



Avaliação das condições de hidrólise ácida na obtenção de nanocristais de celulose

Luana Müller de Souza¹; Renato Queiroz ²; Rafaela Stange ¹; Máisa Beatriz Koch Matos¹; Polliana D'Angelo Rios¹; Alessandro de Oliveira Rios²

¹Laboratório de Tecnologia da Madeira / Universidade do Estado de Santa Catarina; ² Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos / Universidade Federal do Rio Grande do Sul;
e-mail do autor correspondente: luana.mullers@hotmail.com

Resumo: A nanotecnologia desenvolve e utiliza materiais com novas propriedades e funções, podendo ser aplicada em matrizes, como por exemplo, para aumentar o reforço estrutural. O objetivo do presente estudo foi avaliar as condições da hidrólise ácida na obtenção de nanocristais de celulose. A partir da celulose branqueada foram obtidos nanocristais de celulose por meio de três tempos e temperaturas de reação, utilizando ácido em concentração de 50%. Para eliminar o ácido, as amostras foram centrifugadas até atingir pH 7,0, posteriormente, a solução obtida foi submetida à homogeneização em Ultra Turrax, e para diminuir o tamanho das partículas utilizou-se um disruptor de células Ultra-Sônico. Após análise de determinação do tamanho da partícula, os diâmetros médios das partículas variaram entre 203,4 nm, a 66,4 nm, e resultou em rendimentos variando entre 57,57%, a 30,14%. Após os testes estatísticos, o tratamento submetido às condições intermediárias (30 minutos à 40°C) apresentou os melhores resultados, tendo como diâmetro médio das partículas 75,7 nm e rendimento de 52,31%. Utilizou-se o software Statistica para determinar o melhor tratamento.

Palavras-chave: Fibras; Nanocelulose; Hidrólise Ácida.

Evaluation of the acid hydrolysis conditions in the production of cellulose nanocrystals

Abstract: Nanotechnology and use materials with new properties and functions, which uses in matrices, for example, to increase structural support. The objective of this study was to evaluate the hydrolysis conditions in fossils of cellulose nanocrystals. From the bleached cellulose were reached cellulose nanocrystals by means of three times and temperatures of 50%. To remove the acid, as the samples were centrifuged to pH 7.0, they were subjected to homogenization in Ultra Turrax, and to decrease the particle size using an Ultra-Sonic cell desmaquilante. After analysis of particle size, the mean diameters of the variables ranged from 203.4 nm, to 66.4 nm, and emissions ranging from



57.57%, to 30.14%. After the statistical tests, the movement was submitted to the intermediate species (30 minutes at 40 ° C) and had a yield of 52.31%. The determination of the best treatment was through the software Statistica.

Keywords: Fibers; Nanocellulose; Acid Hydrolysis.

1. INTRODUÇÃO

A celulose é o biopolímero mais abundante e renovável oriundo da natureza. Devido ao seu baixo custo e propriedades químicas e físicas interessantes, pode ser utilizada em seu estado natural e como matéria prima na produção de papel, alimentos, indústria farmacêutica e óptica na forma de aditivos (DE SOUZA & BORSALI, 2004)

A busca por tecnologias que objetivam a utilização de matérias primas renováveis, de baixo impacto ambiental, biodegradável e que contemple propriedades diferenciadas, tem incentivado o aumento de pesquisas com celulose na área de nanotecnologia para desenvolvimento de celulose em escala nanométrica.

Dessa forma, a nanocelulose tem ampliado seu espaço nas indústrias devido suas propriedades ópticas e resistências mecânicas que aumentam a qualidade e eficiência dos materiais (NUNES, 2014).

A importância da utilização de nanocelulose refere-se às zonas cristalinas deste composto, as quais podem promover elevada dureza e resistência de diversos materiais. Para a obtenção de tal propriedade, deve-se desestruturar as fibras de celulose pelas zonas amorfas até a obtenção de nanocristais com elevada cristalinidade (Alila et al., 2013).

Sendo assim os nanocristais de celulose, devido a sua alta resistência mecânica, apresentam potencial de aplicação e incorporação em matrizes como material de reforço, com a finalidade de aumentar a rigidez desses materiais (NUNES, 2014).

Diante do exposto, o objetivo do trabalho foi avaliar o efeito dos diferentes tempos e temperaturas de reação de hidrólise ácida na obtenção de nanocristais de celulose.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Seleção do material

O material utilizado para obtenção dos nanocristais foi celulose de mercado branqueada, de *Eucalyptus* spp com número Kappa variando de 16 a 21.

2.2 Obtenção dos nanocristais de celulose (NCC's) - Via hidrólise ácida



Para a obtenção dos nanocristais realizou-se o processo de hidrólise ácida em diferentes condições de tempo e temperatura, sendo que a concentração do ácido sulfúrico foi fixada em 50%, conforme a metodologia adaptada de Merlini (2016). Para tanto, utilizou-se um grama de celulose branqueada para 25 ml de ácido sulfúrico, sob aquecimento em chapa térmica e agitação magnética. A mistura foi hidrolisada em diferentes temperaturas (35°C, 40°C e 45°C) e tempos de reação (25, 30 e 35 minutos), conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1: Combinação das variáveis: temperatura e tempo de hidrólise ácida para obtenção de nanocristais a partir celulose de branqueada de *Eucalyptus* spp.

Tratamento	Repetição	Variável	
		Tempo (min)	Temperatura (°C)
1	1	25	35
	2		
	3		
2	1	30	40
	2		
	3		
3	1	35	45
	2		
	3		

Fonte: elaborado pelo autor.

Em seguida ao processo da hidrólise ácida, interrompeu-se a reação em um banho de gelo e adicionou-se água destilada na mesma proporção que a quantidade inicial de ácido sulfúrico. A solução foi centrifugada durante 30 minutos a 8000 rpm, sendo o sobrenadante descartado e o processo de lavagem e centrifugação repetido por seis vezes ou até atingir pH neutro da solução.

Após as lavagens e centrifugações, a parte sólida foi resuspendida com o auxílio de 10 ml de água destilada e transferido para um tubo *falcon*. A amostra foi levada para homogeneização em Ultra Turrax T25, (IKA®) durante 10 minutos. Para redução do tamanho das partículas, o material foi submetido ao Desruptor de células Ultra-Sônico (UNIQUE®). Para cada 5 ml de amostra foi utilizado dois ciclos de sonicação por dois minutos cada.

2.3 Determinação do diâmetro das partículas de nanocristais

O diâmetro das partículas foi mensurado por meio do espalhamento de luz através do

equipamento Microtac (NANOTRAC™ 150) e os resultados interpretados por meio do software Microtac FLEX 10.6.2.

2.4 Determinação do rendimento dos nanocristais

Para tanto, pesou a massa inicial de celulose branqueada utilizada no processo e a massa dos nanocristais secos em estufa com circulação de ar (105°C por 24 horas). O cálculo do rendimento foi determinado através da Equação 1:

Equação 1:

$$n (\%) =$$

Onde: n: rendimento dos nanocristais de celulose (%);

Mf: massa dos nanocristais de celulose secos (g);

Mi: massa de celulose branqueada (g)

2.5 Determinação do pH da suspensão dos nanocristais

O pH foi obtido por meio do medidor de pH de bancada, da marca Quimi® modelo Q-4000 A0. Inicialmente os eletrodos foram calibrados em duas soluções, sendo que uma neutra de pH igual a 7, e outra com pH igual a 4, para melhorar a mensuração de amostras ácidas. Após a calibração mediu-se o pH das amostras.

2.6 Análise estatística

Foi realizado um delineamento inteiramente casualizado para cada variável. As amostras foram submetidas a análise de ANOVA e teste Tukey com o auxílio do software estatístico STATISTICA.

3 RESULTADOS

Os valores para diâmetro médio, pH da solução e rendimento referentes à obtenção de nanocristais de celulose, estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Média e desvio padrão para diâmetro médio (nm), pH e desvio padrão e rendimento (%) e desvio padrão. Letras minúsculas para diferença entre as colunas, médias seguidas pela mesma



letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey admitindo $p \leq 0,05$.

Tratamento	Diâmetro médio (nm)	pH	PDI	Rendimento (%)
1	203,4 ± 19,1 a	1,95 ± 0,05 b	1,94 ± 0,22 a	57,57 ± 1,9 a
2	75,7 ± 6,0 b	2,32 ± 0,15 a	1,95 ± 0,15 a	52,31 ± 2,1 a
3	66,4 ± 3,1 b	1,99 ± 0,08 a	1,26 ± 0,45 b	30,14 ± 1,1 b

Fonte: elaborado pelo autor.

4 DISCUSSÃO

Os resultados para diâmetro médio dos nanocristais de celulose, apresentados na tabela 2 variaram de 203,4 a 66,4 nm. Merline (2016), avaliou três diferentes condições de hidrólise ácida na obtenção de nanocristais de celulose de *Pinus taeda* e encontrou valores médios para diâmetro variando entre 25 nm a 96 nm. Ainda conforme o autor, a pesquisa demonstra que o diâmetro e o rendimento dos nanocristais de celulose são influenciados pelas condições da hidrólise ácida como, tempo e temperatura de reação, bem como, a concentração do ácido. Henrique et al (2016) avaliaram o estudo cinético da decomposição térmica de nanocristais de celulose de caroço de manga, eucalipto e celofane, onde o diâmetro médio encontrado foi de 5,6 nm para nanocristais de celulose de eucalipto diâmetro inferior ao encontrado nesta pesquisa.

Os resultados encontrados para o pH, após a centrifugação e a homogeneização da suspensão contendo os nanocristais, variaram entre 1,95 a 2,32 e 1,99.

Os resultados encontrados para rendimento apresentaram variação de 30,14 a 57,57 valores próximos (0,73% a 44,50%) aos encontrados por Sonesso et al (2011), estudando a obtenção e caracterização de nanocristais de celulose de polpa kraft de pinus. Ainda, segundo os autores, o rendimento está atribuído a fatores como concentração de celulose cristalina e a matéria prima utilizada.

Merline (2016) relatou valores médios para rendimento variando entre 3,4% a 85,8%, os resultados para rendimento diminuem conforme o tempo e a temperatura de reação da hidrólise aumentam, uma vez que a hidrólise ácida excessiva degrada os nanocristais resultando em menores rendimentos, no presente estudo este comportamento foi observado para o tratamento em que as condições eram mais extremas, ou seja, para o tratamento três (35 min e 45°C)

5 CONCLUSÕES

- Houve diferença estatística entre os tratamentos para diâmetro de partícula, pH e rendimento dos nanocristais de celulose.
- As condições de hidrólise, como tempo, temperatura e concentração e tipo do ácido influenciam diretamente no diâmetro da partícula e rendimento.
- Condições mais severas de hidrólise ácida podem degradar a celulose e comprometer o rendimento dos nanocristais de celulose.

6 REFERÊNCIAS

ALILA, Sabine et al. Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): a comparative study. *Industrial Crops and Products*, v. 41, p. 250-259, 2013.

DE SOUZA LIMA, M. Miriam; BORSALI, Redouane. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 25, n. 7, p. 771-787, 2004.

HENRIQUE, Mariana Alves et al. Estudo cinético da decomposição térmica de nanocristais de celulose de caroço de manga, eucalipto e celofane [dissertação]. Uberlândia: Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Uberlândia, 2016.

MERLINI, Aline et al. Avaliação das condições de hidrólise ácida na obtenção de nanocristais de celulose de pinus taeda [dissertação]. Florianópolis: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, 2016.

NUNES, Tiago Filipe Gomes. Produção, caracterização e aplicação de nanofibras de celulose [dissertação]. Portugal: Universidade de Coimbra, 2014.

SONESSO, Maria Fernanda Carvalho et al. Obtenção e caracterização de nanocristais de celulose a partir de algodão cru e polpa kraft [dissertação]. Florianópolis: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, 2012.