

INFLUÊNCIA DA HEMICELULOSE NA REOLOGIA DE SUSPENSÕES DE NANOCELULOSE E NA FORMAÇÃO DE FILMES DE NANOFIBRILAS

Francine C. Claro¹, Mailson de Matos² e Washington L. E. Magalhães³

1 - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná (UFPR), ceconclaro@gmail.com; 2 - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná (UFPR), mailsondematos@gmail.com; 3 – Embrapa Florestas, Colombo, PR, washington.magalhaes@embrapa.br

Classificação: Processamento de filmes nanoestruturados para embalagens e conservação de alimentos.

Resumo

É crescente o desenvolvimento de filmes nano-estruturados para uso em embalagens. Nesse contexto, a utilização de celulose nanofibrilada é interessante devido às suas propriedades físicas: como alta resistência, baixa densidade e translucidez, além dos benefícios ecológicos. A polpa celulósica utilizada no processo de obtenção da nanofibrilas apresenta cerca de 15% em massa de hemicelulose, portanto é importante compreender qual o efeito da hemicelulose nas propriedades dos filmes de nanofibras. Para isso, foram produzidas suspensões de nanocelulose uma com hemicelulose e outra na qual a hemicelulose foi extraída com tratamento alcalino. As suspensões foram obtidas pelo método mecânico de desfibrilação. Os filmes foram produzidos com gramaturas de 40 e 50 g/m². O comportamento reológico mostrou que a extração da hemicelulose exclui a necessidade de uma tensão inicial para escoamento. A extração da hemicelulose causou a aglomeração das nanofibrilas, bem como reduziu as tensões de tração e arrebentamento em 80%. A extração da hemicelulose também faz com que o filme deixe de ser impermeável ao ar, além de torná-lo opaco. Portanto, a hemicelulose atua como um inibidor da coalescência das microfibrilas, proporcionando adesão e aumento das propriedades mecânicas.

Palavras-chave: Hemicelulose; Reologia; Nanofibras; Resistência à tração; Permeabilidade ao ar.

INFLUENCE OF HEMICELLULOSE IN THE REOLOGY OF NANOCELLULOSE SUSPENSIONS AND THE FORMATION OF NANOFIBRILS FILMS

Abstract

The development of nano-structured films for packaging is growing. In this context, the use of nanofibrillated cellulose is interesting due to its physical properties: as high strength, low density and translucency, besides the ecological benefits. The cellulosic pulp used in the process of obtaining the nanofibrils has about 15% by mass of hemicellulose, so it is important to understand the effect of hemicellulose on the properties of nanofibres. For this, suspensions of one nanocellulose with hemicellulose were produced and another in which the hemicellulose was extracted with basic treatment. Suspensions were obtained by the mechanical defibrillation method. The films were produced with weights of 40 and 50 g / m². The rheological behavior showed that the extraction of the hemicellulose excludes the necessity of an initial tension for flow. Removal of the hemicellulose caused the agglomeration of the nanofibrils, as well as reducing tensile and burst tensions by 80%. The extraction of the hemicellulose also causes the film to no longer be impermeable to air, and makes them opaque. Therefore, hemicellulose acts as an inhibitor of the coalescence of microfibrils, providing adhesion and increase of the mechanical properties.

Keywords: Hemicellulose; Rheology; Nanofibers; Tensile strength; Air permeability.

1 INTRODUÇÃO

A celulose sendo o polímero natural de maior abundância terrestre possui diversas aplicações industriais sendo a mais comum a produção de papel (HOENICH, 2006). Devido a crescentes preocupações ambientais veem aumentando o interesse por polímeros naturais como substituintes de

polímeros sintéticos, principalmente para a produção de embalagens para alimentos (CARVALHO et al., 2009). Após o processo industrial de branqueamento de madeira, a polpa celulósica produzida, possui cerca de 15% em massa de hemicelulose. O termo hemicelulose é utilizado para denominar grupos distintos de polissacarídeos de cadeia ramificada e de baixa massa molecular, constituídos por açúcares pentoses e/ou hexoses, ácidos urônicos e grupos acetil (CARVALHO et al., 2009).

Novas maneiras de utilizar a celulose surgiram nas últimas décadas, como o uso da nanotecnologia potencializando propriedades físicas e químicas obtendo a celulose microfibrilada (CMF) (KAMEL, 2007). A CMF, apresenta até vários micrômetros de comprimento e o diâmetro na escala nano (VARTIAINEN et al., 2011). A CMF apresenta a tendência de formar estruturas de rede contínuas e emaranhadas em suspensões aquosas (KARPPINEN et al., 2012). 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. As microfibrilas de celulose estão estreitamente ligadas, as hemiceluloses, através de múltiplas ligações de hidrogênio que enchem o espaço entre as microfibrilas e atuam como uma barreira física que inibe a agregação de nanofibras e facilita a nanofibrilação (IWAMOTO; ABE; YANO, 2008).

Neste trabalho, prepararam-se suspensões de nanofibrilas de celulose com e sem hemicelulose a fim de avaliar a influência das polioses na reologia das suspensões e a caracterização das nanofibrilas obtidas, bem como a influência das hemiceluloses nos filmes produzidos com essas nanofibras.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Extração da hemicelulose e preparo das suspensões de nanofibras

Foram adicionados 300 mL de NaOH (17,5%) a 60 g da polpa celulósica de *pinus sp.*, foram realizadas mais 3 adições de 150 mL de NaOH (17,5%) a cada 5 min. A mistura foi mantida em reação por 30 min. Sob adição foram adicionados 990 mL de água destilada e mantido em repouso por 1 h. A mistura então foi filtrada e lavada com 3 L de NaOH (8,3%) e água destilada quente. O material foi imerso em 450 mL de ácido acético 10% por 3 min, em seguida lavado com água destilada até pH 7.

A polpa celulósica foi dispersa em água destilada e homogeneizada em liquidificador, para obtenção de uma pasta com concentração de 2% em massa. Em seguida essa mistura 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. Este procedimento foi realizado para a polpa com hemicelulose (PCH) e para a polpa sem hemicelulose (PSH).

2.2 Produção e caracterização dos filmes de nanofibrilas

Filmes com gramaturas de 40 e 50 g/m² foram produzidos por filtração com membranas de nylon de abertura de 22 µm. As massas da suspensão necessária para obter os filmes foram diluídas em água destilada até uma concentração de 3×10^{-3} g.mL⁻¹, as misturas foram agitadas durante 1 min até completa homogeneização. Depois de serem filtrados em membrana de nylon de 22 µm, suportada em peneiras de 60 mesh. Os filmes foram secos sob pressão a 60 °C/24 h.

Os filmes de nanofibras foram caracterizados por: absorção de água; Permeabilidade da passagem de ar; Teste de tração; Teste de arrebentamento; MEV. O comportamento reológico das suspensões foi avaliado utilizando-se *Reômetro HAAKE Rheo stress 600*.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Comportamento reológico das suspensões

Avaliando as variações da tensão de cisalhamento versus a taxa de cisalhamento aplicada as suspensões de nanocelulose (Figura 1B), observa-se que a relação entre elas é não 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 (SCHRAMM, 2006). Observa-se na Figura 1B 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 à necessidade da tensão inicial para o escoamento.

Tanto a suspensão de polpa com hemicelulose e a suspensão de polpa sem hemicelulose apresentaram comportamento de fluido não newtoniano do tipo tixotrópico (Figura 1A), uma vez que houve a redução da viscosidade em função do tempo (SCHRAMM, 2006). Isso ocorre em razão do enfraquecimento das interações existentes entre as moléculas, fenômeno conhecido por histerese.

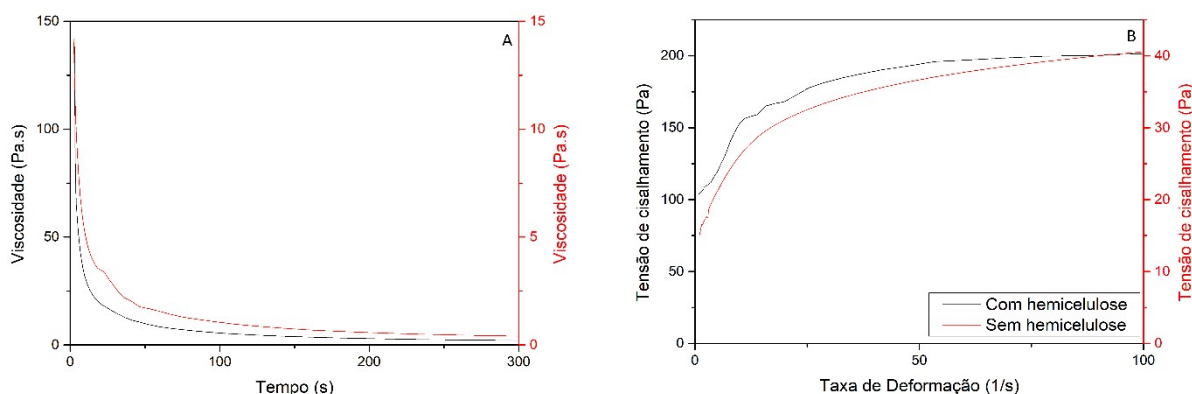


Figura 1. Comportamento reológico das suspensões de nanocelulose.

3.2 Caracterização dos filmes

O filme com hemicelulose é homogêneo e translúcido. A diferença com o papel comum é largura das fibras formadoras e o tamanho das cavidades intersticiais. Se as nanofibrilas de celulose estão densamente próximas e os interstícios entre as fibras são pequenos o suficiente para evitar espalhar a luz, o material celulósico torna-se translúcido (Figura 2A). Isto é evidenciado nas micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 2B), que mostra a superfície uniforme, não porosa e compacta. Após o tratamento da polpa celulósica para a extração da hemicelulose em meio alcalino, foram obtidos filmes de nanofibrilas de celulose. Os filmes obtidos eram visivelmente não uniformes e menos resistentes em comparação aos filmes obtidos a partir da polpa bruta. As micrografias do filme sem hemicelulose (Figura 2C) mostram a superfície não uniforme e altamente porosa.

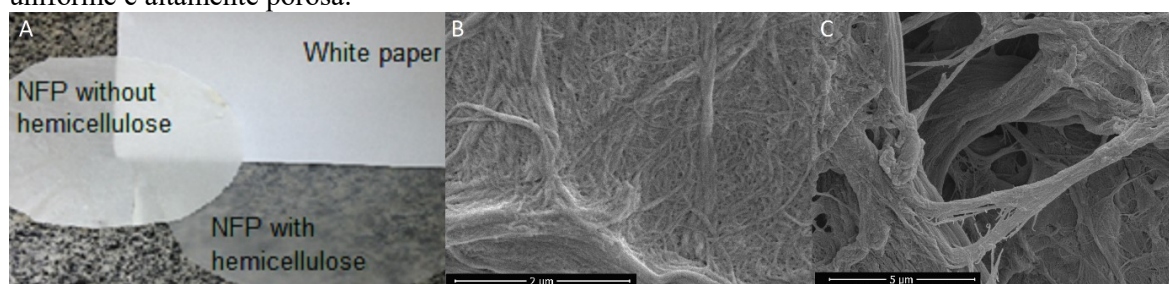


Figura 1. A) Filme sem hemicelulose, papel branco, filme com hemicelulose; B) Micrografias do filme com hemicelulose, ampliação: 30kX; C) Micrografias do filme sem hemicelulose, ampliação: 10kX

A presença de hemicelulose no processo de desfibrilação mecânica permitiu uma melhor união e melhor rearranjo das nanofibrilas, formando uma estrutura mais uniforme e compacta, reduzindo a espessura do filme. Nos filmes da polpa tratada, a coalescência das nanofibrilas faz com que a superfície do filme não seja uniforme e compacta apresentando maior espessura. A estrutura compacta e de baixa porosidade reduz a capacidade de penetração da água. Um maior número de fibrilas devido a uma gramatura produz filmes mais compactos, com menor porosidade devido à maior área de contato das fibrilas e maior interação entre elas, o que leva a uma menor capacidade de penetração de água e menor absorção de água em relação ao filme de menor gramatura. O filme sem hemicelulose possui alta porosidade que permite uma maior penetração e retenção da água e, conseqüentemente,

maior absorção de água. A morfologia compacta, muito densa e de baixa porosidade cria uma resistência à passagem de ar nos filmes da PCH, no entanto, a ausência de hemicelulose gera grandes cavidades na morfologia do filme que permitem a passagem do ar após um certo tempo.

Tabela 1. Propriedades físicas dos filmes de nanofibras

Amostra	Espessura (μm)	Absorção de água - Cobb ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	Permeabilidade ao ar - Gurley ($\text{s}\cdot 100\text{ cm}^3$)	Resistência à Tração (MPa)	Resistência ao arrebentamento (KPa)
FCH40	45 \pm 3 a	63 \pm 9 a	0	47 \pm 6 a	400 \pm 20 a
FCH50	45 \pm 6 a	34 \pm 5 b	0	63 \pm 2 b	580 \pm 30 b
FSH40	80 \pm 11 b	(13 \pm 2).10 c	(20 \pm 9).10 a	11 \pm 1 c	80 \pm 10 c
FSH50	90 \pm 20 c	(13 \pm 2).10 c	(4 \pm 1).100 b	10,4 \pm 0,7 c	117 \pm 8 d

FCH40: Filme com hemicelulose de 40 g/m²; FCH50: Filme com hemicelulose de 50 g/m²; FSH40: Filme sem hemicelulose de 40 g/m²; FSH50: Filme sem hemicelulose de 50 g/m². Os índices "a", "b", "c", e "d" indicam valores estatisticamente distintos para um nível de confiança de 95 %.

As propriedades mecânicas dependem das ligações das fibras e os filmes porosos possuem um número menor de ligações de interface e menores índices de resistência mecânica. Filmes com diferentes porosidades possuem diferentes propriedades mecânicas. O maior número de poros gera uma menor resistência à tração (ZHU et al., 2014). Folhas com maior teor de hemicelulose apresentaram maior rigidez e resistência à tração (MOLIN; TEDER, 2002). As polioses na superfície das fibras da polpa aderem às fibras no filme, inibindo a deformação. Portanto, as hemiceluloses contribuem para a adesão entre as nanofibrilas no estado seco, levando a uma melhora na rigidez e resistência (IWAMOTO; ABE; YANO, 2008).

4 CONCLUSÃO

A remoção da hemicelulose causa perda de translucidez, bem como redução drástica das propriedades mecânicas. Logo, não é interessante a retirada da hemicelulose para a confecção de filmes de nanofibras.

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

- CARVALHO, W. et al. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. *Quim. Nova*, v. 32, n. 8, p. 2191–2195, 2009.
- HOENICH, N. Cellulose for medical applications: Past, Presente and Future. *BioResources*, v. 1, n. 2, p. 270–280, 2006.
- IWAMOTO, S.; ABE, K.; YANO, H. The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics. *Biomacromolecules*, v. 9, n. 3, p. 1022–1026, 2008.
- KAMEL, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites: A Mini Review. *Polymer Letters*, v. 1, n. 9, p. 546–575, 2007.
- KARPPINEN, A. et al. Flocculation of microfibrillated cellulose in shear flow. *Cellulose*, v. 19, n. 6, p. 1807–1819, 2012.
- MOLIN, U.; TEDER, A. Importance of cellulose/hemicelulose-ratio for pulp strength. *Pulp Pap Res J Nord*, v. 17, p. 14–28, 2002.
- SCHRAMM, G. *Reologia e Reometria – Fundamentos Teóricos*. São Paulo: Editora Artliber LTDA, 2006.
- VARTIAINEN, J. et al. Health and environmental safety aspects of friction grinding and spray drying of microfibrillated cellulose. *Cellulose*, v. 18, n. 3, p. 775–786, 2011.
- ZHU, H. et al. Transparent paper: fabrications, properties, and device applications. *Energy Environ. Sci.*, v. 7, n. 1, p. 269–287, 2014.