

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

BRAZ DE SOUZA MAROTTI

Métodos inovadores de hidrofobização de celulose fibrilada

Lorena  
2022



BRAZ DE SOUZA MAROTTI

Métodos inovadores de hidrofobização de celulose fibrilada

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na área de concentração de Biotecnologia Industrial

Orientador: Professor Dr. Valdeir Arantes.

Versão Original

Lorena  
2022

NÃO AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, SERÁ DISPONIBILIZADO AUTOMATICAMENTE APÓS 2 ANOS DA PUBLICAÇÃO

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado  
da Escola de Engenharia de Lorena,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Marotti, Braz de Souza  
Métodos inovadores de hidrofobização de celulose  
fibrilada / Braz de Souza Marotti; orientador  
Valdeir Arantes - Versão Original. - Lorena, 2022.  
183 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós  
Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de  
Biotecnologia Industrial) - Escola de Engenharia de  
Lorena da Universidade de São Paulo. 2022

1. Celulose fibrilada. 2. Hidrofobização.. 3.  
Funcionalização enzimática.. 4. Nanopartículas de  
lignina.. I. Título. II. Arantes, Valdeir, orient.

## RESUMO

MAROTII, B.S. **Métodos inovadores de hidrofobização de celulose fibrilada.** 2022. 183p. – Tese (Doutorado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

O presente estudo tem por objetivo desenvolver metodologias para hidrofobização de celulose fibrilada (CNF/CMF), empregando rotas sustentáveis e diferentes agentes hidrofobizantes. Esses materiais (CNF/CMF) podem ser obtidos a partir de diferentes matérias primas, incluindo bagaço de cana-de-açúcar e polpa Kraft de eucalipto branqueada. A CNF é caracterizada como um material fibrilar, possuindo uma de suas dimensões menor que 100 nm. Uma das diferenças entre CNF e CMF está na intensidade do tratamento utilizado para o isolamento. CNF é obtida por tratamentos mais intensos e possuem uma maior área superficial quando comparadas a CMF. Essas nanofibrilas são altamente hidrofílicas, devido ao elevado número de hidroxilas em sua superfície. Essa elevada hidrofiliabilidade restringe o seu campo de aplicações, principalmente visando a produção de nanocompósitos. Neste sentido, o objetivo deste projeto foi hidrofobizar celulose fibrilada através de reação de funcionalização, inserindo grupos químicos com porções hidrofóbicas e através da utilização de nanopartículas de lignina (NPL) por um processo de adsorção. A partir dos resultados obtidos foi possível perceber que o processo de funcionalização enzimática, utilizando lipase como catalisador e ácido graxo como doador acil, ocorreu de maneira satisfatória tanto para a CNF quanto para a CMF. Através das análises espectroscópicas (AFM-IR, XPS e RMN), foi possível observar a mudança no perfil das ligações químicas, com aumento da quantidade de carbonos e conseqüentemente, aumento da hidrofobicidade, confirmada através do aumento no valor do ângulo de contato obtido. Além disso, esse trabalho apresenta também um método inovador para produção de nanopartículas de lignina (NPLs) com características hidrofóbicas. Os resultados de caracterização dessas NPLs mostram um aumento em várias de suas propriedades quando comparada a lignina em escala micro. Outro ganho das NPLs em relação a lignina é a sua capacidade de solubilização em meio aquoso, aumentando assim a aplicabilidade desse material. Quando estas NPLs foram empregadas como agentes hidrofobizantes por adsorção física em CNFs isolada do bagaço de cana-de-açúcar, verificou-se um aumento considerável na hidrofobicidade do material, indicado pelo aumento do ângulo de contato, cujos valores foram semelhantes aos encontrados empregando a funcionalização enzimática com ácidos graxos. Portanto, é possível concluir que foi possível hidrofobizar de CNFs e CMF por rotas ambientalmente amigáveis, tanto através de reação de funcionalização enzimática quanto para a adsorção de LNP diretamente na celulose fibrilada. Assim, novas aplicações podem ser obtidas empregando a celulose hidrofobizada, abrangendo novos mercados até então, impossíveis de serem empregadas.

**Palavras-Chave:** Celulose fibrilada. Hidrofobização. Funcionalização Enzimática. Nanopartículas de Lignina.

## ABSTRACT

MAROTII, B.S. **Innovative methods for hydrophobization of fibrillated cellulose**. 2022. 183 p. – Thesis (Doctoral of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

The present study aims to develop different methodologies for hydrophobization of fibrillated cellulose (CNF/CMF), using sustainable routes and different hydrophobizing agents. This material (CNF/CMF) can be obtained from different raw materials, including sugarcane bagasse and bleached eucalyptus kraft pulp. CNF/CMF is characterized as a fibrillar material, having one of its dimensions smaller than 100 nm. One of the differences between CNF when compared to CMF is in the intensity of the treatment used for isolation. CNF is obtained by more intense treatments and has a larger surface area when compared to CMF. These nanofibrils are highly hydrophilic, due to the high number of hydroxyls on their surface. This high hydrophilicity restricts its field of applications, mainly aimed at the production of nanocomposites. A possible solution to this problem is the hydrophobization through functionalization reaction, inserting chemical groups, having hydrophobic portions or also the use of lignin nanoparticles (NPL) in processes involving adsorption. Observing the results obtained, it is possible to see that the enzymatic functionalization process occurred satisfactorily for both CNF and CMF. Through the spectroscopic analysis (AFM-IR, XPS and NMR), it was possible to observe the change in the profile of chemical bonds when the enzymatic method was used, increasing the amount of carbons and, consequently, also increasing the hydrophobicity, confirmed by the increase in the value of the obtained contact angle. In addition, this work also presents an innovative method for the production of NPLs with hydrophobic characteristics and the full characterization of these nanoparticles. Observing the results obtained by the characterization of these NPLs, it was possible to observe an increase in several of their properties when compared to lignin on a micro scale. Another gain of NPLs in relation to lignin is its ability to solubilize in aqueous media, thus increasing the applicability of this material in different industrial sectors. When analyzing the results obtained when the NPLs were used as hydrophobizing agents, aiming to increase the hydrophobicity, a considerable increase in the hydrophobicity of the material was observed, producing contact angle values similar to those found using the enzymatic functionalization technique. Therefore, it is possible to conclude that the hydrophobization of CNF/CMF isolated from both sugarcane bagasse and BEKP occurred satisfactorily, both in enzymatic functionalization reactions and for the adsorption of LNPs directly on fibrillated cellulose. Thus, new applications can be obtained using hydrophobized cellulose, covering new markets until then, impossible to be used.

**Keywords:** Fibrillated Cellulose. Hydrophobization. Enzymatic Functionalization. Lignin Nanoparticles.