

NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS DE CELULOSE POR HIDRÓLISE COM LÍQUIDO IÔNICO

OLIVEIRA, Emanuel Igor da Silva^{1D}; MATTEDI, Silvana¹; JOSÉ, Nádia Mamede¹

¹ Universidade Federal da Bahia, UFBA, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Salvador, Bahia, eigor_oliv@hotmail.com, silvana@ufba.br, nadia@ufba.br

RESUMO

As metodologias para obtenção de nanocelulose têm se diversificado em virtude do interesse crescente por esse nanomaterial. Nesse trabalho, nanopartículas esféricas foram obtidas da celulose extraída da casca de *Nephelium lappaceum* por hidrólise com o líquido iônico aprótico [Bmim][HSO₄], seguido de sonicação. Suas propriedades foram investigadas nas formas de suspensão aquosa e *nanopaper*. Foi possível obter nanopartículas estáveis em meio aquoso, de baixa cristalinidade e elevada estabilidade térmica que, quando da evaporação controlada de água, organizam-se na forma de um *nanopaper* transparente. O líquido iônico pôde ser recuperado em elevado rendimento e sem contaminação. Os resultados sugerem que a metodologia empregada é adequada para obtenção de partículas esféricas as quais, apesar de não serem desejáveis enquanto reforço em nanocompósitos por sua baixa razão de aspecto, são capazes de formar *nanopapers* da mesma forma que nanopartículas agulhadas e possuem potencial aplicação em fármacos e na medicina.

PALAVRAS-CHAVE: Nanopartículas, celulose, líquido iônico, *nanopaper*.

1. INTRODUÇÃO

A nanocelulose é um nanomaterial em crescente investigação. Geralmente, as nanopartículas de maior interesse para estudo e aplicação em nanocompósitos e *nanopapers* são aquelas de formato agulhado típico e de elevada cristalinidade. Cascas são resíduos lignocelulósicos não processados da atividade agrícola que podem ser usados para obtenção de nanocelulose, a exemplo da soja, ervilha, cevada, alho, coco, arroz e amendoim.¹ Diversos autores reportaram na literatura a obtenção de nanopartículas esféricas a partir de variadas fontes celulósicas, tais como alho,² algodão, uva, palma e cana de açúcar, contudo poucas aplicações são propostas pra esse tipo de nanomaterial. O menor potencial de dano celular em comparação aos formatos agulhados e à facilidade de sua hidrólise em organismos que não possuem enzimas celulolíticas foram apontados como potencialidades desse material, especialmente como suporte para imobilização de drogas.³ Dado o potencial agrícola brasileiro e sabendo-se que o inchamento da celulose e o uso de sonicação são condições que favorecem a formação de partículas esféricas,⁴ neste trabalho investigou-se o uso da casca de rambutan (*Nephelium lappaceum*), um fruto nativo da Ásia cultivado no Brasil, como fonte de nanopartículas esféricas de celulose. Para tal, utilizou-se um meio hidrolítico com potencial de inchamento da celulose,⁵ o líquido iônico aprótico [Bmim][HSO₄], cujos cátions volumosos viabilizam o afastamento entre as cadeias celulósicas.

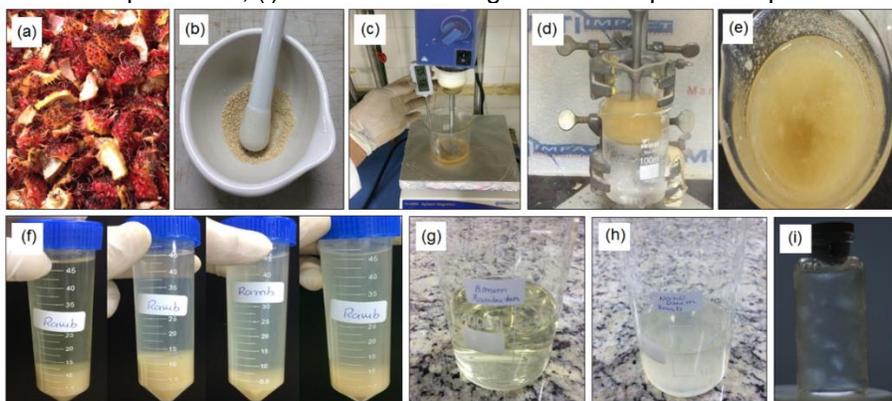
2. METODOLOGIA

A descrição do procedimento de pré-tratamento da casca para obtenção da celulose já foram descritos previamente em trabalho anterior do grupo.⁶ As condições de hidrólise foram definidas com base em outros trabalhos de otimização:⁵ razão mássica de 1:9, a 80 °C, por 1 h, sob agitação mecânica. Para finalizar a reação, foi adicionado um volume de 10 vezes de água destilada à 4 °C. A suspensão diluída foi sonicada por 15 min, numa potência de 50%, no modo pulsado, sob banho de gelo para evitar superaquecimento. A suspensão sonicada foi centrifugada para separação do líquido iônico e dispersão das nanopartículas em água. A suspensão turva foi dialisada em membrana de celulose até pH 7, na qual foi feito o ensaio de birrefringência para confirmar a presença de nanopartículas em suspensão (NPC-b).

As nanopartículas obtidas foram caracterizadas por Espalhamento de luz eletroforético (ELS), Microscopias de força atômica e transmissão (AFM e MET), Infravermelho (FTIR), Análise termogravimétrica (TGA) e Difração de raios-X (DRX). Após evaporação controlada da água de suspensões a 0,5% em massa, em placas de poliestireno, a 40 °C por 8h, foi obtido um *nanopaper* que foi avaliado por Microscopia de força

atômica (AFM). Nanocristais agulhados de alta pureza (NPC-a) obtidos da *Forest Products Laboratory* foram utilizados para comparação. O líquido iônico foi recuperado por secagem em estufa e avaliado quanto à pureza (FTIR) e rendimento de recuperação. Um esquema geral do procedimento encontra-se apresentado na Figura 1.

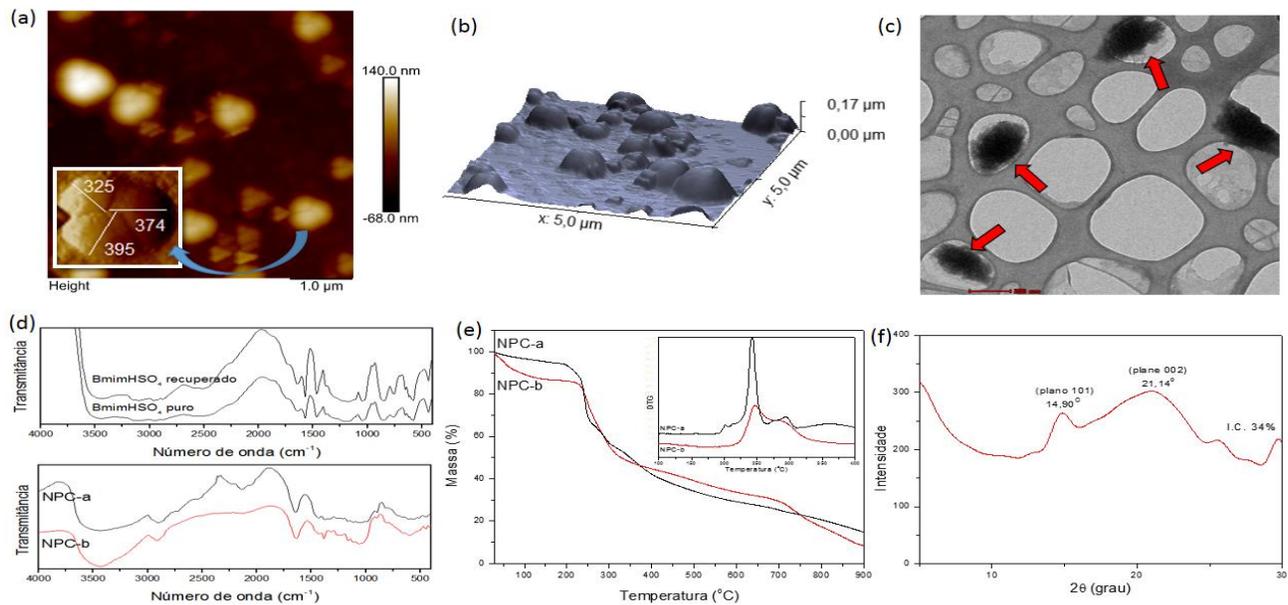
Figura 1 – Procedimento experimental para obtenção das nanopartículas em suspensão aquosa: (a) Secagem da casca do rambutan, (b) Casca do rambutan branqueada e moída (celulose), (c) Hidrólise da celulose com [Bmim][HSO₄], (d) Sonicação do material recém-hidrolisado, (e) Material sonicado, (f) Dispersão das nanopartículas por centrifugação, (g) Líquido iônico aquoso recuperado, (h) Suspensão aquosa de nanopartículas, (i) Fluxo de birrefringência da suspensão aquosa.



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

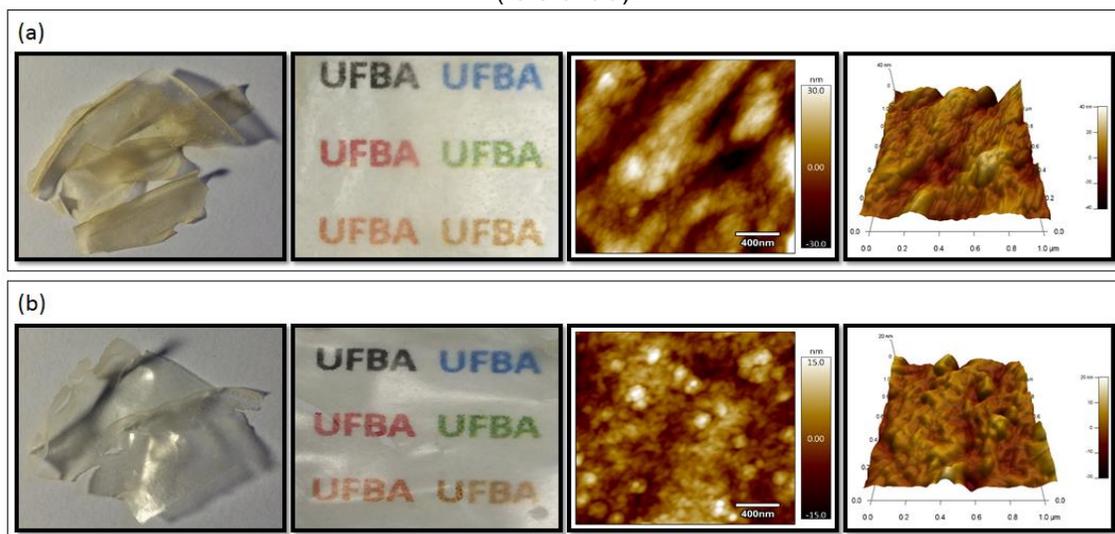
A suspensão aquosa obtida apresentou um potencial Zeta de $-21,6 \pm 0,4$ mV. As nanopartículas obtidas apresentaram formato esférico, aparentemente formadas por aglomerados de três partículas menores (Figura 2a). Foi possível recuperar o líquido iônico utilizado num rendimento mássico elevado de $89,96 \pm 5,03\%$, o qual não apresentou bandas no infravermelho diferentes daquelas apresentadas pelo líquido puro. O espectro de FTIR das nanopartículas foram similares à referência (Figura 2d). NPC-b apresentou maior estabilidade térmica (Figura 2e) e baixa cristalinidade, I.C. $\sim 34\%$, com um padrão de difração típico de materiais amorfos (Figura 2f). As propriedades aqui apresentadas dialogam com as potenciais aplicações apontadas na literatura para nanopartículas esféricas de celulose.³

Figura 2 – Caracterização das nanopartículas: (a) e (b): Micrografia de AFM em 2D e 3D de NPC-b; (c) Micrografia de MET de NPC-b; (d) FTIR; (e) Análise térmica; (f) Difração de raios-X de NPC-b.



O *nanopaper* formado a partir de NPC-b mostrou-se levemente amarelado em comparação à NPC-a, possivelmente devido a algum líquido iônico residual presente no material ou reações brandas de oxidação durante a hidrólise. Contudo, apresentou uma boa transparência, o que indica que as nanopartículas encontram-se bem compactadas, espalhando pouco a luz visível. Ao observar as micrografias (Figura 3), observa-se que a rugosidade superficial do *nanopaper* de NPC-b é maior do que a referência, contribuindo também para uma menor transparência.

Figura 3 – Aspecto visual, transparência e micrografias de AFM em 2D e 3D para: (a) NPC-b, (b) NPC-a (referência).



4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi possível obter nanopartículas de celulose esféricas e amorfas, termicamente estáveis e em meio aquoso. O meio utilizado para sua obtenção pôde ser facilmente recuperado para reutilização, em contraposição ao ácido sulfúrico que geralmente é utilizado e posteriormente descartado. Essas partículas puderam se organizar na forma de um *nanopaper* transparente, com características parecidas ao *nanopaper*

tomado como referencial. Os resultados sugerem que esse tipo de nanomaterial pode ser adequado para uso como revestimento e/ou suporte em *drug delivery* na medicina.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, PPEQ/UFBA, LAPESCA e LBQM do IQ/UFBA, Centro de Microscopia/UFMG e à Universidade de tecnologia de Luleå pelo suporte à pesquisa.

5. REFERÊNCIAS

1. A. Garcia; A. Gandini; J. Labidi; N. Belgacem; J. Bras *Ind. Crops Prod.* 2016, 93, 26-38.
2. J. P. Reddy; J. Rhim *Mater. Lett.* 2014, 129, 20-23.
3. M. Ioelovich *Nanosci. Nanotechnol* 2013, 1, 43-45.
4. N. Wang; E. Ding; R. Cheng *Langmuir* 2008, 24, 5-8.
5. X. Y. Tan; S. B. A. Hamid; C. W. Lai *Biomass Bioenergy* 2015, 81, 584-591.
6. E. I. S. Oliveira; J. B. Santos; A. P. B. Gonçalves; S. Mattedi; N. M. Jose *Chem. Eng. Trans.* 2016, 50, 391-396.
7. D. Gaspar; S. N. Fernandes; A. G. de Oliveira; J. G. Fernandes; P. Grey; R. V. Pontes; L. Pereira; R. Martins; M. H. Godinho; E. Fortunato *Nanotechnology* 2014, 25, 1-11.