



Caracterização por parâmetros de superfície de nanofibrilas de celulose pré-tratadas enzimaticamente

Allan de Amorim dos Santos ¹; Livia Ribeiro Costa ¹; Lays Camila Campos ²; Fernanda Senna Pererira ³; Gustavo Henrique Denzin Tonoli ¹

¹ Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira / Universidade Federal de Lavras;

² Programa de Pós Graduação em Engenharia de Biomateriais / Universidade Federal de Lavras;

³ Departamento de Ciências Florestais / Universidade Federal de Lavras.

Resumo: O pré-tratamento enzimático auxilia na diminuição do consumo energético para obtenção mecânica de nanofibrilas de celulose. Sua caracterização se torna importante indicador de qualidade. Com isso, objetiva-se avaliar o efeito de pré-tratamento enzimático pela caracterização de energia de superfície e índice de retenção de água. Foram realizados pré-tratamentos com duas enzimas endoglucanase, A e B, e sem enzima em polpas comerciais de *Eucalyptus* e *Pinus*. Foram construídos filmes nanoestruturados para avaliação da energia de superfície pelo método de gota séssil, utilizando água, etilenoglicérol e diodometano. O índice de retenção de água (IRA) foi realizado para avaliar a eficiência de fibrilação. Foi possível observar que o pré-tratamento não alterou a energia de superfície das nanofibrilas de *Eucalyptus*. A IRA de polpas pré-tratadas com enzima B teve maior valor, indicando maior fibrilação. A caracterização de superfície pode ser considerada como eficiente na classificação de nanofibrilas.

Palavras-chave: Nanocelulose, Índice de retenção de água, Energia de superfície.

Characterization by surface parameters of enzymatically pretreated cellulose nanofibrils

Abstract: The enzymatic pretreatment assists in the reduction of energy consumption during mechanical production of cellulose nanofibrils. Its characterization becomes an important indicator of quality. The objective of this study was to evaluate the effect of enzymatic pretreatment through the characterization of surface energy and water retention value. It was performed pretreatments with two endoglucanase enzymes, A and B, and without enzyme (ST) in commercial pulps of *Eucalyptus* and *Pinus*. Nanostructured films were used to evaluate surface energy by the sessile droplet method, using water, ethylene glycerol and diodomethane. The water retention value (WRV) was performed to evaluate the efficiency of fibrillation. It was observed that the pretreatment did not change the surface energy of *Eucalyptus* nanofibrils. The WRV of pretreated pulps with enzyme B presented higher values, indicating a higher fibrillation. Surface characterization can be considered as efficient in the classification of nanofibrils.

Keywords: Nanocellulose, Water retention index, Surface energy.

1. INTRODUÇÃO

Estudos envolvendo nanofibrilas de celulose vêm crescendo no meio científico-acadêmico. Esse material possui um diferencial que o destaca de outros. As nanofibrilas de celulose possuem características de biodegradabilidade, elevada superfície específica, baixa densidade, alto módulo de resistência, extraídas de fonte renovável, podendo ainda substituir materiais provenientes de fonte não renovável, como o petróleo (Bledzki & Gassan, 1999).

Por serem obtidas de diferentes materiais lignocelulósicos e a partir de distintos métodos, as nanofibrilas de celulose possuem características individuais. As principais matérias prima para extração de nanofibrilas são polpas comerciais de celulose, por possuírem tecnologia bem estabelecida no mercado. Os métodos de extração se dividem em mecânico (Wang et al., 2012), biológico (Siró & Plackett, 2010) ou químico (Saito & Isogai, 2006), ou ainda pela união desses métodos, para melhoria do processo de extração (Bauli et al., 2019).

Como material biológico e variável químico e morfologicamente, a caracterização de nanofibrilas se torna importante indicador de qualidade (Jia et al., 2017). Esta caracterização é frequentemente realizada por microscopias eletrônicas; tais análises possuem inúmeras vantagens, porém, são demoradas. Com isso, métodos mais simples são necessários, como a energia de superfície e o índice de retenção de água.

O estudo de energia de superfície pelo método de gota séssil envolve a medição de ângulos de contato entre diversos líquidos e a superfície do sólido. A energia de uma superfície é a soma das contribuições de diferentes forças intermoleculares, tais como dispersão, ligação polar e hidrogênio, que um líquido possui capaz de umectar um sólido (Zisman, 1963). A dispersão e os dados dos componentes polares, juntamente com a tensão superficial sólida total, são úteis para explicar ou prever a interação que sólidos têm com produtos químicos, umectação, revestimentos, e outros. Da mesma forma, o valor de índice de retenção de água (IRA) mede a capacidade de uma amostra de fibra reter água e tem sido amplamente utilizado na indústria de papel e celulose para caracterizar a extensão da fibrilação de fibras. O IRA de uma amostra aumenta com o fibrilamento por causa do aumento da superfície específica que interage com a água (Kerekes, 2005).

Com isso, este trabalho tem o objetivo de avaliar o pré-tratamento enzimático através da caracterização das nanofibrilas de celulose quanto à absorção de água pela superfície das nanofibrilas, energia de superfície de filmes nanoestruturados, e o índice de retenção de água. Assim, pode-se direcionar a aplicação mais adequada para as nanofibrilas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Pré-tratamento enzimático e extração mecânica de nanofibrilas de celulose

Fibras de *Eucalyptus* sp. (FCB) e traqueídes de *Pinus* sp. (FLB) foram submetidos a pré-tratamento enzimático (enzima A e enzima B) a fim de facilitar a extração de nanofibrilas de celulose. As enzimas são classificadas como celulase com atividade de endoglucanase. O pré-tratamento foi conduzido com suspensão a 3% m/v a um pH 7,0 (para enzima A) e pH 6,0 (para enzima B), a 50°C por 120 min a 750 rpm. Um tratamento adicional para cada polpa foi realizado com mesmo procedimento, porém sem a adição de enzima, como controle (ST).

Após realização de pré-tratamento, as suspensões seguiram recomendações de Bufalino et al. (2014) para obtenção mecânica de nanofibrilas de celulose. A obtenção foi realizada no moinho Super Masscolloider Masuko Sangyo MKCA6-2 com suspensão a 2% m/v. A suspensão com fibras e traqueídes individualizadas de cada tratamento (FCB-ST, FCB-A, FCB-B, FLB-ST, FLB-A, FLB-B) foi passada 5 vezes (ciclos) através do moinho. As nanofibrilas foram mantidas sob refrigeração para evitar a degradação por microrganismos.

2.2 Energia de superfície e ângulo de contato com a água

A propriedade de energia de superfície (mN/m) seguiu o procedimento de Kwok & Neumann (1999) pelo método de gota séssil. A avaliação foi realizada no analisador de forma de gota Kruss - DSA25 (Hamburgo, Alemanha), onde gotas de água, etilenoglicerol e diiodometano, com tensão superficial conhecida, foram depositadas sobre a superfície dos filmes de nanofibrilas de celulose. Através da imagem da gota sobre a amostra foi possível determinar o ângulo de contato médio formado para cada reagente, com análise da contribuição polar e dispersiva da energia de superfície.

O ângulo de contato seguiu a norma ASTM D7334-08 (ASTM, 2013) com mensuração de ângulo pelo software *Advance*. Foram avaliadas 20 medições de ângulo por gota (10 medições/seg) utilizando o método *Owens-Wendt-Kaelble* em triplicata.

2.3 Índice de retenção de água

O índice de retenção de água (IRA) mede a quantidade de água retida pelas nanofibrilas quando submetida a um processo de centrifugação. Essa variável avalia a drenabilidade das nanofibrilas de celulose. O IRA foi determinado com nanofibrilas a um teor próximo a 12%, seguindo procedimento descrito na norma TAPPI UM 256 (TAPPI, 2015). A suspensão foi filtrada por uma força centrífuga de 1000 G durante 15 min. As amostras foram pesadas ainda úmidas, secas em estufa a 105°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) por 24 h e a massa medida novamente. O IRA foi determinado de acordo com a Equação 1:

$$\text{IRA} = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100 \quad (1)$$

Em que M0 e M1 são as massas de nanofibrilas centrifugadas antes e depois de secagem em estufa, respectivamente.

3. RESULTADOS

Os resultados de ângulo de contato e energia de superfície se encontram na Figura 1, enquanto que o resultado de índice de retenção de água se encontra na Tabela 1.

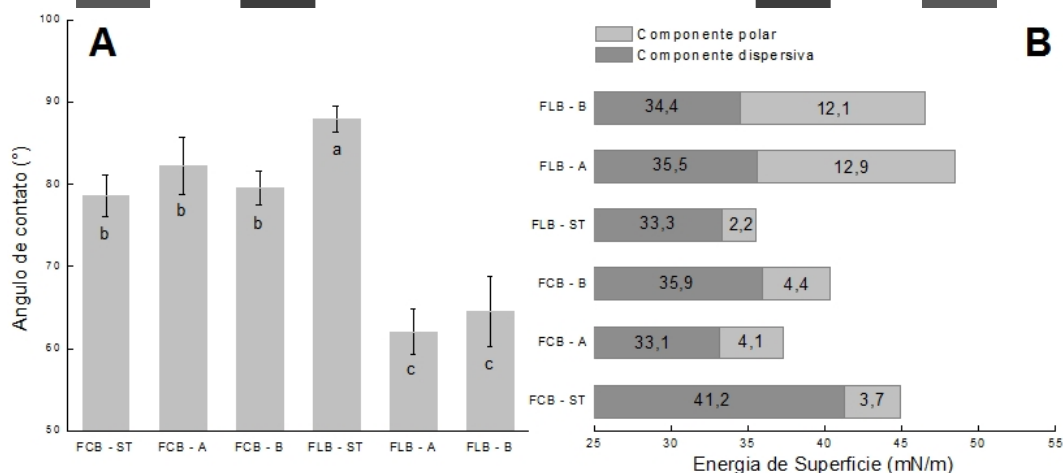


Figura 1 – Ângulo de contato com a água (A) e Energia de superfície (B) de nanofibrilas pré-tratadas. Médias nas barras seguidas de *mesma letra não diferem* estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Tabela 1 - Índice de retenção de água de nanofibrilas pré-tratadas.

Índice de retenção de água, %			
FCB-ST	4,2 $\pm$ 0,2 ^d	FLB-ST	4,6 $\pm$ 0,6 ^d
FCB-A	5,6 $\pm$ 0,4 ^c	FLB-A	4,0 $\pm$ 0,1 ^d

Médias seguidas de *mesma letra não diferem* estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

4. DISCUSSÃO

O ângulo de contato dos filmes de nanofibrilas foi medido para estudar como as enzimas utilizadas como pré-tratamento poderiam afetar as características de energia da superfície dos filmes. Na Figura 1A é possível observar que não houve diferença estatística entre as amostras de fibras de *Eucalyptus* sp. (FCB-ST, FCB-A e FCB-B), no entanto, houve diferença estatística entre as amostras de traqueídes de *Pinus* sp. (FLB). A amostra FLB-ST apresentou o maior ângulo de contato em relação a todas as amostras estudadas e a amostra FLB-A demonstrou o menor ângulo, que foi estatisticamente igual a FLB-B.

Os pré-tratamentos enzimáticos foram mais eficientes para amostra de *Pinus* sp. (FLB-A e FLB-B), isso é refletido no menor ângulo de contato. Amostras melhor desfibriladas tendem a ter menor rugosidade superficial (Herrera et al., 2018). Superfícies mais lisas apresentam menor ângulo de contato quando comparados a superfícies rugosas.

A energia livre de superfície é um parâmetro característico que influencia nos processos interfaciais, como absorção, umedecimento e aderência (Rojo et al., 2015). Os resultados de energia de superfície (Figura 1-B) corroboram com os resultados de ângulo de contato (Figura 1-A). As amostras FLB-A e FLB-B têm maior energia de superfície e maior componente polar. Na Figura 1-B também é possível observar a contribuição da componente dispersiva e polar. Segundo Rojo et al. (2015), a componente dispersa em materiais celulósicos depende principalmente da presença e concentração de grupos hidroxilo livres na superfície e a componente polar refere as interações de indução, dipolo e ligação de hidrogênio.

Gu et al. (2018) afirmaram que o índice de retenção de água é uma medida confiável para caracterizar o grau de desfibrilação de nanofibrilas, pois mede a capacidade da amostra em reter água. Na Tabela 1 é possível observar que as amostras tratadas com a enzima B (FCB-B e FLB-B) possuem os maiores valores de índice de retenção de água, portanto são as amostras com maior grau de desfibrilação.

5. CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que as nanofibrilas de FCB apresentaram maior recalcitrância ao pré-tratamento químico quando comparado a nanofibrilas de FLB. Tanto a enzima A quanto a

enzima B promoveram nanofibrilas com menor ângulo de contato com a água, indicando maior componente polar na superfície de contato. A enzima B promoveu maior fibrilação de ambas as polpas, uma vez que o IRA foi maior para essas nanofibrilas.

6. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Os autores agradecem também a Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de Minas Gerais (FAPEMIG), o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Universidade Federal de Lavras (UFLA).

7. REFERÊNCIAS

ASTM D7334-08. Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

Bauli, CR; Rocha, DB; Oliveira, SA; Rosa, DS. Cellulose nanostructures from wood waste with low input consumption. *Journal of Cleaner Production*, v. 211, p. 408-416, 2019.

Bledzki, A K; Gassan, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in polymer Science*, v. 24, n. 2, p. 221-274, 1999.

Bufalino, L; Mendes, LM; Tonoli, GHD; Rodrigues, A; Fonseca, A; Cunha, PI; Marconcini, JM. New products made with lignocellulosic nanofibers from Brazilian amazon forest. Em: IOP CONFERENCE SERIES: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, Anais... v. 64, p. 1–5, 2014.

Gu, F; Wang, W; Cai, Z; Xue, F; Jin, Y; Zhy, JY. Water retention value for characterizing fibrillation degree of cellulosic fibers at micro and nanometer scales. *Cellulose*, v. 25, p. 2861-2871, 2018.

Herrera, M; Thitiwutthisakul, K; Yang, X; Rujitanaroj, P; Rojas, R; Berglund, L. Preparation and evaluation of high-lignin content cellulose nanofibrils from *Eucalyptus* pulp. *Cellulose*, v. 25, p. 3121-3133, 2018.

Jia, C; Chen, L; Shao, Z; Agarwal, UP; Hu, L; Zhu, JY. Using a fully recyclable dicarboxylic acid for producing dispersible and thermally stable cellulose nanomaterials from different cellulosic sources. *Cellulose*, v. 24, n. 6, p. 1–16, 2017.

Kerekes, RJ. Characterizing refining action in PFI mills. *TAPPI Journal*, v. 4, p. 9–14, 2005.

Kwok, DY; Neumann, AW. Surface Characterization Methods: Principles, Techniques and Applications, ed. by A.J. Milling. Marcel Dekker, New York, p. 37, 1999.

Rojo, E; Peresin, MS; Sampson, WW; Hoeger, IC; Vartianen, J; Lainea, J; Rojas, O J. Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films. *Green Chemistry*, v. 17, p. 1853-1866, 2015.

Saito, T; Isoagai, A. Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules*, v. 289, p. 219–225, 2006.

Siró, I; Plackett, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. *Cellulose*, Bucharest, v. 17, n. 3, p. 459–494, 2010.

TAPPI. (2015). TAPPI useful method UM256. “Water retention value (WRV)”, TAPPI useful methods, TAPPI Press, Atlanta, USA.

Wang, QQ; Zhu, JY.; Gleisner, R; Kuster, TA; Baxa, U; McNeil, SE. Morphological development of cellulose fibrils of a bleached Eucalyptus pulp by mechanical fibrillation. *Cellulose*, v. 19, n. 5, p. 1631-1643, 2012.

Zisman, WA. Influence of constitution on adhesion, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 55, p. 18-38, 1963.