

Impressão 3D de tintas à base de nanocelulose para produção de peças resilientes em meio aquoso

Pesquisadora Responsável: Dra. Juliana da Silva Bernardes

Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano)

Introdução: O aproveitamento da biomassa é tido como uma peça importante para o desenvolvimento sustentável, proposto pela Organização das Nações Unidas em agendas que propõe objetivos e prazos que visam um futuro melhor. Nesse contexto, a substituição de materiais à base de petróleo por materiais à base de biomassa – biodegradáveis – se tornou um foco importante na investida tecnológica em prol desse desenvolvimento (RESASCO et al, 2018).

Dentro dessa linha, a biomassa lignocelulósica se destaca como matéria prima, por ser biorrenovável e abundante no território terrestre, de forma que é considerada uma importante fonte para a produção de materiais que substituiriam aqueles à base de petróleo (ISIKGOR; BECER, 2015). Um dos componentes dessa matéria prima é a celulose, que, em sua forma nanométrica, apresenta diversas aplicações, como o reforço em adesivos, a produção de papeis opticamente transparentes para aplicação eletrônica e a preparação de espumas, aerogéis e nanocompósitos (EICHHORN et al, 2010).

Na escala nanométrica, a organização da celulose em cadeias poliméricas tem dois formatos principais: nanocristais (CNCs) e nanofibras (CNFs) de celulose. As CNFs são materiais menos rígidos em comparação aos CNCs e apresentam tanto regiões cristalinas quanto amorfas, tendo um comprimento micrométrico e uma espessura de 4 a 20 nanômetros (KLEMM et al, 2011). Em última análise, as nanofibras de celulose são hidrofílicas e, por esse motivo, os materiais oriundos dessa nanopartícula se degradam facilmente em meio aquoso ou em ambientes de umidade elevada (OPERAMOLLA, 2019).

Nesse contexto, o presente projeto se baseia na impressão 3D de materiais à base de CNF. Apesar da grande variedade de aplicações, da biodegradabilidade e da abundância de matéria prima, os materiais biopoliméricos ainda apresentam desvantagens em relação aos materiais à base de petróleo. Assim, faz-se necessário o melhoramento das propriedades mecânicas dos biomateriais, com destaque para a rigidez e para a estabilidade mecânica em meio aquoso, que serão objetos de estudo neste projeto.

Estado da arte: O uso de polímeros naturais – como a celulose – enquanto matérias primas da impressão 3D é um dos focos no processo de substituição de outros insumos já consolidados como o ácido polilático (PLA), o acrilonitrila butadieno estireno (ABS) e o nylon, que, por sua vez, podem gerar produtos tóxicos para o meio ambiente (REJESKI et al, 2018). Assim, o desenvolvimento de biopolímeros imprimíveis de alta performance tem sido estudado por diversos pesquisadores. Nessa linha, hidrogéis à base de biopolímeros como a quitosana, o alginato, o ácido hialurônico e o colágeno já foram utilizados na produção de *scaffolds* por impressão 3D e mostraram resultados positivos no campo da biomedicina, especificamente na engenharia de tecidos e na medicina regenerativa (WANG et al, 2018).

Por um lado, uso da celulose sem tratamento químico é considerado inviável para a impressão 3D à base de extrusão, uma vez que ela se decompõe termicamente antes de fundir e atingir a viscosidade necessária. Por outro lado, hidrogéis à base de nanofibra de celulose podem ser considerados percursos nessa investida (WANG et al, 2018). A impressão 3D utilizando nanocelulose já foi executada por alguns pesquisadores, e os resultados dos testes indicam que tecidos à base de CNF produzidos a partir desse método apresentam boas biocompatibilidade, fidelidade, estabilidade, capacidade de impressão e flexibilidade e extensibilidade em condições secas e úmidas (AJDARY et al, 2019; HUAN et al, 2019; PEDROTTI et al, 2019). Entretanto, existem ainda desvantagens inerentes aos materiais impressos à base de celulose, como a relativa fragilidade dos materiais impressos, devido à fraca ligação entre as camadas do material (WANG et al, 2018).

Outros desafios atrelados à impressão 3D de pastas de nanocelulose que este projeto busca solucionar são: a produção de tintas de nanocelulose imprimíveis com boas propriedades reológicas (devem ser pseudoplásticos, não fluir com tensões baixas, possuir módulo elástico finito e apresentar rápida recuperação elástica); e a densificação correta do material após a impressão 3D, relacionada à agregação das nanopartículas, que, em um grau indesejado, pode causar encolhimento e deformação das peças, além de más propriedades mecânicas (HAUSMANN et al, 2020).

Objetivo: O objetivo geral do projeto é o de garantir o melhoramento de propriedades mecânicas de materiais à base de nanocelulose produzidos via impressão 3D e impedir que estes se desfaçam em ambientes aquosos ou de alta umidade.

Os objetivos específicos são: desenvolver tintas à base de nanocelulose que tenham capacidade de impressão, avaliando tanto os parâmetros reológicos da tinta quanto os de impressão; e avaliar as propriedades mecânicas dos materiais à base de CNF por impressão 3D, com destaque para a rigidez e sensibilidade à água.

Metodologia: Para cumprir o objetivo geral e os específicos, o projeto será distribuído em forma de cascata, de maneira que o cumprimento de uma etapa dá início à próxima.

Como a impressão 3D tem um papel fundamental no projeto, a primeira etapa será a de comissionamento da impressora 3D, adquirida pelo Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do CNPEM. Para isso, tintas comerciais serão utilizadas, simulando o que se pretende fazer com as dispersões de nanocelulose fibrilada e biopolímeros nas etapas seguintes.

Posteriormente, garantindo o bom funcionamento da impressora 3D, serão preparadas as dispersões de nanocelulose a partir do bagaço de cana de açúcar. Esse preparo segue metodologias já bem estabelecidas no grupo de pesquisa (PINTO; BERNARDES; REZENDE, 2019). As amostras de bagaço de cana serão moídas em moinhos de faca e secas ao ar. Em seguida, serão utilizados métodos físicos de separação para remover partículas indesejadas. Posteriormente, será realizado um pré-tratamento para remoção da lignina e da hemicelulose, denominado organossolve, seguido de um processo de branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio básico.

À superfície das fibras branqueadas serão adicionados grupos trimetilamônio, como proposto por Gray e colaboradores (2008). Os grupos catiônicos serão adicionados à superfície da celulose através da reação com cloreto de (epoxipropil) metilamônio. Posteriormente, as fibras catiônicas serão passadas em um microfluidizador para desfibrilar as macrofibras até a formação das nanofibras (CNFs). Para se obter dispersões com alto teor de CNF e que possuam características reológicas para a impressão, nanofibras com diferentes razões de aspecto e grau de substituição poderão ser produzidas.

Com as dispersões preparadas, serão realizados testes com seringa, de modo a simular a impressão 3D. Essa etapa é importante para avaliar os parâmetros reológicos e de impressão das tintas preparadas, sem fazer uso do equipamento. Dessa forma, será possível garantir que na etapa de impressão as tintas à base de nanocelulose apresentam uma performance razoável.

Tendo as etapas anteriores completas, o projeto partirá para o uso das tintas à base de nanocelulose na impressora 3D. Será utilizada uma impressora 3D com técnica *inkjet* da *Tissue Labs*.

Referências Bibliográficas

- AJDARY, R.; SIGI, H.; EZAZI, N. Z.; XIANG, W.; GRANDE, R.; SANTOS, H. A.; and ROJAS O. J. Acetylated Nanocellulose for Single-Component Bioinks and Cell Proliferation on 3D-Printed Scaffolds. *Biomacromolecules* 2019 20 (7), 2770-2778. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b00527>
- EICHHORN, S.J., DUFRESNE, A., ARANGUREN, M. et al. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *J Mater Sci* 45, 1–33 (2010). <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3874-0>.
- HASANI, M.; CRANSTON, E. D.; WESTMAN, G.; GRAY, D. G. Cationic Surface Functionalization of Cellulose Nanocrystals. *Soft Matter* 2008, 4 (11), 2238–2244. <https://doi.org/10.1039/B806789A>.
- HAUSMANN, M.; SIQUEIRA, G.; LIBANORI, R.; KOKKINIS, D.; NEELS, A.; ZIMMERMANN, T.; STUDART, A. 3D Printing: Complex-Shaped Cellulose Composites Made by Wet Densification of 3D Printed Scaffolds. *Adv. Funct. Mater.* (2020). <https://doi.org/10.1002/adfm.202070024>
- HUAN, S.; AJDARY, R.; BAI, L.; KLAR, V.; and ROJAS, O. J.; Low Solids Emulsion Gels Based on Nanocellulose for 3D-Printing. *Biomacromolecules* 2019 20 (2), 635-644 <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b01224>
- ISIKGOR, H. F.; BECER, R. C. Lignocellulosic Biomass: A Sustainable Platform for the Production of Bio-Based Chemicals and Polymers. *Polym. Chem.* 2015, 6 (25), 4497–4559. <https://doi.org/10.1039/C5PY00263J>.
- KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50 (24), 5438–5466. <https://doi.org/10.1002/anie.201001273>.
- OPERAMOLLA, A. Recent Advances on Renewable and Biodegradable Cellulose Nanopaper Substrates for Transparent Light-Harvesting Devices: Interaction with Humid Environment. *International Journal of Photoenergy* (2019) <https://doi.org/10.1155/2019/3057929>
- PEDROTTI, D. M.; KUZMENKO, V.; KARABULUT, E.; SUGRUE, A. M.; LIVIA, C.; VAIDYA, V. R.; McLEOD, C. J.; ASIRVATHAM, S. J.; GATENHOLM, P.; KAPA, S. Three-Dimensional Printed Biopatches With Conductive Ink Facilitate Cardiac Conduction When Applied to Disrupted Myocardium. *Arrhythmia and Electrophysiology* 2019 17 <https://doi.org/10.1161/CIRCEP.118.006920>
- PINTO, L. O.; BERNARDES, J. S.; REZENDE, C. A.; Low Energy Preparation of Cellulose Nanofibers from Sugarcane Bagasse by Modulating the Surface Charge Density. *Carbohydrate Polymers* 2019 , 218, 145-153. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.04.070>
- REJESKI, D.; ZHAO, F.; HUANG, Y. Research needs and recommendations on environmental implications of additive manufacturing. *Addit Manuf* (2018) 19:21–28. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.10.019>
- RESASCO, D.E., WANG, B. & SABATINI, D. Distributed processes for biomass conversion could aid UN Sustainable Development Goals. *Nat Catal* 1, 731–735 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0166-6>
- WANG, Q., SUN, J., YAO, Q. et al. 3D printing with cellulose materials. *Cellulose* 25, 4275–4301 (2018).