



## INFLUÊNCIA DA HEMICELULOSE NA FORMAÇÃO DE NANOFIBRILAS

Francine C. Claro<sup>1</sup>, Mailson de Matos<sup>1\*</sup> e Washington L. E. Magalhães<sup>2</sup>

*1 - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, PR*

*2 - Embrapa Florestas, Colombo, PR, washington.magalhaes@embrapa.br*

**Resumo:** É crescente o interesse na utilização da celulose nanofibrilada devido as suas propriedades físicas como alta resistência, baixa densidade e translucidez, além dos benefícios ecológicos. A polpa celulósica obtida pelo processo Kraft frequentemente utilizada no processo de obtenção da nanofibrilas apresenta cerca de 15% em massa de hemicelulose, sendo importante avaliar a influência da hemicelulose na formação das nanofibras. Para tal, foram produzidas suspensões de nanocelulose uma com hemicelulose e outra na qual a hemicelulose foi extraída, obtidas pelo método mecânico de desfibrilação da celulose. As técnicas empregadas para a caracterização foram difração de raios x, microscopia eletrônica de transmissão e reologia. O comportamento reológico mostrou que a extração da hemicelulose exclui a necessidade de uma tensão inicial para escoamento, ocorrendo também a redução da cristalinidade da celulose e a aglomeração das nanofibrilas.

**Palavras-chave:** hemicelulose, reologia, nanofibras, cristalinidade.

### *Influence of hemicellulose in the formation of nanofibrils.*

**Abstract:** Is growing interest in the use of cellulose nanofibrillated due to its physical properties such as high strength, low density and translucency, in addition to the environmental benefits. The cellulosic pulp obtained from the Kraft process often used in the process of obtaining the nanofibres show some 15% of hemicellulose, being important to evaluate the influence of the hemicellulose in the formation of nanofibres. For this purpose, nanocellulose suspensions were produced with hemicellulose and another in which the hemicellulose was extracted, obtained by mechanical method of defibrillation of cellulose. The techniques employed for characterization was x-ray diffraction, transmission electron microscopy and rheology. Rheological behavior showed that extraction of hemicellulose delete the need for initial tension for disposal, also reducing the crystallinity of cellulose and the agglomeration of nanofibres.

**Keywords:** hemicellulose, rheology, nanofibers, crystallinity

### **Introdução**

A celulose sendo o polímero natural de maior abundância terrestre possui diversas aplicações industriais sendo a mais comum a produção de papel [1]. Devido a crescentes preocupações ambientais veem aumentando o interesse por polímeros naturais como substituintes de polímeros sintéticos. Nos vegetais a celulose está associada a hemicelulose que juntamente com a lignina formam os componentes da parede celular. Após o processo industrial de branqueamento, a polpa produzida possui cerca de 15% em massa de hemicelulose [2,3].

Durante as últimas décadas, novas maneiras de utilizar a celulose emergiram, como o uso da nanotecnologia potencializando propriedades físicas e químicas obtendo a celulose microfibrilada (CMF) [4]. A CMF é produzida a partir da polpa de celulose por processos de desintegração mecânica, podendo ser combinada com pré-tratamentos químicos ou enzimáticos. A CMF, apresenta até vários micrômetros de comprimento e o diâmetro na escala nano [5]. A CMF apresenta a tendência de formar estruturas de rede contínuas e emaranhadas em suspensões aquosas [6,7]. Devido a esta propriedade, a CMF é obtida como uma suspensão de água diluída normalmente abaixo de 3% em massa de conteúdo sólido. Devido à sua microestrutura particular, a CMF tem propriedades reológicas específicas em ambientes aquosos. Neste trabalho, prepararam-se

suspensões de nanofibrilas celulose com e sem hemicelulose afim de avaliar a influência das poliozes na reologia das suspensões e a caracterização das nanofibrilas obtidas.

## Experimental

### *Extração da hemicelulose*

Para 60 g da polpa celulósica de *pinus sp.* foram adicionados 300 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 17,5%. Foram feitas mais 3 adições de 150 mL de NaOH a cada 5 minutos, deixando a polpa repousar por 30 min. Sob agitação foram adicionados 990 mL de água destilada, deixando-a repousar por 1 h. A mistura foi filtrada e lavada com 3 L de NaOH 8,3% e água destilada quente. O material permaneceu imerso em 450 mL de ácido acético 10% durante 3 min e posteriormente foi lavado com água destilada até atingir pH neutro. Em seguida foi seco em estufa 60°C por 24 h.

### *Preparo das suspensões de nanofibrilas*

Para obtenção da celulose nanofibrilada, a polpa celulósica foi dispersa em água destilada e homogeneizada em liquidificador laboratorial para obtenção de uma pasta, na concentração 2 % em base seca. Em seguida esta pasta foi submetida a um processo mecânico de desfibrilação, em um moinho de pedras rotativas *Super Masscoloider Masuko Sangyo*, sob rotação de 1500 rpm e 20 passes, sendo o passe um ciclo completo de moagem da pasta. Através do processo mecânico de compressão e forças de cisalhamento quando a polpa é forçada pela abertura entre os discos ocorre o processo de desfibrilação mecânica, resultando na nanofibrilas de celulose. Este procedimento foi realizado para a polpa com hemicelulose (PCH) e para a polpa sem hemicelulose (PSH).

### *Caracterização das suspensões*

O comportamento reológico das suspensões foi avaliado utilizando-se *Reômetro HAAKE Rheo stress 600*, porta amostras PP35 a temperatura ambiente, localizado no Laboratório de Biopolímeros da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

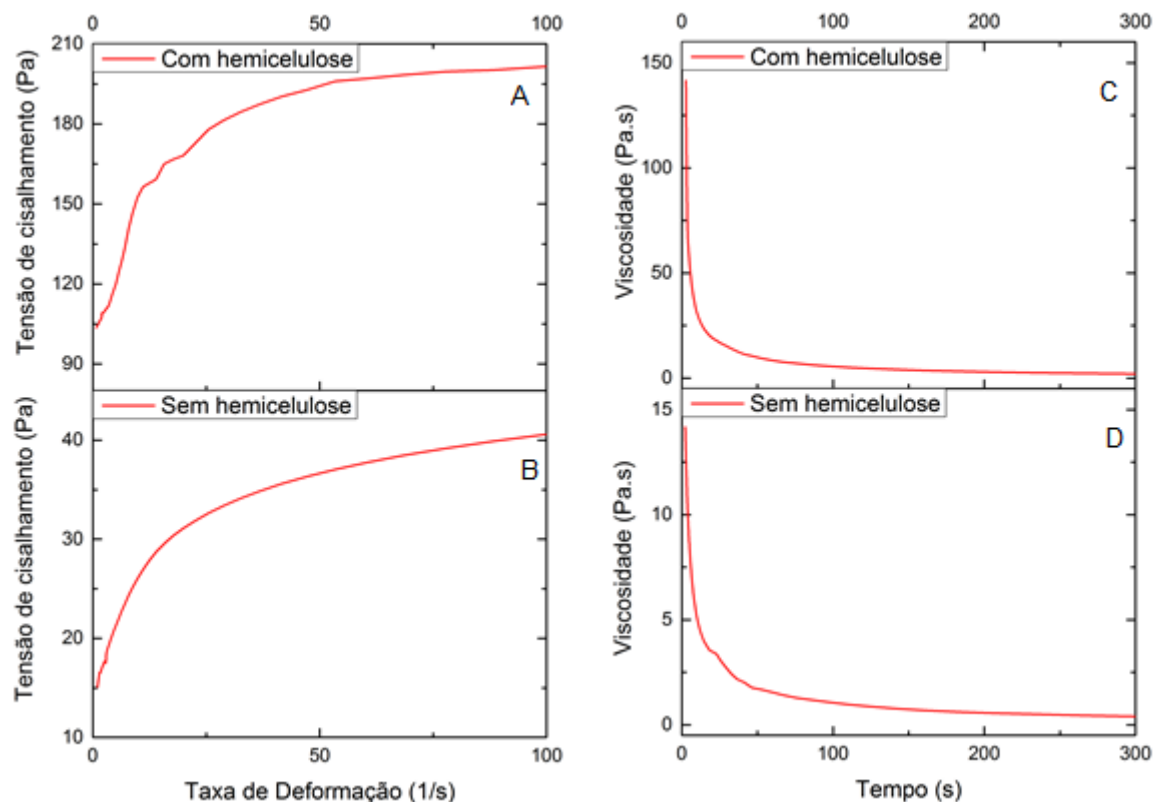
As estruturas e as dimensões das nanofibrilas de celulose em suspensão foram analisadas por Microscópio Eletrônico de Transmissão modelo JEM 1200 EX-II da JEOL localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

A cristalinidade da celulose foi determinada com difratômetro de Raios-X XRD 7000 da SHIMADZU, localizado no Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação no Departamento de Física da UFPR. Operando a 40 kV com uma corrente 20 mA e velocidade de 2 °/min usando radiação de Cu-K $\alpha$ .com comprimento de onda de 0,15418 nm.

## Resultados e Discussão

A Fig. 1 apresenta os resultados do comportamento reológico das suspensões de nanocelulose. Avaliando as relações entre taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento (Fig. 1A e 1B), observa-se que a relação entre elas não é linear, portanto o fluido é classificado como não-newtoniano. Como ocorre a redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento aplicada, esses fluidos são classificados como pseudoplásticos [8]. Observa-se na Fig. 1A que a suspensão de PCH necessita de uma tensão maior que 100 Pa para iniciar o escoamento. Essa tensão inicial elevada não é observada para a suspensão de PSH. Portanto, a suspensão de PSH é um fluido pseudoplástico puro e a suspensão de PCH é um fluido pseudoplástico de Herschel-Bulkley, devido a necessidade da tensão inicial para o escoamento.

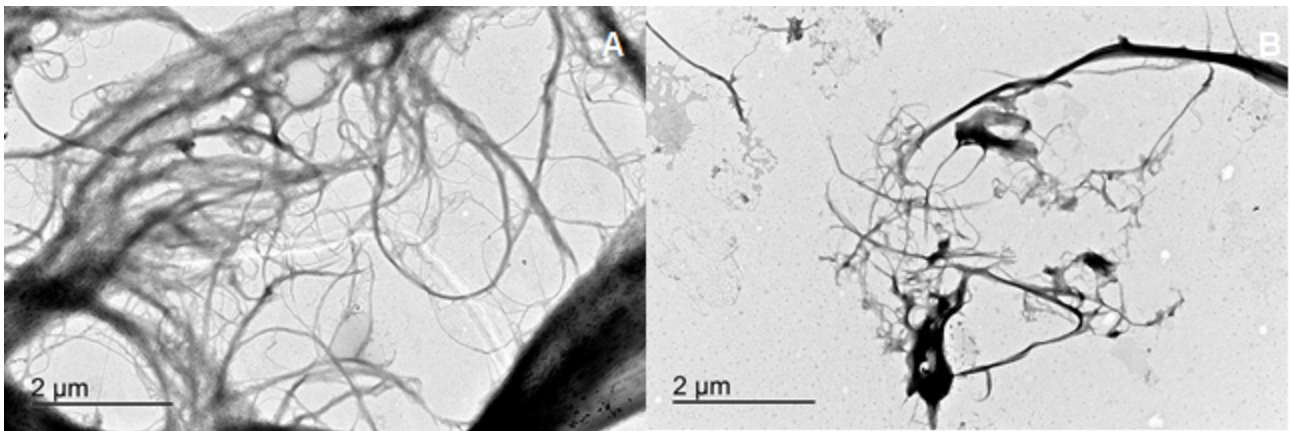
Tanto a suspensão de polpa com hemicelulose (Fig. 1C) e a suspensão de polpa sem hemicelulose (Fig. 1D) apresentaram comportamento de fluido não newtoniano do tipo tixotrópico, uma vez que houve a redução da viscosidade em função do tempo [8]. Isso ocorre em razão do enfraquecimento das interações existentes entre as moléculas, fenômeno conhecido por histerese.



**Figura 1** – Comportamento reológico das suspensões de nanocelulose.

As suspensões de nanofibrilas foram submetidas à microscopia eletrônica de transmissão (MET) para observar as dimensões e as estruturas das nanofibrilas obtidas pelo processo de desfibrilação mecânica.

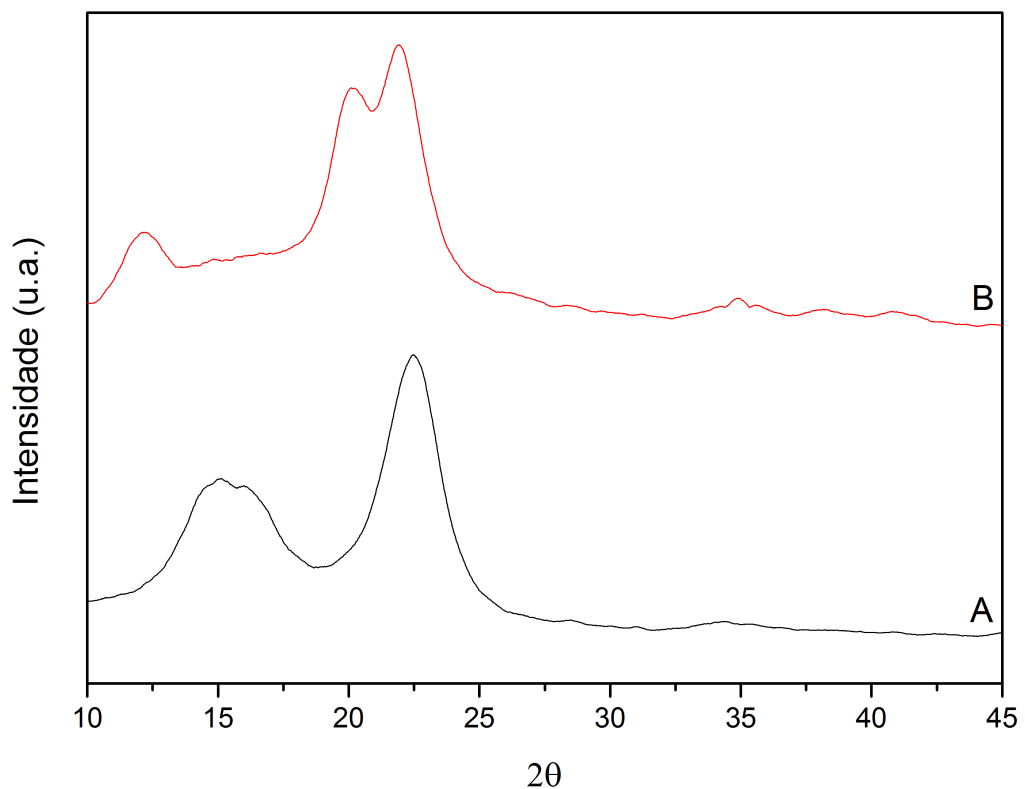
A Fig. 2 apresenta micrografias das suspensões da polpa com hemicelulose (PCH) (Fig. 1B) e da polpa sem hemicelulose (PSH) (Fig. 2B). É possível observar que o processo de desfibrilação mecânica resultou na fibrilação da parede celular das fibrilas da polpa com hemicelulose obtendo nanofibrilas dispersas e de diâmetros variados. Já na Fig. 2B é possível observar que a suspensão da polpa sem hemicelulose apresenta nanofibrilas agregadas em relação a suspensão da PHC. As hemiceluloses servem como inibidores da coalescência das microfibrilas durante a secagem, ou seja, estão firmemente ligadas as microfibrilas de celulose através de múltiplas ligações de hidrogênio preenchendo o espaço entre as microfibrilas e atuando como uma barreira física inibindo a agregação das mesmas e facilitando a nanofibrilação. Além de proporcionar aderência as nanofibras contribuindo para a redução da expansão térmica e aumento das propriedades mecânicas [9,10]. A suspensão da PSH permitiu com que as fibrilas de celulose agregassem, devido a retirada das polioses. Contudo, o processo de desfibrilação mecânica foi eficiente, expondo as microfibrilas da parede celular vegetal, mesmo com a coalescência das fibrilas.



**Figura 2** – Micrografias de MET das suspensões de nanocelulose: A) com hemicelulose; B) sem hemicelulose. Magnificação: 3.000x.

A Fig. 3 apresenta a os picos cristalinos obtidos para a nanocelulose com e sem hemicelulose. É possível observar que o processo de extração da hemicelulose converteu a celulose I em celulose II. A celulose I apresenta picos cristalinos em aproximadamente  $15,1$  e  $22,4^\circ$  enquanto a celulose II apresenta picos híbridos entre  $12,0^\circ$  e  $14,8^\circ$ ;  $20,1^\circ$  e  $22,0^\circ$ . O tratamento alcalino faz com que o reagente penetre na estrutura da celulose quebrando as ligações de hidrogênio intermoleculares, deixando a estrutura mais estável, ocorrendo um rearranjo na estrutura interna para a celulose II [11,12].

O índice de cristalinidade (IC) da celulose foi calculado pelo método sugerido por Segal et al., 1959 [13], ou seja, pela diferença da intensidade máxima da difração ( $22^\circ < 2\theta < 23^\circ$ ) que representa o material cristalino, e da intensidade mínima da difração ( $18^\circ < 2\theta < 19^\circ$ ) que representa o material amorfo. Resultando em um IC de 72 % para PCH e 65 % para PSH, portanto além da conversão de celulose I em celulose II, ocorreu uma redução da cristalinidade do material devido ao tratamento alcalino.



**Figura 3** – Difrátogramas das suspensões de nanocelulose: A) com hemicelulose; B) sem hemicelulose.

## Conclusões

A remoção da hemicelulose causa alterações nas características das suspensões de nanofibrilas de celulose, alterando o comportamento reológico do fluido, reduzindo a necessidade de tensão inicial para o escoamento. Devido ao tratamento alcalino ocorre também a redução da cristalinidade e a conversão da celulose para celulose II. Entretanto, apesar de ocorrer a formação das nanofibrilas, a ausência da hemicelulose permite a aglomeração das nanofibras, dificultando a obtenção de filmes uniformes.

## Agradecimentos

Agradecemos a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária e à Universidade Federal do Paraná, pela disponibilização de seus laboratórios e à CAPES pelas bolsas de estudo.

## Referências Bibliográficas

1. N. Hoenich. *BioResources*. 2006, 1, 270 - 280.
2. W. Carvalho et al. *Quim. Nova*. 2009, 32, 2191 – 2195.
3. T. Hayashi; M. P. Marsden ; D. Delmer. *Plant Physiology*. 1987, 83, 384 – 389.
4. S. Kamel. *Polymer Letters*. 2007, 1, 546 – 575.
5. J. Vartiainen; T. Pöhler; T. Sirola. H. Alenius, et al. *Cellulose*. 2011, 18, 775-786.
6. A. Karppinen; T. Saarinen; J. Salmela; A. Laukkanen; M. Nuopponen; J. Seppälä. *Cellulose*. 2012, 19, 1807-1819.
7. T. Saarinen; J. Salmela; J. Seppälä. *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society*. 2012, 20, 113-116.
8. G. Schramm, *Reologia e Reometria – Fundamentos Teóricos*, Editora Artliber LTDA, São Paulo, 2006.
9. A Chaker; et al. *Cellulose*. 2013, 20, 2863-2875.
10. S. Iwamoto; K, Abe; H, Yano et al. *Scanning Electron Microscopy*. 2008, 1022-1026.
11. E. C. Lengowski, et al. *Sciebtia Forestalis/Forest Sciences*. 2013, 41, 185-194.
12. H, Wang; et al. *Cellulose*. 2014, 21, 1505-1515.
13. L, Segal; J. J. Creely; A. E. Martin; C. M. Conrad. *Text. Res. J.*. 1959, 29, 786-794.