

## OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE A PARTIR DE PAPEL RECICLADO VIRGEM E PÓS-CONSUMO

BRITO, Jean Souza<sup>1C</sup>; OLIVEIRA, Emanuel Igor da Silva<sup>2D</sup>; JOSÉ, Nádia Mamede<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador, Bahia, [jean10brito@hotmail.com](mailto:jean10brito@hotmail.com)

<sup>2</sup> Universidade Federal da Bahia, UFBA, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Salvador, Bahia, [eigor\\_oliv@hotmail.com](mailto:eigor_oliv@hotmail.com), [m\\_costa@hotmail.com](mailto:m_costa@hotmail.com), [nadia@ufba.br](mailto:nadia@ufba.br)

### RESUMO

Papel reciclado virgem e pós-consumo foram avaliados para obtenção de nanocristais de celulose. As amostras picotadas foram pré-tratadas por lavagem a quente com água, tratamento com NaOH(aq) e branqueamento com NaClO(aq). Os papéis branqueados foram hidrolisados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(aq) 55% para obtenção dos nanocristais. Os perfis de DRX dos papéis não-tratados apresentaram, além dos picos de celulose I, picos referentes a aditivos presentes no papel, índice de cristalinidade na faixa de 70-80%, similar à celulose microcristalina. O fluxo de birrefringência das suspensões permitiu inferir que nanopartículas foram obtidas, sendo que aquelas obtidas do papel virgem ( $\xi = -24,6 \pm 0,3$  mV) apresentaram-se mais dispersas em relação ao pós-consumo ( $\xi = -13,8 \pm 0,5$  mV). FTIR em conjunto com análise térmica indicam pigmento residual que influenciam na estabilidade térmica dos nanocristais obtidos. Para os nanocristais sem pigmento, verificou-se maior temperatura de degradação da celulose em comparação a nanocristais comerciais avaliados em comparação.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanocristais, Nanopartículas, Celulose, Papel reciclado.

### 1. INTRODUÇÃO

Nanocristais de celulose são nanopartículas promissoras para diversas aplicações em virtude de suas boas propriedades mecânicas, elevada cristalinidade e versatilidade para modificação química.<sup>1</sup> Esse tipo de nanomaterial pode ser obtido de diversas fontes celulósicas, contudo, diante das atuais demandas ambientais, o aproveitamento de resíduos para esse fim constitui-se como uma abordagem desejável. O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de papel,<sup>2</sup> gerando portanto grandes quantidades desse material após o consumo que geralmente se acumulam ou são reaproveitados por reciclagem convencional. O objetivo desse trabalho foi avaliar o papel reciclado em sua forma virgem e pós-consumo como fontes para obtenção de nanocristais de celulose, o que poderia agregar maior valor ao resíduo em comparação à reciclagem.

### 2. METODOLOGIA

2.1. PRÉ-TRATAMENTO DOS PAPÉIS: Cortou-se uma resma de papel virgem e um saco de papel pós-consumo em pequenos pedaços e aferiu-se a massa do material obtido; Os pigmentos do papel pós-consumo foram extraídos com acetona para análise individual; Ferveu-se em água destilada os pedaços de papel durante 12 horas;<sup>3</sup> Triturou-se num liquidificador a massa úmida da etapa anterior para obter-se um material com aspecto de lama; Filtrou-se a vácuo e lavou-se o material com água destilada por diversas vezes; Separou-se parte da massa obtida para caracterização; Ferveu-se o sólido com NaOH(aq) 5% m/v, em proporção 2:1 mL de solução para massa (g) de papel, durante 1 hora; Branqueou-se os papéis com NaClO(aq) 2% v/v juntamente com CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H(aq) 5% v/v e NaOH(aq) 5% m/v, numa proporção 2:1:1 mL, respectivamente por duas horas; Filtrou-se a vácuo a solução e lavou-se o sólido por diversas vezes com água destilada até pH neutro; Separou-se amostras para caracterização.

2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PAPÉIS: Os materiais de partida e aqueles obtidos no pré-tratamento foram caracterizados por Infravermelho (FTIR) e Difração de Raios-X (DRX).

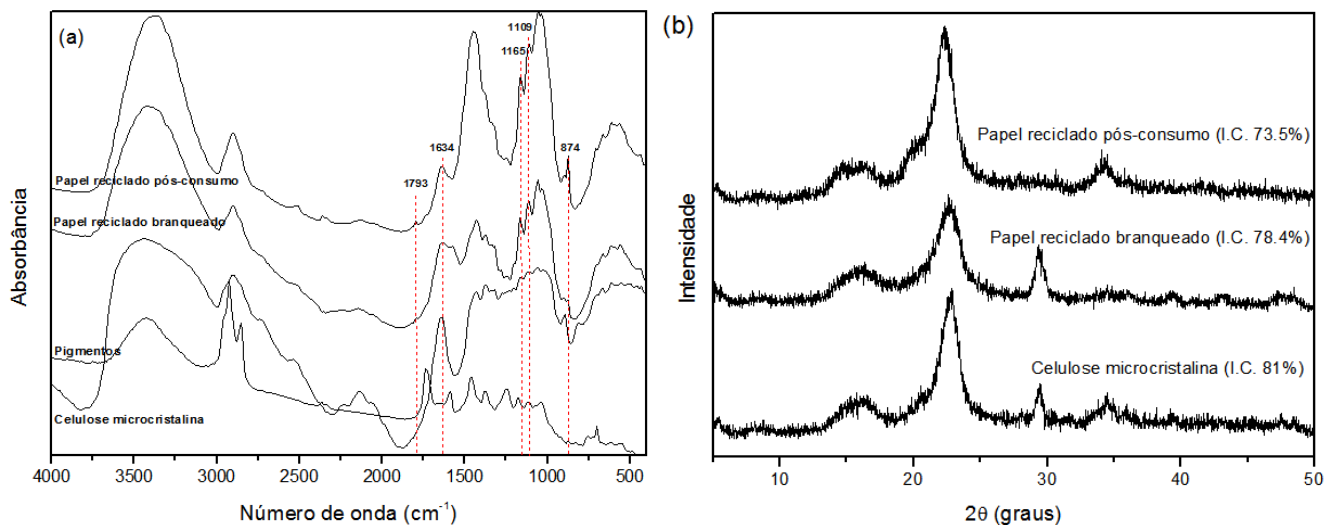
2.3. OBTENÇÃO DOS NANOCRISTAIS: 5 g de papel branqueado foram hidrolisados com 50 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(aq) 55% v/v, a 50° C, por 2 h, sob agitação mecânica, sendo posteriormente o sistema centrifugado e a solução turva obtida dialisada até pH neutro.

2.4. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS: Os nanocristais obtidos foram caracterizados por Birrefringência, Espalhamento de luz eletroforético (ELS), Difração de Raios-X (DRX) e Análise térmica (TGA).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os espectros de FTIR e os difratogramas de raios-X das amostras. A análise dos espectros de FTIR foi feita comparando-se os espectros dos papéis não tratados e branqueados com o espectro da celulose microcristalina para identificar as bandas provenientes da celulose e, posteriormente, comparando-se as bandas ausentes no espectro da celulose microcristalina mas presentes no espectro dos pigmentos isolados. Segundo esse critério de análise, as bandas que aparentam ter contribuições dos pigmentos residuais presentes no papel branqueado foram destacadas com linhas tracejadas nos espectros. Esses dados indicam que os pré-tratamentos efetuados não foram suficientes pra remover 100 % dos pigmentos, contudo as bandas de celulose permanecem como na referência. Nos difratogramas são observados picos de difração característicos da celulose do tipo I e picos de aditivos que são adicionados ao papel para conferir alvura e resistência, tais como dióxido de titânio, carbonato de cálcio, entre outros. Os pré-tratamentos empregados foram eficientes para remover as regiões amorfas da celulose e preservar as regiões cristalinas, contudo o desaparecimento do pico em torno de  $34,5^\circ$  sugere que algum ataque não desejado à região cristalina ocorreu.

**Figura 1** – Espectros de infravermelho (a) e difratogramas de raios-X (b) do papel pós-consumo, branqueado, pigmentos extraídos e celulose microcristalina para comparação



A Figura 2 apresenta o aspecto visual das suspensões obtidas, o fluxo de birrefringência observado e os respectivos potenciais Zeta, além das caracterizações relativas à cristalinidade e ao comportamento térmico.

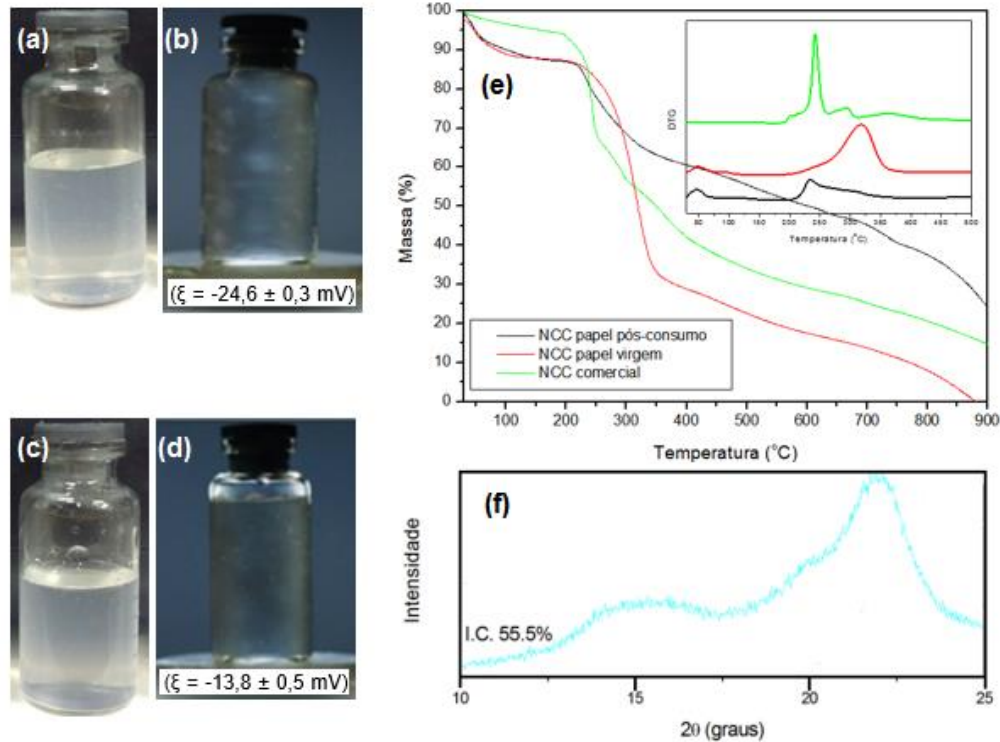
O aspecto turvo e opalescente das suspensões é típico de suspensões coloidais que contém nanopartículas de celulose. Observa-se que o fluxo de birrefringência foi mais intenso para a suspensão obtida do papel reciclado virgem, o que indica uma maior dispersão das partículas em água e é corroborado pelo maior valor de potencial Zeta apresentado por essa suspensão.

O menor índice de cristalinidade em comparação ao papel branqueado e o desaparecimento do pico em  $34,5^\circ$  confirmam que, de fato, a hidrólise ácida ocorreu numa extensão maior do que a desejada, contudo o índice de cristalinidade na faixa de 55-60% está dentro dos valores de nanocristais obtidos de outras fontes relatadas na literatura.

Em relação ao comportamento térmico, observa-se que os nanocristais obtidos diferem bastante em relação aos nanocristais comerciais. Os eventos de degradação da celulose ocorrem todos na região compreendida entre 200 e 400 °C. Ao verificar o DTG, são identificados três eventos para o material de referência, cujas temperaturas de degradação dependem do grau de sulfatação e da acessibilidade às cadeias celulósicas. Verifica-se que tanto a  $T_{\text{onset}}$  quanto a  $T_{\text{máx}}$  foram maiores para os nanocristais obtidos do papel virgem em comparação aos demais, indicando que a presença de pigmentos comprometem essa estabilidade

térmica, possivelmente por diminuir a energia de ativação para a degradação da celulose, tal como já bem relatado na literatura como efeito da sulfatação da celulose.<sup>4</sup>

**Figura 2** – Fluxo de birrefringência e potencial Zeta das suspensões aquosas de nanocristais de celulose obtidas a partir de: (a) e (b) papel reciclado virgem, (c) e (d) papel reciclado pós-consumo, (e) comportamento térmico dos nanocristais (f) Difratoograma dos nanocristais obtidos do papel virgem



#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi possível obter nanocristais de celulose, tanto a partir do papel reciclado de escritório virgem quanto pós-consumo. Os resultados mostraram que a presença de pigmentos residuais no nanomaterial implica em redução de estabilidade em meio aquoso e estabilidade térmica. O controle de hidrólise precisa ser melhor ajustado para evitar a degradação das regiões cristalinas da celulose. Apesar dos problemas citados, a celulose obtida apresentou padrão de cristalinidade similar à celulose microcristalina, o que sugere que o papel reciclado pós-consumo é uma fonte em potencial para a cadeia de nanocelulose brasileira.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESB pelo financiamento da pesquisa e ao PPEQ, IQ e CIENAM (UFBA) pelo suporte nas caracterizações.

#### 5. REFERÊNCIAS

1. A. Dufresne *Mater. Today*. 2013, 16, 220-227.
2. M. B. D. Teixeira; R. A. Oliveira; T. H. Gatti; P. A. Z. *Rev. Virtual Quim.* 2017, 9, 1368.
3. W. H. Danial; Z. A. Majid; M. N. M. Muhid; S. Triwahyono; M. B. Bakar; Z. Ramli *Carbohydr. Polym.* 2015, 118, 166.
4. R. Moriana; F. Vilaplana; M. Ek *Carbohydr. Polym.* 2016, 139, 139–149.