Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
06 a 10 de Novembro de 2022 | Águas de Lindóia – SP – Brasil

INFLUÊNCIA DO TAMANHO DO CÁTION DO LÍQUIDO IÔNICO E TEMPO DE REAÇÃO NA PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE

Suellen R. Vieira[1], Cassamo U. Mussagy[2], Jorge F. B. Pereira[3], Luiggi, C. Pessôa[1], Carolina O. de Souza[4], Valéria C. Santos-Ebinuma[2], Jania B. A. da Silva[5], Denílson J. Assis[6*]

1 - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPEQ), Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador, BA, Brasil
2 - Departamento de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araraquara, SP, Brasil
3 - Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra (UC), Coimbra, Portugal
4 - Programa de Pós-Graduação em Ciências de Alimentos (PGAli) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador, BA, Brasil
5 - Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Colegiado de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB), Cruz das Almas, BA, Brasil
6 - Faculdade de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Salvador (UNIFACS), Salvador, BA, Brasil. Av. Tancredo Neves, 2131, Salvador, CEP:41820-021, BA.
denilsonengal@gmail.com

RESUMO

As nanopartículas de celulose (NCCs) possuem estruturas e propriedades únicas, podendo ser de origem renovável. A hidrólise ácida (H_2SO_4 ou HCl) é o meio convencionalmente utilizado na produção desses nanomateriais, no entanto a busca por solventes menos tóxicos tem sido alvo de novas pesquisas. Neste cenário, os líquidos iônicos (LI) aparecem como uma alternativa sustentável e de baixa toxicidade. O objetivo deste estudo foi avaliar a influência do tamanho do cátion do LI e do tempo de reação (120, 150 e 180 min) na preparação de nanopartículas de celulose (NCC), a partir da celulose microcristalina (CMC). Utilizou–se os LIs (hexanoato de 3-dimetilamino-1-propilamônio – DMAPA[Hex]; hexanoato de 3-dietilamino-propilamônio - DEAPA[Hex]; hexanoato de propilamônio - PA[Hex]). As NCCs foram caracterizadas quanto a morfologia (microscopia eletrônica de transmissão - MET), potencial zeta e análise termogravimétrica (TGA). As NCCs apresentaram formato característico (agulhas) para esse tipo de nanomaterial. As NCCs apresentaram potencial zeta entre -3,0 a - 21,1 mV. Os resultados indicam que o tamanho do cátion influenciou no comportamento térmico das NCCs, a estabilidade térmica (T_{onset}) aumentou com o tamanho do cátion do LI. No entanto observou-se uma tendência de redução na T_{onset} com o aumento do tempo de reação. Não foi observada correlação entre estrutura dos LIs e tempo de reação com o potencial zeta das NCCs. Os resultados mostraram que os LIs podem ser utilizados como um solvente alternativo para a preparação de NCCs.

Palavras-chave: *Nanopartículas, celulose microcristalina, líquido iônico.*

INTRODUÇÃO

A celulose é um biopolímero biodegradável de cadeia linear composto por monômeros de glicose[1-2]. Material estruturado e organizado naturalmente como microfibras ligadas entre si para formar fibras e apresentam superfície irregular (domínios cristalinos e amorfos)[3]. Além de ser um dos polímeros naturais mais abundantes, a celulose possui poli funcionalidade distinta, alta rigidez da cadeia e sensibilidade em relação à hidrólise e oxidação[2].
As nanopartículas de celulose (NCC) possuem estruturas únicas e renováveis, vem ganhado destaque em diversas aplicações, podendo ser obtidas por hidrólise. Nesse processo, ocorre a remoção das regiões amorfas, formando uma estrutura linear, ordenada e cristalina[4]. No entanto, a produção de NCC ocorre principalmente por hidrólise ácida, solvente que acarreta limitações devido à alta toxicidade, corrosividade e impacto ao meio ambiente[5].
Um solvente ideal para dissolver a celulose deve atender aos critérios de alta solubilidade, rápida dissolução e baixa toxicidade[6]. Para melhorar a segurança e a compatibilidade com o meio ambiente na produção de NCC, vêm sendo utilizados os líquidos iônicos (LIs) como substitutos aos ácidos[7]. Os LIs são um grupo de sais com ponto de fusão menor que 100 °C, não inflamáveis, de baixa pressão de vapor, alta estabilidade química e térmica[5,8-9]. São classificados como solventes de fontes renováveis e, possuem capacidade de dissolver uma ampla variedade de polissacarídeos, principalmente a celulose[6].
A produção de nanopartículas de celulose utilizando líquido iônico como solvente, foi investigada por autores, Abushammala et al.[4]; Gonçalves et al.[5]; Xu et al.[6] e Samsudin et al.[9] Observaram que os LIs foram capazes de dissolver as regiões amorfas da celulose, mantendo as regiões cristalinas e produziram nanopartículas com boas propriedades. Logo, o objetivo deste estudo foi produzir e caracterizar NCCs obtidas a partir da hidrólise da celulose microcristalina com três diferentes LIs (hexanoato de 3-dimetilamino-1-propilamônio – $DMAPA_{[Hex]}$; hexanoato de 3-dietilamino-propilamônio - $DEAPA_{[Hex]}$; hexanoato de propilamônio - $PA_{[Hex]}$) em três tempos de reação (120, 150 e 180 min).

MATERIAIS E MÉTODOS

Material

Os líquidos iônicos hexanoato de 3- dietilamino-propilamônio (DEAPA[Hex]) hexanoato de 3-dimetilamino-1-propilamônio (DMAPA[Hex]) e hexanoato de propilamônio (PA[Hex]), foram sintetizados e doados pelo grupo de pesquisa BioPPul (Bioproducts Production and Purification Lab) (UNESP, Araraquara-SP, Brasil). A celulose microcristalina (CMC) foram adquiridos da Synth (Mingtai, Taiwan).

Preparação das nanopartículas de celulose (NCC)

A preparação das nanopartículas de celulose (NCC) seguiu a metodologia proposta por Gonçalves et al.[5] com modificações. Dessa forma, a celulose microcristalina foi misturada na proporção de 1:9 (p:p) com os líquidos iônicos com diferentes tamanhos de cátions ($DEAPA_{[Hex]}$ > $DMAPA_{[Hex]}$ > $PA_{[Hex]}$) e submetida a agitação em placa magnética com aquecimento (IKA®, C-MAG HS7, Staufen, Alemanha), a 80 ± 2 ° C e coletadas em três tempos (120, 150 e 180 min). Em seguida, foram lavados com água destilada e centrifugados a 7.000 rpm (Eppendorf Centrifuge S702R, Alemanha) por 10 min sucessivamente para remover o líquido iônico e obter as nanopartículas (NCCs). As NCCs foram caracterizadas quanto a

morfologia (microscopia eletrônica de transmissão - MET), potencial zeta (espalhamento dinâmico de luz - DLS) e análise termogravimétrica (TGA).

Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para avaliar a morfologia das nanopartículas de celulose, foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão (FEI Tecnai G2-Spirit, República Tcheca) com tensão de aceleração de 120 kV. Uma alíquota da dispersão das nanopartículas (0,01% m/v) foi depositada em uma grade de cobre revestida com carbono/formvar (300 mesh). As amostras foram subsequentemente coradas com uma solução de acetato de uranil a 2%[10].

Determinação do Potencial Zeta

O potencial Zeta (z) da dispersão de nanopartículas foi determinado utilizando o equipamento Zetasizer (Nano ZS Series, Malvern Instruments, Malvern, Reino Unido). A análise foi determinada a temperatura de 25 °C e alíquotas da dispersão de nanopartículas na concentração de 0,3% (m/v) foram adicionadas em cubetas de 4 mL.

Análises termogravimétricas (TGA)

As análises termogravimétricas das nanopartículas de celulose liofilizadas, foram realizadas em um analisador termogravimétrico (Perk Elmer; Pyris 1 TGA, Bridgeport Avenue Shelton, CT 06484-4794 USA) sob atmosfera inerte de N2 (40 mL.min-1) a uma taxa de aquecimento de 10 C.min-1, em uma faixa de temperatura de 25 a 900°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As micrografias das nanopartículas de celulose (NCC) para os líquidos iônicos $DMAPA_{[Hex]}$, $DEAPA_{[Hex]}$, e $PA_{[Hex]}$ (Figura 1), revela estruturas agregadas e alongadas em formas de agulhas. As regiões aglomeradas são observadas na maioria das imagens de nanopartículas de celulose, comportamento atribuído a fortes interações superficiais[11].

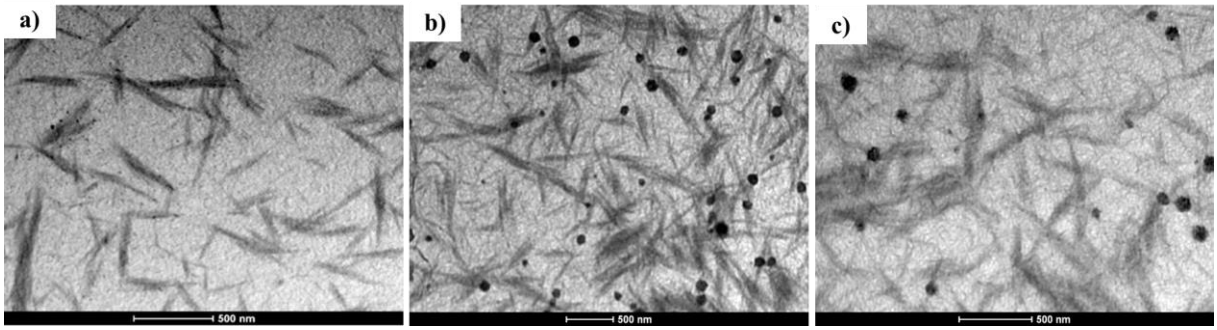

Figura 1: Microscopia eletrônica de Transmissão (MET) das Nanopartículas de celulose obtidas os líquidos iônicos $DMAPA_{[Hex]}$ (a); $DEAPA_{[Hex]}$; (b) e $PA_{[Hex]}$ (c) com o tratamento de 180 min.

A estabilidade das suspensões foi avaliada quanto ao potencial Zeta, conforme os dados apresentados na Tabela 1. Obervou-se que o LI com maior cátion ($DEAPA_{[Hex]}$) apresentou NCC com maior potencial Zeta. A medida do potencial Zeta para as NCCs produzidas variaram de -3,0 a -21,1 mV, os resultados mostram que as amostras são consideradas instáveis, de baixa repulsão eletrostática, e forte tendência à aglomeração[12], sendo assim, esse resultado condiz com a microscopia eletrônica de transmissão (Figura 1). Mao et al.[13] encontraram valores de

potencial Zeta para NCC produzidas com o líquido iônico da família Imidazol de z = -30 mV, sendo considerado estável.

Tabela 1: Potencial Zeta das nanopartículas de celulose (NCC) obtidas com os líquidos iônicos $DEAPA_{[Hex]}$ (NCCDE), $DMAPA_{[Hex]}$ (NCCDM), e $PA_{[Hex]}$ (NCCPA).

Nanopartículas de celulose	**Potencial Zeta (mV)**
NCCDE 120	-3,0
NCCDE 150	- 4,2
NCCDE 180	-4,2
NCCDM 120	-15,0
NCCDM 150	-7,5
NCCDM 180	-9,9
NCCPA 120	-21,1
NCCPA 150	-9,5
NCCPA 180	-10,5

A degradação térmica das NCCs (Figura 2), apresentaram de dois a três eventos térmicos de degradação, todas as amostras tiveram o primeiro evento atribuído a perda de umidade da amostra[6] na faixa de temperatura de 29,9-119,4 °C (6,6% de perda de massa). O segundo e principal evento de degradação ocorreu entre 225,6-462,2 °C (70,9% de perda de massa) sendo atribuído a degradação das regiões amorfas e cristalinas da celulose [14].

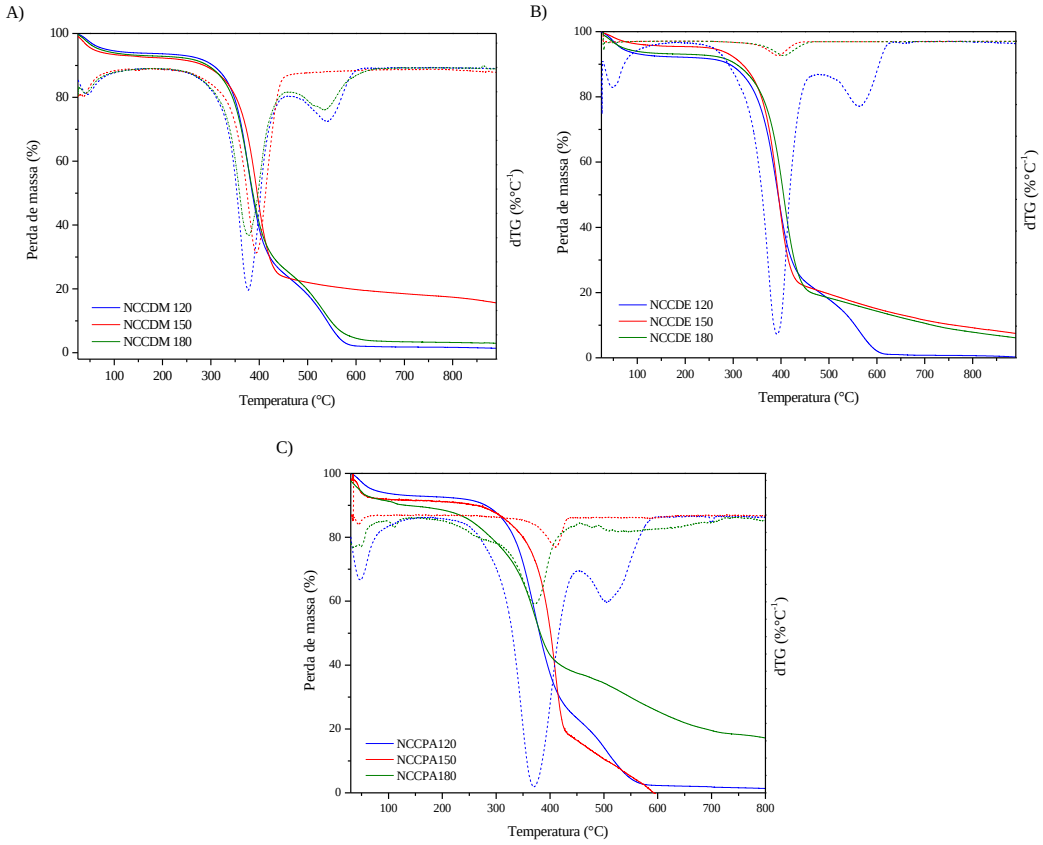

Figura 2: Curvas de TG e DTG das nanopartículas de celulose obtidas com os líquidos iônicos $DMAPA_{[Hex]}$ (NCCDM), $DEAPA_{[Hex]}$ (NCCDE), e $PA_{[Hex]}$ (NCCPA).

Todas as amostras com tratamento de 120 min (NCCDM120, NCCDE120 e NCCPA120) e a amostra NPCDM180 apresentaram um terceiro evento térmico na faixa de temperatura de

473,5-617,4 °C, atribuído a regiões cristalinas e resíduos carbonáceos[15], com um valor médio de 19,5% de perda de massa. Mao et al.[16], avaliaram a estabilidade térmica de *nanowhiskers* de celulose obtidos com hidrogenossulfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim] HSO_4) e observaram dois eventos de perda de massa ($T_{máx}$ em 285 °C e 346 °C). Teixeira et al.[17] ao avaliarem a estabilidade térmica de nanofibras de celulose, encontraram a degradação dos resíduos carbonáceos em torno de 400 °C – 530 °C.

CONCLUSÕES

Os líquidos iônicos foram eficientes para a preparação das nanoparticulas de celulose. As NCCs apresentaram formato de agulha e boa estabilidade térmica. O tamanho do cátion do LI influenciou no resultado do potencial Zeta das NCC mas, ainda as manteve instáveis com tendência a aglomeração, corroborando assim com os resultados visualizados nas micrografias. No entanto, são necessários estudos adicionais para caracterizar as nanopartículas de celulose obtidas com líquidos iônicos.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento a CAPES pelo financiamento do projeto (n° 88887.699278/2022-00), a Fabesb (n° BOL1509/2021), a Indústria Bahiapulp-Bahia e o grupo de pesquisa Bioppul pelas doações.

REFERÊNCIAS

1. KARIMIAN, A.; PARSIAN, H.; MAJIDINIA, M.; RAHIMI, M.; MIR, M.; SMADI-KAFIL, H.; YOUSEFI, B. Nanocrystalline cellulose: Preparation, physicochemical properties, and applications in drug delivery systems. International Journal of Biological Macromolecules, v. 133, p. 850-859, 2019.
2. KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.-P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. Angewandte Chemie International Edition, v. 44, n. 22, p.3358–3393, 2005.
3. SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. Polymers, v.2, p.728-765, 2010.
4. ABUSHAMMALA, H.; KROSSING, I.; LABORIE, M. P. Ionic liquid-mediated technology to produce cellulose nanocrystals directly from wood. Carbohydrate Polymers, v. 134, p. 609–616, 2015.
5. GONÇALVES, A. P.; OLIVEIRA, E.; MATTEDI, S.; JOSÉ, N. M. Separation of cellulose nanowhiskers from microcrystalline cellulose with an aqueous protic ionic liquid based on ammonium and hydrogensulphate. Separation and Purification Technology, v. 196, p. 200– 207, 2018.
6. XU, H.; BRONNER, T.; YAMAMOTO, M.; YAMANE, H. Regeneration of cellulose dissolved in ionic liquid using laser-heated melt-electrospinning. Carbohydrate Polymers, v. 201, p. 182–188, 2018.
7. ZHAO, H.; XIA, S.; MA, P. Use of ionic liquids as 'green' solvents for extractions. v. 80, n.10, p. 1089–1096, 2005.
8. ARVELA, P. M.; ANUGWOM, I.; VIRTANEN, P.; SJÖHOLM, R.; MIKKOLA, J. P. Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids — A review. Industrial Crops and Products, v. 32, n.3, p. 175–201, 2010.
9. SAMSUDIN, N. A.; LOW, F. W.; YUSOFF, Y.; SHAKERI, M.; TAN, X. Y.; LAI, C. W.; ASIM, N.; OON, C. S.; NEWAZ, K. S.; TIONG, S. K.; AMIN, N. Effect of temperature on synthesis of cellulose nanoparticles via ionic liquid hydrolysis process. Journal of Molecular Liquids, v. 308, p. 113030, 2020.

10. SILVA, J. B. A.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Cassava Starch-Based Films Plasticized with Sucrose and Inverted Sugar and Reinforced with Cellulose Nanocrystals. Journal of Food Science, v. 77, n. 6, p. 14–19, 2012.
11. ELAZZOUZI-HAFRAOUI, S.; NISHIYAMA, Y.; PUTAUX, J, L.; HEUX, L.; DUBREUIL, F.; ROCHAS, C. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. Biomacromolecules, v. 9, n. 1, p. 57-65, 2008.
12. TANG, A.; LIU, Y.; WANG, Q.; CHEN, R.; LIU, W.; FANG, Z.; WANG, L. A new photoelectric ink based on nanocellulose/CdS quantum dots for screen-printing. Carbohydrate Polymers, v. 148, p. 29–35, 2016.
13. MAO, J.; ABUSHAMMALA, H.; HETTEGGER, H.; ROSENAU, T.; LABORIE, M. P. (2017). Imidazole, a New Tunable Reagent for Producing Nanocellulose, Part I: Xylan-Coated CNCs and CNFs. Polymers, v. 9, n. 12, p. 473, 2017.
14. LOW, F. W.; SAMSUDIN, N. A.; YUSOFF, Y.; TAN, X. Y.; LAI, C. W.; AMIN, N.; TIONG, S. K. Hydrolytic Cleavage of Glycosidic Bonds for Cellulose Nanoparticles (CNPs) Production by BmimHSO4 Ionic Liquid Catalyst. Thermochimica Acta, v. 684, 178484, 2020.
15. HARON, G. A. S.; MAHMOOD, H.; NOH, H. B.; GOTO, M.; MONIRUZZAMAN, M. Cellulose nanocrystals preparation from microcrystalline cellulose using ionic liquid-DMSO binary mixture as a processing médium. Journal of Molecular Liquids, v. 346, p. 118208, 2022.
16. MAO, J.; OSORIO-MADRAZO, A.; LABORIE, M.-P. Preparation of cellulose I nanowhiskers with a mildly acidic aqueous ionic liquid: reaction efficiency and whiskers attributes. Cellulose, v. 20, n. 4, p. 1829–1840, 2013.
17. TEIXEIRA, E. M.; BONDANCIA, T. J.; TEODORO, K. B. R.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. Industrial Crops and Products, v. 33, n. 1, p. 63–66, 2011.

INFLUENCE OF IONIC LIQUID CATION SIZE AND TREATMENT TIME ON CELLULOSE NANOPARTICLES PRODUCTION

ABSTRACT

Cellulose nanoparticles (NCCs) have unique structures and properties and can be of renewable origin. Acid hydrolysis (H_2SO_4 or HCl) is the means conventionally used in the production of these nanomaterials, however the search for less toxic solvents has been the subject of new research. In this scenario, ionic liquids (LI) appear as a sustainable alternative with low toxicity. The aim of this study was to evaluate the influence of LI cation size and hydrolysis time (120, 150 and 180 min) on the preparation of cellulose nanoparticles (NCC) from microcrystalline cellulose (CMC). ILs (3-dimethylamino-1-propylammonium hexanoate - DMAPA[Hex]; 3-diethylamino-propylammonium hexanoate - DEAPA[Hex]; propylammonium hexanoate - PA[Hex]) were used. The NCCs were characterized in terms of morphology (transmission electron microscopy - TEM), zeta potential and thermogravimetric analysis (TGA). The NCCs showed a characteristic shape (needles) for this type of nanomaterial. The NCCs showed a zeta potential between -3.0 to -21.1 mV. The results indicate that the size of the cation influenced the thermal behavior of CNPs, the thermal stability (Tonset) increased with the size of the LI cation. However, a reduction trend was observed in the Tonset with increasing reaction time. No correlation was observed between the structure of the LIs and the reaction time with the zeta potential of the NCCs. The results showed that ILs can be used as an alternative solvent for the preparation of NCCs.

Keywords: *Nanoparticles, microcrystalline cellulose, ionic liquid.*