

FILMES NANOESTRUTURADOS DE AÇAÍ PRÉ-TRATADOS COM TEMPO: EFEITO DO REFORÇO COM ADITIVOS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Mateus Souza da Silva¹; Mario Vanoli Scatolino²; Matheus Cordazzo Dias³; Ruanny Da Trindade Dos Anjos⁴; Gustavo Henrique Denzin Tonoli³; Jonnys Paz Castro⁴

1: Centro de Ciências Naturais e Tecnologia, Universidade do estado do Pará (UEPA) - Paragominas – PA.

2: Departamento de Engenharia de Produção, Universidade do estado do Amapá (UEAP), Macapá – AP.

3: Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, MG.

4: Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal Rural da Amazônia (UFRA) Capitão Poço - PA.

Resumo: o presente trabalho objetivou avaliar o efeito do pré-tratamento oxidativo (TEMPO) e a adição de tanino e montmorilonita nas propriedades mecânicas dos filmes nanocelulósicos de açaí. Para isto, realizou-se a coleta de sementes em pontos comerciais no município de Paragominas – Pará. Depois, as fibras foram extraídas manualmente e submetidas aos pré-tratamentos alcalino e oxidativo e nanofibriladas em moinho grinder. Após a nanofibrilação, o material foi aglutinado à tanino vegetal e montmorillonita, totalizando 6 tratamentos. A confecção dos filmes se deu por método casting (evaporação do solvente) em placas de pétri com 15 cm de diâmetro. Para os testes mecânicos de tração e ruptura, utilizou-se um texturômetro com célula de carga = 5kgf e amostras de 10x100 mm, com um total de 5 repetições por tratamento. As fibras apresentaram nanofibrilação semelhantes à realizada com polpas comerciais e boa resposta aos pré-tratamentos e aos aditivos. Como resultado, os aditivos combinados com o TEMPO melhoraram algumas propriedades mecânicas. De forma geral, os filmes nanocelulósicos de açaí surgem como via de substituição gradual de materiais de origem fóssil dentro do campo das embalagens por apresentar características mecânicas melhores. **Palavras-chave:** nanocelulose; *Euterpe oleraceae*; pré-tratamentos; taninos; montmorillonita

Abstract: the present work aimed to evaluate the effect of oxidative pre-treatment (TEMPO) and the addition of tannin and montmorillonite on the mechanical properties of açaí nanocellulosic films. For this, seeds were collected from commercial points in the municipality of Paragominas - Pará. Then, the fibers were manually extracted and submitted to alkaline and oxidative pre-treatments and nanofibrillated in a grinder. After nanofibrillation, the material was agglutinated with vegetal tannin and montmorillonite, totalizing 6 treatments. The films were made by casting (solvent evaporation) on 15 cm diameter petri plates. For the mechanical tests of traction and rupture, a texturometer with a load cell = 5kgf and samples of 10x100 mm was used, with a total of 5 repetitions per treatment. The fibers showed nanofibrillation similar to that performed with commercial pulps and good response to pre-treatments and additives. As a result, the additives combined with TEMPO improved some mechanical properties. In general, açaí nanocellulosic films emerge as a way to gradually replace fossil-based materials in the packaging field because they present better mechanical characteristics.

Keywords: nanocellulose; *Euterpe oleraceae*; pre-treatments; tannins; montmorillonite.

1. INTRODUÇÃO

A *Euterpe oleraceae* Mart., (açaí) é uma palmeira encontrada na região Norte do Brasil e é nativa da região amazônica [1]. O mesocarpo dos frutos é envolto por fibras e compreendem cerca

de 3% da massa, o que indicam em 2020, aproximadamente 3,600 t de material rico em celulose foi descartado [2]. Estas fibras são facilmente removíveis, o que torna viável a sua utilização em bioprodutos à base de celulose com alto valor agregado [3]. Dentre estes produtos, destacam-se as nanofibrilas celulósicas (NFC), que combinam características de renovabilidade, biodegradabilidade, não toxicidade, além de grande área de superfície. No setor industrial, as NFC mostram resultados promissores, como a aplicação em nanocompósitos biomédicos, cosméticos e emulsões, reforço de papel, embalagens de barreira, baterias e componentes eletrônicos [4].

Porém, ainda existem dificuldades quanto à obtenção de NFC, principalmente em relação ao alto consumo energético. Este problema tem sido solucionado através de pré-tratamentos, diminuindo de 30.000 para 2.000 kwh/ton entre os anos de 2007 e 2012 [5]. Uma das alternativas promissoras de pré-tratamento é a oxidação através de 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxil (TEMPO), [6], que consiste na adição de grupos carboxila de carga negativa na superfície das fibras, causando repulsão eletrostática, o que torna o seu processo de nanofibrilação mais eficiente [7].

Em paralelo aos pré-tratamentos, existem aditivos que visam a melhoria de alguma propriedade específica, como o exemplo dos taninos e da montmorillonita. Os taninos condensados são os extrativos mais abundantes da terra, com cerca de 200 mil toneladas extraídas por ano e possuem propriedades adesivas [8]. Já a montmorillonita é um argilomineral constituído por camadas de silicato unidas por ligações de Van der Waals e apresentam elevada razão de aspecto [9]. A sua disponibilidade é ampla e a sua incorporação na matriz celulósica é pequena (<5% em peso), o que impacta significativamente nas propriedades mecânicas [10]. Com isso, o objetivo do trabalho foi avaliar as propriedades mecânicas dos filmes nanocelulósicos de Açaí (*Euterpe oleraceae* Mart.) com adição de tanino vegetal e montmorillonita pré-tratados a partir de oxidação mediada por TEMPO.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Obtenção do material e pré-tratamentos

Sementes de açaí foram obtidas a partir de resíduos da polpação dos frutos no município de Paragominas - Pará. As fibras que envolvem o mesocarpo foram removidas manualmente e depois submetidas à tratamento alcalino, (NaOH à 5% m/v). A proporção de fibra/solução adotada foi de 1:40 (m/v). O tratamento foi realizado à uma temperatura de 80°C durante 2 h de reação sob agitação mecânica constante (banho-maria). Após o processo, as fibras foram lavadas com água destilada até a obtenção do pH=7 e armazenadas em geladeira. Já o branqueamento foi feito a partir

de um licor composto de 4% (m/v) de solução de NaOH e 24% (v/v) de solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a uma proporção de 1:1 (banho maria). Assim como no tratamento alcalino, a proporção fibra/licor foi de 1:40, porém, à 60°C por 3 h.

Para o pré-tratamento oxidativo, as fibras de açaí foram suspensas em água destilada, obtendo-se uma suspensão com uma concentração de 1,5% (m/v). Depois, 0,64 g de reagente TEMPO (0,0107 g; 0,1 mmol / 1 g de celulose) foi solubilizado em 250 mL de água destilada e constantemente agitado por 1 h. 4 g de NaBr (0,067 g; 0,1 mmol/1 g de celulose) foi solubilizado em 100 mL de água sob agitação constante durante 1 h. Posteriormente, os dois reagentes foram adicionados à suspensão de fibra de celulose e o sistema foi deixado sob agitação contínua durante 20 min. Após este período, 250,4 mL de hipoclorito de sódio a 10% (NaClO) foi adicionado gradualmente, deixando o pH do sistema próximo de 10. Após 3 h de reação, 100 mL de etanol foram adicionados para parar a reação e o pH do sistema foi corrigido para 7 pela adição de gotas de 0,5 M de ácido clorídrico (HCl).

2.2. Obtenção de nanofibrilas celulósicas

Primeiro foi preparada uma suspensão de fibras de açaí em água a uma concentração de 1,5%. A hidratação ocorreu durante um intervalo de 72 h em que a cada 24 h eram agitadas durante 30 min num agitador mecânico a 700 rpm. As NFCs foram obtidas por desfibrilação mecânica utilizando um desfibrador Super Mass Colloider (Masuko Sangyo MKCA6-2) com rotação do disco inferior de 1500 rpm com 5 passagens através do equipamento, como sugerido por [11].

2.3. Confecção dos filmes

Para adição de tanino e montmorillonita à matriz nanocelulósica, o tanino de *Acacia mearnsii* e montmorillonita comercial foram adicionados manualmente às suspensões na proporção 1:5 de aditivo para celulose. Em seguida, as misturas foram agitadas durante 5 minutos, como sugerido por [12]. Os filmes CNF foram preparados por *casting* (evaporação por solvente), usando suspensões de 40 mL (1% m/m) em placas de Petri acrílico com 15 cm de diâmetro. Ao fim do processo, foram somados 6 tratamentos diferentes: Controle, Tan, MMT, T-controle, T-tan e T-mmt, sendo os precedidos pela letra “T” pré-tratados com TEMPO.

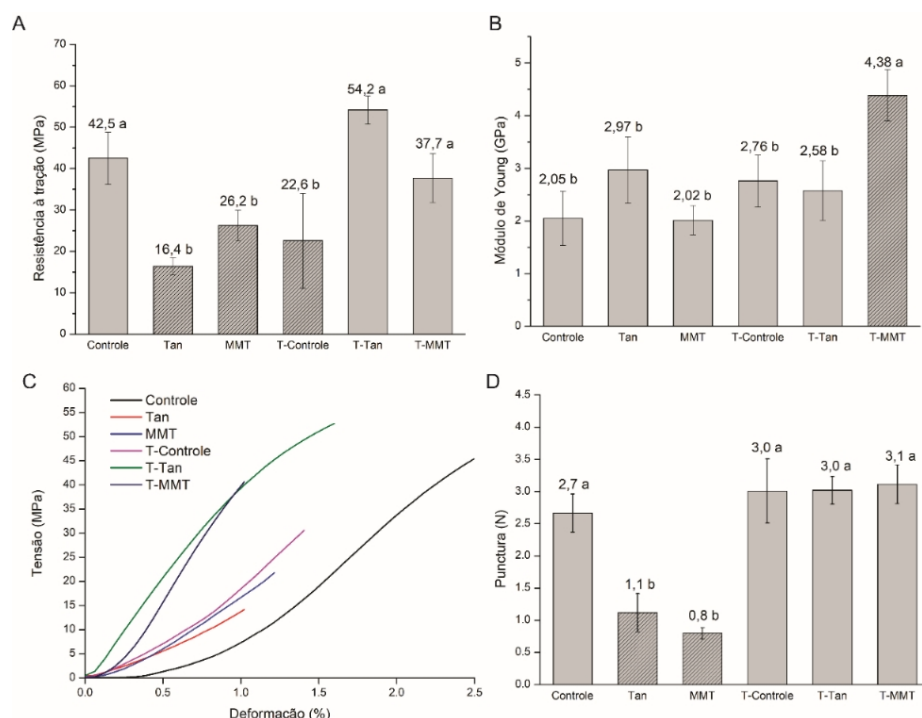
2.4. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes foram determinadas em um texturômetro (Stable Micro Systems, TATX2i, Inglaterra). Os testes de tração e ruptura foram realizados de acordo com

a ASTM D882-18 [13]. com amostras de 10x100 e velocidade de tração de 5 mm/s. Os parâmetros determinados foram: módulo de ruptura (MPa), alongamento na ruptura (%), módulo de Young (GPa) e punctura. Para a punctura, as amostras possuíam 30x30 mm e foram ajustadas ao suporte da sonda a 5 mm² de área de contato com o equipamento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 estão dispostos os dados da caracterização mecânica dos filmes nanocelulósicos de açaí dos 6 tratamentos. A maior resistência à tração - RT é atribuída para os tratamentos Controle, T-Tan e T-MMT. Já o módulo de Young foi estatisticamente igual para todos os tratamentos, com exceção do T-MMT, que obteve maior média. Estes valores são semelhantes aos encontrados por [2], que ao analisar as propriedades dos filmes de nanofibrilas de açaí em função de número de passagens pelo moinho *grinder*, listou valores de RT entre 35 e 40 MPa e valores de MY entre 4 e 6 GPa.



Médias seguidas pelas mesmas letras na coluna não diferem entre si pelo teste Scott-Knott ($p < 0,05$)

Figura 1. Propriedades mecânicas dos filmes nanocelulósicos de açaí: resistência à tração (A), Módulo de Young (B), Curvas de tensão/deformação (C) e força de punctura (D).

Para o ensaio de Resistência à Punctura, os tratamentos Controle, T-Controle, T-Tan e T-MMT foram estatisticamente maiores, enquanto a relação tensão/deformação, foi maior para os tratamentos Controle, T-Controle e T-Tan, com deformações de 2,49, 1,73 e 1,60%, respectivamente. [14] mostra que o pré-tratamento oxidativo mediado por TEMPO individualiza e

fragmenta as fibras, o que provoca maior quantidade de ligações químicas entre os aditivos e a celulose. Do ponto de vista comercial, autores como [15] e [16] relataram valores de $RT=6,9-16$ MPa; $MY=0,102-0,240$ GPa e $RT=21,06$ MPa; $MY=0,354$ GPa para os materiais de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e Poliestireno de Alto Impacto, respectivamente. Já [17] relataram valores entre 25 e 30 MPa para o polietileno de alto impacto.

4. CONCLUSÕES

As nanofibrilas celulósicas de açaí apresentaram nanofibrilação semelhante às de polpas comerciais e tiveram boas respostas à adição dos aditivos e aos pré-tratamentos. No que se trata dos testes mecânicos, os aditivos foram responsáveis pela melhora dos módulos de ruptura e de punctura.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Martins, L.S.; Silva, N. G. S.; Claro, A. M.; Amaral, N. C.; Barud, H. S.; Mulinari, D. R. Insight on açaí seed biomass economy and waste cooking oil: Eco-sorbent castor oil-based, *Journal of Environmental Management*. 2021; 293(1): 1-11.
- [2] Braga, D. G.; Abreu, J. L.L.; Silva, M. G. S.; Souza, T. M. S.; Dias, M. C.; Tonoli, G. H. D.; Oliveira Neto, C.O. Ferreira; Claro, P. I. C.; Gomes, L. G.; Bufalino, L. Cellulose nanostructured films from pretreated açaí mesocarp fibers: physical, barrier, and tensile performance. *CERNE*. 2021; 27 (1); 1-14.
- [3] Oliveira, D. N. P. S.; Claro, P. I. C.; Freitas, R. R.; Martins, M. A.; Souza, T. M.; Silva, B. M. S.; Mendes, L. M.; Bufalino, L. Enhancement of the Amazonian Açaí Waste Fibers through Variations of Alkali Pretreatment Parameters. *Chemistry e Biodiversity*. 2019; 16(9); 1-12.
- [4] Desmaisons, J.; Boutonnet, E.; Rueff, M.; Dufresne, A.; Bras, J. A new quality index for benchmarking of different cellulose nanofibrils. *Carbohydrate Polymers*. 2017; 174(1): 318-329.
- [5] Tejado, A.; Alam, M. N.; Antal, M.; Yang, H.; VEN, Van, T. G. M. Energy requirements for the disintegration of cellulose fibers into cellulose nanofibers. *Cellulose*, 2012; 19(3); 831-842.
- [6] Saito, T.; Kimura, S.; Nishiyama, Y.; Isogai, A. Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules*, 2007; 8(8): 2485-2491.
- [7] Foster, E. J.; Moon, R. J.; Agarwal, U. P.; Bortner, M. J.; Bras, J.; Camarero-espinosa, S.; Chan, K. J.; Clift, M. J. D.; Cranston, E. D.; Eichhorn, S. J. Current characterization methods for cellulose nanomaterials. *Chemical Society Reviews*. 2018; 47(8); 2609-2679.
- [8] Pizzi, A. Tannins: major sources, properties and applications. *Monomers, Polymers And Composites From Renewable Resources*. Elsevier, 2008; 8(1): 179-199.
- [9] Cushen, M.; Kerry, J.; Morris, M.; Cruz, R. M.; Cummins, E. Nanotechnologies in the food industry – Recent developments, risks and regulation. *Trends In Food Science and Technology*. 2012; 24(1); 30-46.
- [10] Achilias, D. S.; Siafaka, P.; Nikolaidis, A. K. Polymerization kinetics and thermal properties of poly (alkyl methacrylate)/organomodified montmorillonite nanocomposites. *Polymer International*. 2012; 61(10): 1510-1518
- [11] Dias, M. C.; Mendonça, M. C.; Damásio, R. A. P.; Zidanes, U. L.; Mori, F. A.; Ferreira, S. R.; Tonoli, G. H. D. Influence of hemicellulose content of Eucalyptus and Pinus fibers on the grinding process for obtaining cellulose micro/nanofibrils. *Holzforschung*. 2019; 73 (11): 1035-

1046

- [12] Missio, A. L.; Gatto, D. A.; Tondi, G. Exploring tannin extracts: introduction to new bio-based materials. *Revista Ciência da Madeira – Rcm.* 2019; 10 (1): 88-102.
- [13] ASTM (2018) American Society for Testing and Materials – ASTM D882. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting, West Conshohocken
- [14] Rehim, M. H. A. Green Food Packaging from Nanocellulose-Based Composite Materials. *Bio-Based Packaging*, 2021; 9(1):151-164.
- [15] Doak, K. Concise encyclopedia of polymer science and engineering. John Wiley and Sons, (New York), 1990. 443p.
- [16] Machado, C. E. V. et al. Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do Poliestireno de Alto Impacto. *Cadernos UniFOA, Volta Redonda.* 2017; 35 (1): 15-24.
- [17] Ghalehno, M. D.; Kord, B.; Sheshkal, B. N. Mechanical and physical properties of wood/polyethylene composite reinforced with tio2 nanoparticles. *Cerne.* 2020; 26 (4): 474-481.