadas pela celulose nanocristalina (CNC) em relação a outras nanopartículas, a vantagem de apresentarem elevada superfície específica por massa de material as tornam altamente atrativas (Dufresne, 2002). Sua estrutura altamente ordenada pode conferir não somente alta resistência, mas mudanças significativas em propriedades importantes de materiais, tais como elétrica, óptica, magnética, ferromagnética, dielétrica e de condutividade.

Para a obtenção dessas partículas nanométricas se faz necessário diversos processos químicos ou mecânicos, iniciando pelos pré-tratamento para obtenção da celulose (desengraxamento, tratamentos alcalinos e/ou branqueamento) e finalizando com o processo de hidrólise ácida ou processo mecânico para assim ocorrer a obtenção das nanopartículas. Através desses tratamentos, verifica-se que há um aumento na resistência mecânica, reduz a absorção de água, diminui o grau de agregação, remove a lignina residual e obtém nanopartículas altamente cristalinas (Pereira, 2010).

No entanto, métodos menos agressivos ao meio ambiente para obtenção de nanopartículas de celulose são necessários, os quais visam a diminuição de produtos químicos utilizados (processo químico) e a diminuição do gasto energético (processo mecânico), formando assim um processo combinado, onde se faz um pré-tratamento enzimático combinado com processo mecânico.

Neste sentido e com base no conhecimento previamente introduzido sobre os processos de produção de nanocelulose vegetal, o presente estudo tem como objetivo avaliar a morfologia das nanofibrilas de celulose obtidas pelo processo combinado.

2. METODOLOGIA

2.1 Matéria-prima

As amostras de partida utilizadas para o estudo foram de polpa *kraft* branqueada de eucalipto fornecidas pela empresa CMPC – Celulose Riograndense, situada na cidade Guaíba – RS (Brasil).

As enzimas comerciais denominadas Cellic CTec2 foram cedidas pela empresa Novozymes. Esta possui atividade sobre papel de filtro nº1 (Ufp) de 583 mL⁻¹ de extrato, sendo utilizada como referência para a atividade global das enzimas celulolíticas que agem sinergicamente na hidrólise de celulose (Ghose, 1987).

2.2 Produção de NFC

A produção de nanofibrilas foram realizadas em diferentes processos, sendo um somente através de processo mecânico onde foram realizadas as produções das testemunhas e um processo combinado, que consiste em uma soma de um processo de hidrólise enzimática com mecânico.

Para o processo de hidrólise as polpas foram desmembradas em água destilada com uma concentração de 3% de sólidos, após foi acrescentado um percentual de 0,01% de enzima Cellic CTec2 durante duas horas em temperatura ambiente (24 °C). Após iniciou-se o processo mecânico, onde foi utilizado um Microprocessador Super MASSCOLLOIDER MASUKO SANGYO em 1.500 rpm, a polpa foi alimentada continuamente para o moinho coloidal, onde o mesmo é constituído de dois discos de moagem de pedra colocados no topo um do outro. Este foi operado na moagem de contato com o intervalo dos dois discos ajustados. A presença da polpa entre os discos assegura que não exista nenhum contato direto entre os discos. No momento que as amostras de fibrilas ficam com um aspecto de gel viscoso, onde não consegue-se observar mais fibras no gel o processo é interrompido. Para a atividade enzimática ser interrompida, o gel foi aquecido a uma temperatura de 85°C, e posteriormente armazenado em resfriamento de 5°C.

2.3 Caracterização Morfológica de nanofibrilas de celulose

A morfologia das nanofibrilas foram analisadas através de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Para a obtenção das amostras, o gel foi diluída em álcool etílico, centrifugada em um período de 30 min., onde o sobrenadante foi descartado. Esse processo foi repetido por quatro vezes, e posteriormente o resultado foi colocado em banho de ultra-som por 40 min. para ocorrer a dispersão das partículas. Após o gel centrifugado foi depositado duas vezes sobre um suporte ultrafino (“grid”) de cobre e deixado secar a temperatura ambiente. A MET investiga a estrutura interna e proporciona informações sobre detalhes microestruturais. As análises foram realizadas em um equipamento de Microscópio Eletrônica de Transmissão 120Kev, Jeol, JEM-1400. Suas dimensões foram realizadas com o auxílio do programa ImagJ, onde foi calculado os seus diâmetro, já o comprimento não pode ser calculado, devido a sua dimensão elevada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme pode ser observado na Tabela 1 o processo combinado produziu pasta de nanofibrilas de celulose, sendo que o mesmo obteve diferenças significativas nas dimensões dos diâmetros quando comparado com a sua testemunha.

Através do processo utilizado conseguiu-se observar a produção de nanofibrilas, sendo assim classificadas por alguns autores conforme suas dimensões, onde os mesmos indicam que para se classificar um material como nano, basta ter uma das dimensões menores que 100 nm. (Pacheco-Togal, Jalali, 2011).

Tabela 3.2. Média e análise estatística dos diâmetros das nanofibrilas

		Amostra	Diâmetro nm
P. Branca		PB1	27,8 a
		PB2	30,4 a
		PB5	34,7 a
		PB3	36,4 a
		PB4	41,6 a
		PBT	99,5 b
		Valor –F	0,79
		Valor – P	0,5778

Onde: PBT: polpa branca testemunha; PB: polpa branca, obtidas em 5 repetições; médias na coluna seguidas por letras iguais não apresentam diferença estatisticamente significativa, de acordo com o teste LSD de Fisher.

As amostras que obtiveram menor diâmetro foram as obtidas com o processo combinado. Por tanto, observa-se na Figura 1 as amostras que obtiveram menores diâmetros comparadas com sua testemunha em três resoluções diferentes obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

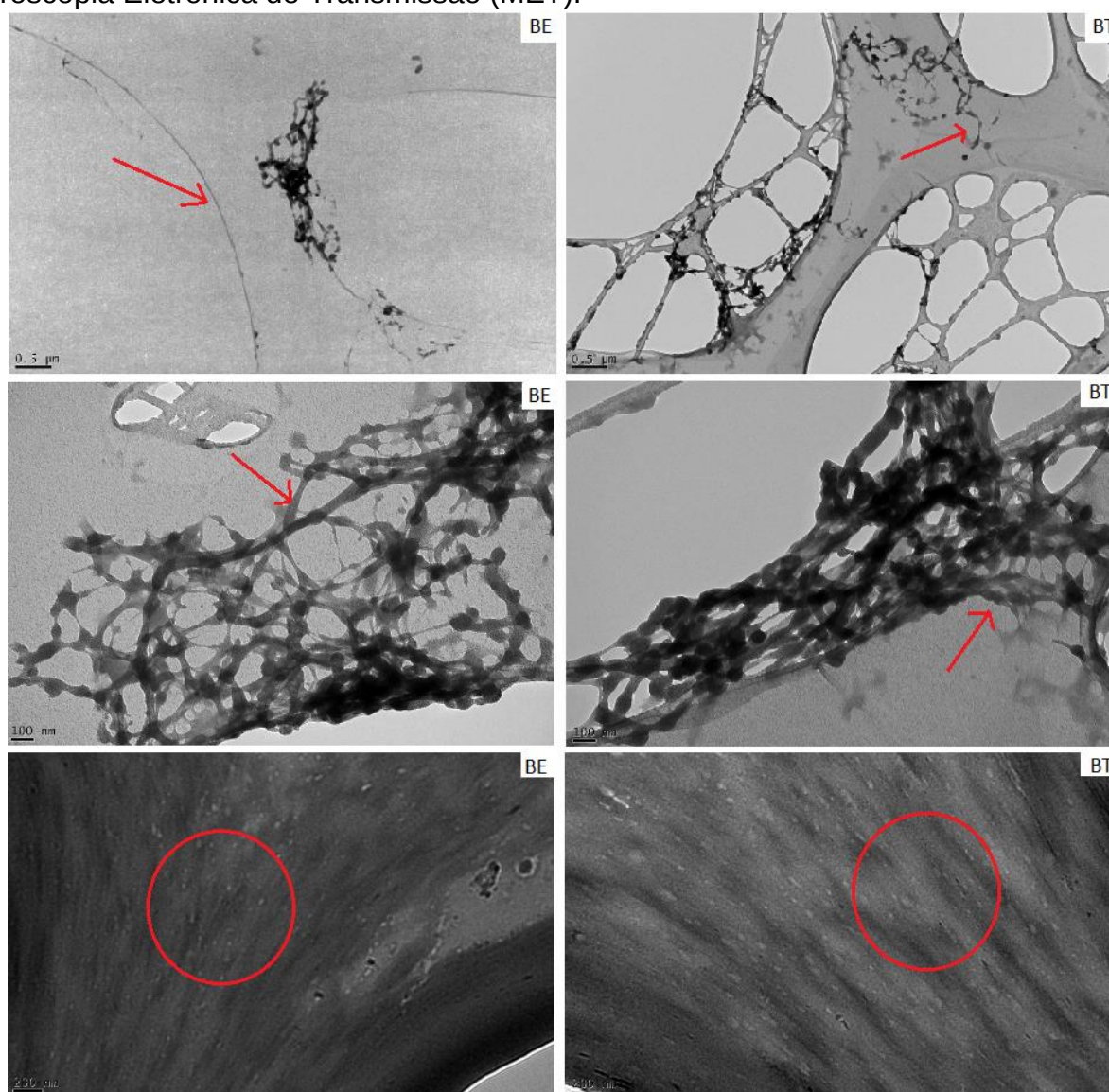


Figura 1. Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras BT e BE.

Onde: BT significa pasta branca de testemunha (processo mecânico) e BE pasta branca do processo combinado.

Pode-se observar que para ambas as pastas BT e BE, verifica-se que as dimensões do diâmetro foram menores que 100 nm, classificando-as assim como nanométricas (Pacheco-Togal, Jalali, 2011, Stelte e Sanadi, 2009; Qua e Hornsby, 2011). As dimensões de comprimento não puderam ser estudadas devido à grande aglomeração e ao grande comprimento verificado.

O processo de desfibrilação combinado resultou em uma diminuição da parede celular das fibras, produzindo nanofibrilas, como é possível perceber na Figuras 1.

Pode-se observar nas imagens com resolução de 200 nm as nanofibrilas altamente ordenadas, sendo assim caracterizando-as como altamente cristalinas.

Trepanier (1998) relata que o a largura, comprimento e forma da fibra se altera durante a polpação e branqueamento, onde estas alterações podem afetar o desempenho do produto (Braaten e Moteberg, 2004).

Com as dimensões de diâmetro das amostras estabelecidos, consegue verificar a eficácia do processo combinado. Onde segundo Foelkel (2009) relata que as larguras de polpas branqueadas são encontradas com dimensões de 13~17 μm .

4. CONCLUSÕES

Conclui-se que através do processo combinado obteve-se uma diminuição nas espessuras das nanofibrilas, classificando-se assim como um processo eficaz na produção de nanofibrilas de celulose

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bajpai, S. K. et al. Cellulose Nano Whiskers (CNWs) Loaded-Poly (sodium acrylate) Hydrogels. Part-I. Effect of Low Concentration of CNWs on Water Uptake. **Journal of Macromolecular Science**, Part A, v. 50, n; 5, p. 466-477. 2013.

BRAATEN, K. R.; MOLTEBERG, D. A mathematical method for determining fiber wall thickness and fiber width. **Tappi Journal**, v.3, n.2, p.9-12, 2004.

DUFRESNE, A. Polysaccharide nano crystal reinforced nanocomposites. **Canadian Journal of Chemistry**. v. 86, p. 484–494, 2002.

FOELKEL, C. Propriedades papeleras das árvores, madeiras e fibras celulósicas dos eucaliptos. In: **Eucalyptus Online Book**, cap.14, 2009. 110p.

Pacheco-Torgal F., Jalali S. (2011). Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. **Construction and Building Materials**. 25:582-590.

PEREIRA, J.C.D.; STURION, J.A.; HIGA, A.R.; HIGA, R.C.V.; SHIMIZU, J.Y. Características da madeira de algumas espécies de eucaliptos plantadas no Brasil. **Documentos da Embrapa Florestas**, Colombo, n. 38, 2010.

Qua E. H., Hornsby P. R., Sharma H. S. S., Lyons G. (2011). Preparation and characterisation of cellulose nanofibres. **Journal of Materials Science**. 46:6029-6045.

Stelte, W. e Sanadi, A. R. Preparation and Characterization of Celulose Nanofibers from Twow Commercial Hardwood and Softwood Pulps. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 24, p. 11211-11219, doi: 10.1021/ie9011672, 2009.