

Propriedades físicas e mecânicas de filmes nanoestruturados obtidos a partir de polpa Kraft de *Pinus* sp. não branqueadaPhysical and mechanical properties of nano-structured films produced from the unbleached *Pinus* sp. kraft pulpLívia Cássia Viana¹, Graciela Ines Bolzon de Muniz² e Washington Luiz Esteves Magalhães³

Resumo

Celulose nanofibrilada apresenta capacidade de gerar fortes ligações de hidrogênio e produzir um material com elevadas propriedades mecânicas. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do número de passes no processo mecânico de desfibrilação de obtenção de celulose nanofibrilada sobre as propriedades e características de filmes nanoestruturados. Foi utilizada polpa Kraft não-desfibrilada de *Pinus* sp. Foram avaliados sete diferentes números de passes da polpa (0, 2, 5, 10, 20, 30 e 40) pelo moinho desfibrilador Super Masscolloider Masuko Sangyo. O aumento do número de passes resultou na diminuição do índice de cristalinidade da celulose nanofibrilada. Filmes nanoestruturados apresentaram valores estatisticamente superiores de densidade e propriedades de resistência à tração e ao arrebentamento em relação aos filmes de celulose sem tratamento mecânico. Os valores máximos para resistência à tração e ao arrebentamento foram obtidos para os filmes com até 10 passes pelo moinho. Os maiores valores de densidade e propriedades mecânicas apresentados pelos filmes nanoestruturados deve-se à estrutura mais compacta e de menor porosidade proporcionada pela maior superfície de contato das nanofibrilas de celulose.

Palavras-chave: nanofibrilas, densidade, resistência a tração, índice de cristalinidade.

Abstract

Nano-fibrillated cellulose presents a great capacity to form strong inter fibril hydrogen bonds that produce a material with high resistance properties. This work aims to investigate the influence of the number of passes in the process of obtaining nano-fibrillated cellulose on the properties and features of nanostructured films. Unbleached Kraft *Pinus* sp. pulp was used. Seven different pulp passes (0, 2, 5, 10, 20, 30 and 40) through the friction grinder Super Masscolloider Masuko Sangyo were investigated: The increase of the number of passes reduced the crystallinity of nano-fibrillated cellulose. The nano-structured films presented density and properties of tensile and bursting resistance statistically superior to normal papers. It was observed that the maximum values of tensile and bursting were achieved through the treatment of 10 passes. Higher density values and mechanical properties were found for nano-structured films, due to the more compact structure and lower porosity provided by greater contact surface of the nano-fibrils.

Keywords: nanofibrils, density, tensile resistance, crystallinity index.

INTRODUÇÃO

A nanotecnologia, que pode ser definida como a ciência que se utiliza da matéria em nível atômico e molecular para a construção de novos produtos, tem despertado a atenção de pesquisadores das mais diversas áreas devido ao seu enorme potencial ainda não totalmente explorado e a grande possibilidade de aplicações nos mais variados setores (DELGADO, 2010; RUIZ-PALOMERO et al., 2017).

A obtenção de nanoestruturas a partir de matérias-primas renováveis e biodegradáveis, como fibras celulósicas, além dos benefícios ecológicos e ambientais possibilita a criação de novos produtos com excelentes propriedades mecânicas e vantagens econômicas (KHALIL et al., 2016; NECHY-PORCHUK et al., 2016). Celulose a partir da madeira tem sido a principal fonte explorada para a

¹Professora Doutora no Departamento de Ciências Florestais. UFPR - Universidade Federal do Paraná. Av. Pref. Lothário Meissner, 900 - Jardim Botânico - 80210-390 - Curitiba, PR, Brasil. E-mail: licvianna@gmail.com.

²Professora Titular no Departamento de Ciências Florestais. UFPR - Universidade Federal do Paraná. Av. Pref. Lothário Meissner, 900 - Jardim Botânico - 80210-390 - Curitiba, PR, Brasil. E-mail: graciela.ufpr@gmail.com.

³Pesquisador Doutor. EMBRAPA Florestas - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Estrada da Ribeira, km 111 - Caixa Postal 319 - 83411000 - Colombo, PR, Brasil. E-mail: washington.magalhaes@embrapa.br.

produção de nanocelulose (CARRASCO, 2011; JOSSET et al., 2014). A celulose é o principal componente da madeira que combinada com a lignina e as hemiceluloses formam uma matéria-prima de alta resistência e durabilidade.

A fibrilação de fibras lignocelulósicas para produção de celulose nanofibrilada tem principalmente empregado tratamentos mecânicos tais como homogeneização, moagem, refinação e “cryo-crushing” (ABE et al., 2007). Autores vêm relatando com sucesso a obtenção de celulose nanofibrilada utilizando o processo mecânico de desfibrilação no moinho desfibrilador ou “grinder” a partir de serragem de madeira ou polpa celulósica. Esse método permite a obtenção de nanofibrilas com largura média em torno de 15 nm e comprimento variando de 2 a 10 micrômetros (IFUKU et al., 2010; SEHAQUI et al., 2011; WANG et al., 2013; ECHYPORCHUK et al., 2015; LAVORATTI et al., 2016).

Celulose nanofibrilada apresenta elevada superfície específica, pelo menos dez vezes maior que a de fibras de celulose, e grande capacidade de gerar ligações de hidrogênio intermoleculares. Além disso, a relação entre o comprimento e diâmetro da fibra é alta em celulose nanofibrilada, formando uma rede rígida, homogênea e com baixa porosidade (LAVOINE et al., 2012).

O aumento do número de ligações de hidrogênio resultante da maior área superficial presente em nanofibrilas relaciona-se com o aumento das propriedades mecânicas em papéis e filmes (SPENCE et al., 2010). Propriedades de tração e arrebentamento dependem diretamente das ligações interfibras e da formação e estrutura do papel. Fibras de menores dimensões e/ou nanofibriladas proporcionam uma maior área específica e mais pontos de contato, aumentando o número de ligações. Devido à maior superfície específica desenvolvida, nanofibrilas também são caracterizadas pelo aumento da acessibilidade, solubilidade e reatividade (IOELOVICH; LARINA 1999).

Tais características tornam-se interessantes para aplicações da celulose nanofibrilada como, por exemplo, reforço em diversos produtos já existentes na indústria de papel para melhoria das propriedades mecânicas, ou na criação de novos materiais como filmes nanocelulósicos para revestimentos e outras aplicações (BIAO et al., 2011; AULIN; STRÖM, 2013; FUKUZUMI et al. 2013; GONZÁLEZ et al., 2014).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do número de passes no processo mecânico de desfibrilação de obtenção de celulose nanofibrilada de polpa Kraft não-branqueada de *Pinus* sp. sobre as propriedades e características de filmes nanoestruturados.

MATERIAL E MÉTODOS

Obtenção da celulose nanofibrilada

Celulose nanofibrilada foi produzida a partir de polpa Kraft comercial não branqueada de *Pinus* sp. (número Kappa = 51,7). A polpa celulósica foi dispersa em água, durante o tempo de cinco minutos, utilizando um liquidificador. Na sequência seguiu para o processo mecânico de desfibrilação no moinho ou desfibrilador mecânico Super Masscolloider Masuko Sangyo (MKCA6-3; Masuko Sangyo Co., Ltda.) na frequência de 1500 rpm. A distância entre os discos foi ajustada para cerca de 10 µm. Foram avaliados seis diferentes tratamentos para obtenção de celulose nanofibrilada: 2, 5, 10, 20, 30 e 40 passes além do tratamento testemunha sem nenhum processo mecânico (0 passe).

Produção dos filmes nanocelulósicos

Para produção dos filmes nanocelulósicos foi definida a gramatura de 60 g.m⁻². Filmes nanocelulósicos foram produzidos por meio da filtragem a vácuo da suspensão de celulose nanofibrilada em água. Para cada tratamento foram produzidos cinco filmes.

Após serem filtrados, os filmes foram levados para pré-secagem na estufa à temperatura de 60 °C durante 10 minutos e na sequência secos na máquina formadora de papel sob temperatura de 70 °C, pressão constante de 80 kPa e tempo médio de 25 minutos.

Os filmes foram previamente acondicionados em sala climatizada com temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa do ar de 50 ± 2% (Norma TAPPI T402-om-94 – TAPPI, 94) para posterior realização dos ensaios físicos (umidade, espessura, gramatura, densidade aparente, absorção Cobb), mecânicos (resistência à tração e ao arrebentamento) e determinação do índice de cristalinidade.

Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão

Para visualizar os traqueoides da polpa Kraft de *Pinus* sp foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram previamente secas, submetidas à metalização e levadas ao microscópio eletrônico para aquisição das imagens.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para visualização das dimensões e estruturas dos elementos fibrosos presentes no material. As suspensões nanocelulósicas foram diluídas em água destilada (concentração de 0,01%) e então realizada a substituição da água pelo álcool t-butílico. A suspensão diluída no álcool foi gotejada na superfície da tela destinada observação no microscópio eletrônico de varredura. As amostras foram deixadas à temperatura ambiente para evaporação do solvente e secagem formando um filme de nanocelulose.

Índice de Cristalinidade

O índice de cristalinidade da celulose nos filmes foi determinado usando o difratômetro de Raios-X da Shimadzu modelo XRD-7000 juntamente com software *XRD-6100/7000* v 5.0. A velocidade de varredura adotada foi de 1°.min⁻¹ variando de 3 a 45 °, utilizando radiação de Cu-K com comprimento de onda de 0,15418 nm e voltagem de 40 kV com corrente de 20 mA.

O método adotado para determinação dos índices de cristalinidade foi o sugerido por Segal et al. (1959), sendo que para cada tratamento foram realizadas duas repetições. De acordo com este método o percentual de celulose cristalina é determinado pela diferença da intensidade entre o pico de maior intensidade (pico cristalino) e o pico de menor intensidade (porção amorfa) (Equação 1). Utilizando-se o software *Origin Pro* 8.5 os dados tiveram um tratamento de alisamento por transformada de Fourier com 15% de corte nos pontos para obtenção das intensidades dos picos cristalino e amorfo.

$$\% IC = \left(\frac{I-i}{I} \right) * 100 \quad (1)$$

Onde:

%IC = Índice de cristalinidade

I = Pico de maior intensidade (pico cristalino);

i = Pico de menor intensidade (porção amorfa).

Ensaio Físicos e Mecânicos

A espessura dos filmes, expressa em micrometros (µm), foi determinada por meio do equipamento eletrônico, seguindo as recomendações da Norma TAPPI T411-om97 (TAPPI, 2004a). Para determinação da gramatura (Norma TAPPI T410-om02 - TAPPI, 2002), os filmes foram pesados em balança analítica e determinada a área dos mesmos. A gramatura expressa a relação da massa em gramas pela área em metro quadrado (g.m⁻²) de um papel ou filme. A densidade aparente dos filmes, expressa em g.cm⁻³, foi calculada pela relação entre a gramatura e a espessura do papel.

A absorção de água pelo método Cobb (g.m⁻²), corresponde a massa de água absorvida por 1 metro quadrado do filme ou papel em um determinado intervalo de tempo, sendo neste estudo adotado o tempo de 60 segundos. O método foi adaptado da Norma TAPPI T441-om98 (TAPPI, 1998).

O ensaio de tração foi realizado de acordo com a norma NBR NM-ISO 1924-3:2006 (ABNT, 2006), utilizando-se um dinamômetro digital horizontal com distância entre as garras ajustada para 100 mm e velocidade de ensaio de 10mm.min⁻¹. A resistência à tração foi apresentada por meio do índice de tração (IT) que corresponde a relação entre a resistência e a gramatura de uma amostra, sendo expresso em N.m.g⁻¹.

A resistência ao arrebentamento seguiu as recomendações da Norma NBR NM ISO 2758:2007 (ABNT, 2007). O índice de arrebentamento (IA) calculado pela relação entre a resistência ao arrebentamento e a gramatura de um corpo de prova é expresso em kPa.m².g⁻¹.

Para os ensaios físicos e de resistência à tração foram usados cinco corpos de prova por tratamento e para o ensaio de resistência ao arrebentamento quatro corpos-de-prova.

Análise Estatística

O teste de *Bartlett* foi previamente realizado para testar a homogeneidade de variâncias que se mostraram homogêneas. Os valores das propriedades físicas, mecânicas e dos índices de cristalinidade obtidos foram submetidos à análise de variância com médias comparadas pelo teste de *Tukey* a 5% de probabilidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão

Na Figura 1 observa-se as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, referentes aos traqueoides da polpa Kraft de *Pinus* sp., antes de sofrerem o processo de desfibrilação. A Figura 2 (A e B) apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão referentes às estruturas fibrosas observadas nas amostras de celulose nanofibrilada pertencentes aos tratamentos com 2 e 40 passes, respectivamente.

Pela Figura 1 é possível ter uma ideia da redução dos diâmetros dos traqueoides ocasionada pelo processo mecânico de desfibrilação para obtenção da celulose nanofibrilada. Observa-se que a desfibrilação acarretou alterações expressivas na morfologia dos traqueoides de celulose que apresentavam antes do processo diâmetros em torno de dezenas de micrômetros.

Pode-se observar que o processo de moagem com 2 e 40 passes resultou na fibrilação da parede celular dos traqueoides e na sua redução para nanofibrilas, que consistem em estruturas com dimensões inferiores a 100 nm. A desfibrilação promove a exposição de superfícies previamente situadas no interior da fibra, as microfibrilas, através da ação da força de cisalhamento gerada pelas pedras do moinho.

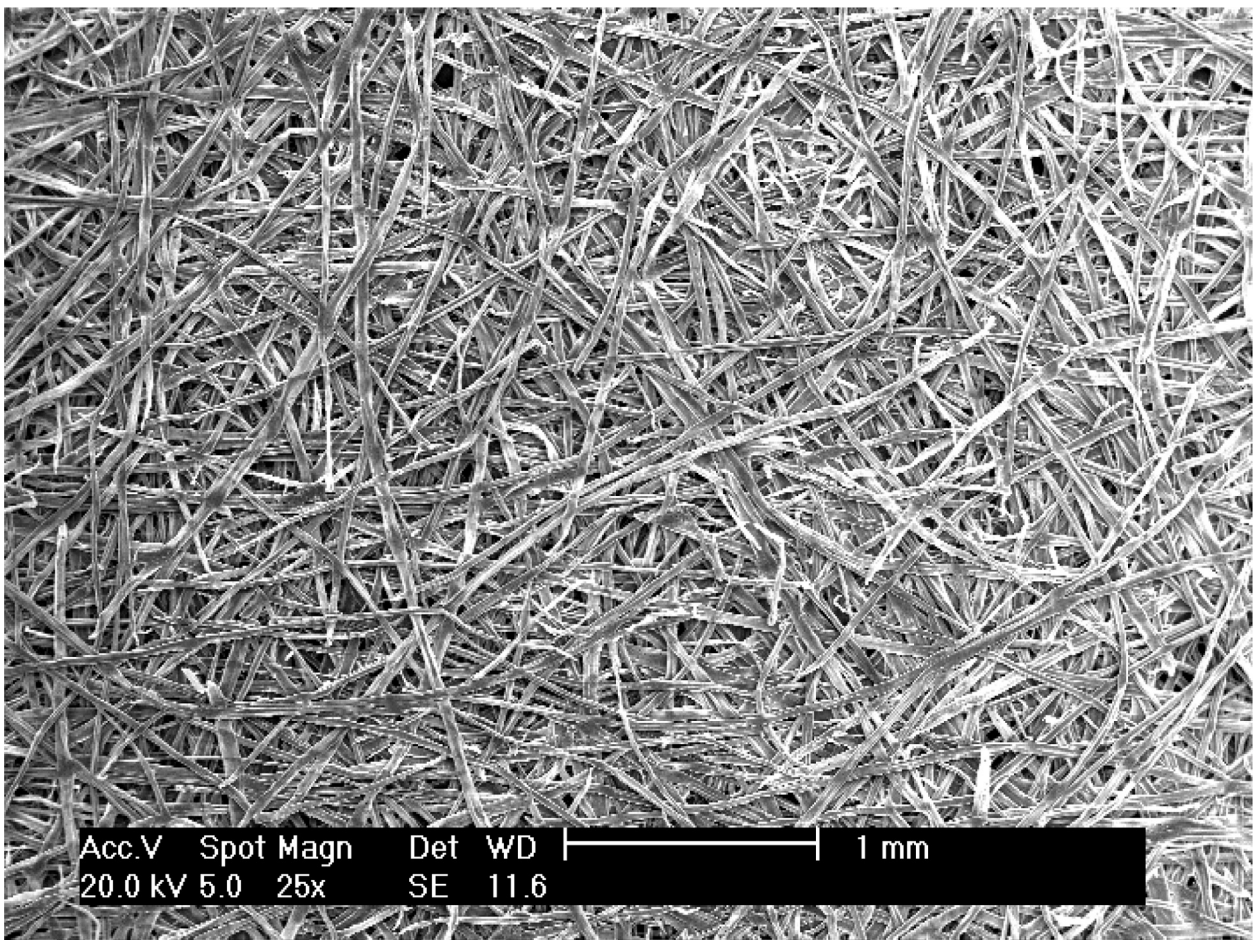


Figura 1. Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura referente aos traqueoides da polpa Kraft de *Pinus* sp. antes do processo de desfibrilação.

Figure 1. SEM images of Kraft pulp tracheids from *Pinus* sp. before the defibrillation process.

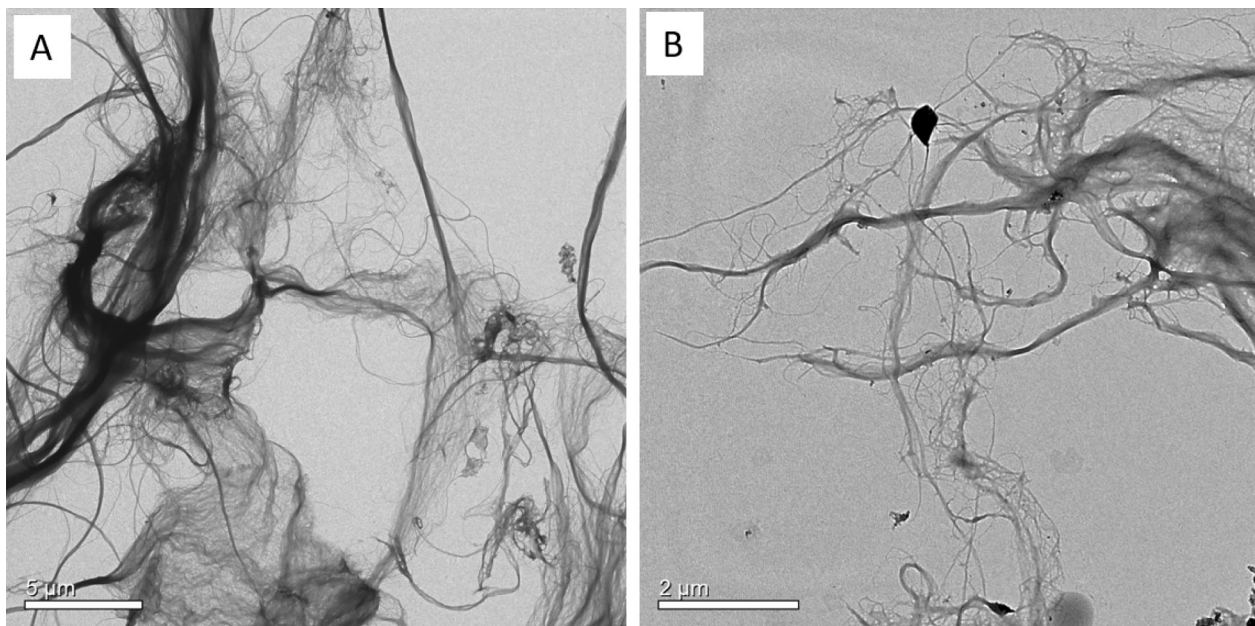


Figura 2. Imagens de nanofibrilas de celulose obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão. A) Nanofibrilas obtidas com 2 passes; B) Nanofibrilas obtidas com 40 passes.

Figure 2. TEM images of cellulose nanofibers. A) Nano-fibers obtained with 2 passes; B) Nano-fibers obtained with 40 passes.

Índice de Cristalinidade

Os valores dos índices de cristalinidade (IC) médios encontrados para cada tratamento estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Índice de Cristalinidade médio da celulose nas amostras de celulose nanofibrilada.

Table 1. Mean Crystallinity Index of cellulose in nano-fibrillated cellulose.

Passes	Índice de Cristalinidade médio (%)
0	81 (a)
2	72 (b)
5	72 (b)
10	74 (b)
20	68 (c)
30	67 (c)
40	69 (c)

CV = coeficiente de variação. Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si pelo teste Tukey, com um nível nominal de significância de 5%.

Os índices de cristalinidade para os tratamentos estudados variaram de 67 a 81%, sendo o menor valor para o tratamento com 30 passes e o maior referente à celulose que não sofreu processo mecânico. Estes valores são superiores aos encontrados por Spence et al. (2010), que produziram filmes nanoestruturados de celulose por processos mecânicos de refinação e homogeneização e encontraram para madeiras de fibras longa índices de cristalinidade entre 53 e 59%, usando difração de Raios-X e o método proposto por Segal et al. (1959).

É possível separar as médias em três grupos distintos entre si estatisticamente, sendo o primeiro formado pelo tratamento inicial, sem processamento mecânico, o segundo grupo formado pelos tratamentos com 2, 5 e 10 passes e o terceiro constituído pelas médias dos filmes formados após 20, 30 e 40 passes.

Os valores mostram que os índices de cristalinidade da celulose nos filmes nanoestruturados diminuíram com o aumento do número de passes no moinho, indicando que a estrutura cristalina foi ligeiramente degradada pelo processo de desfibrilação. Conforme já relatado por outros autores o processo mecânico de desfibrilação no moinho provoca nanofibrilação da celulose, mas ao mesmo tempo promove a degradação da celulose que pode ser percebida pela diminuição nos valores do grau de cristalinidade, conforme o número de passes aumenta (IWAMOTO et al., 2008).

Iwamoto et al. (2007) concluíram que o grau de cristalinidade da celulose nanofibrilada produzida pelo processo mecânico no moinho diminui com o aumento do número de passes.

Ensaio Físicos e Mecânicos

As amostras apresentaram umidade média de 8,46% e gramatura média de 61,91 g.m⁻² com coeficiente de variação igual a 9,12%.

A Tabela 2 apresenta os valores médios das propriedades físicas: espessura, densidade aparente e absorção Cobb₆₀ dos filmes.

Tabela 2. Valores médios da espessura, densidade e absorção Cobb₆₀ dos filmes.
Table 2. Mean values of thickness, density and Cobb₆₀ absorption properties of films.

Passes	Espessura (µm)		Densidade Aparente (g.cm ⁻³)		Cobb ₆₀ (g.m ⁻²)	
	Média	CV	Média	CV	Média	CV
0	180	3,82	0,34 (c)	2,70	195,60 (a)	2,84
2	51	3,53	1,00 (b)	2,22	77,13 (bc)	3,59
5	57	3,06	1,05 (ab)	1,49	79,14 (b)	4,40
10	63	3,37	1,04 (b)	1,97	72,04 (c)	4,35
20	63	4,36	1,07 (a)	3,88	77,19 (bc)	4,25
30	56	4,64	1,17 (a)	4,16	71,78 (c)	2,14
40	55	3,93	1,15 (a)	3,42	82,36 (b)	2,64

CV = coeficiente de variação. Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si pelo teste Tukey, com um nível nominal de significância de 5%.

A espessura média apresentada pelo tratamento testemunha, sem processo mecânico, foi de 180 µm e para os filmes nanoestruturados referentes aos tratamentos com diferentes passes o valor foi de 57,5 µm. Observa-se, que ocorreu uma redução considerável nos valores médios de espessura nos filmes formados por nanofibrilas de celulose em relação aos papéis tradicionais. Para os filmes de nanocelulose obtidos com diferentes números de passes, os valores foram de 51, 57, 63, 63, 56 e 55 µm para os tratamentos com 2, 5, 10, 20, 30 e 40 passes, respectivamente. Nota-se, que não ocorreu uma tendência de redução na espessura dos filmes com o aumento do número de passes. Esse comportamento pode estar relacionado com perdas de material durante o processo de produção dos filmes.

Em relação à densidade dos filmes, os valores médios apresentados permitem concluir que a presença de nanofibrilas proporcionou um aumento considerável, cerca de três vezes, nas densidades para os diferentes tratamentos. Os valores encontrados foram de 0,34 a 1,17 g.cm⁻³ para os tratamentos com 0 e 30 passes, respectivamente. Nota-se a formação de quatro grupos distintos estatisticamente entre si, sendo que os maiores valores de densidade encontrados correspondem ao grupo formado pelos tratamentos com 5, 20, 30 e 40 passes.

Os valores encontrados para a densidade dos filmes celulósicos neste trabalho estão próximos aos relatados por outros autores (STELTE; SANADI, 2009). González et al. (2014) encontraram densidade em torno de 1,2 g.cm⁻³ para nanofilmes de celulose obtidos a partir de polpa celulósica branqueada de eucalipto. Spence et al. (2010) produziram filmes nanocelulósicos com densidade aparente de 0,83 g.cm⁻³ a partir de polpa branqueada de fibra longa.

Conforme já relatado por outros autores (GONZÁLEZ et al., 2012) a presença de celulose nanofibrilada em papéis ou filmes aumenta a interação entre as fibras de celulose e promove um melhor rearranjo, preenchendo os espaços vazios entre as fibras e proporcionando uma estrutura mais uniforme e compacta. Isto explica a formação de papéis com menores espessuras e maiores densidades para uma mesma gramatura. A densidade está relacionada com o diâmetro das fibras: quanto menor for a dimensão da fibra, melhor a sua conformação e produção de papéis mais densos.

Para absorção de água pelo método Cobb₆₀ os valores de absorção para os tratamentos variaram de 71,78 (30 passes) a 195,60 g.m⁻² (0 passe). Observa-se que para os papéis formados por fibras (tratamento 0 passe) o valor de absorção de água foi cerca 2,5 vezes maior quando comparado aos valores dos filmes nanocelulósicos.

A menor absorção de água mostrada pelos filmes nanocelulósicos, quando comparada às folhas produzidas com polpa celulósica sem tratamento mecânico (195,60 g.m⁻²) pode ser explicada pela formação de uma estrutura bastante compacta e de menor porosidade. Nanofibrilas de celulose

apresentam elevada superfície específica quando comparada as fibras em seu tamanho original. Uma maior superfície específica favorece um maior número de ligações de hidrogênio pela maior disponibilidade de grupos hidroxila (OH) diminuindo desta forma a porosidade e acessibilidade de reagentes nos filmes, como consequência, a penetração de água.

Entre os filmes constituídos por nanofibrilas, os tratamentos que se destacaram pela menor capacidade de absorção de água foram 10 passes e 30 passes com médias iguais a 72,04 e 71,78 g.m⁻², respectivamente. Os maiores valores apresentados para o ensaio foram encontrados para os tratamentos com 5 passes (79,14 g.m⁻²) e 40 passes 82,36 (g.m⁻²). O comportamento apresentado pelos filmes nanocelulósicos para absorção de água pelo métodos Cobb não foi influenciado pela intensidade do processo mecânico de desfibrilação.

A Tabela 3 apresenta os valores médios das propriedades de resistência à tração e ao arrebentamento, representado por meio dos seus índices (IT e IA), para os tratamentos avaliados.

Tabela 3. Valores médios dos índices de tração e arrebentamento dos filmes.

Table 3. Mean values of tensile and burst indices of films.

Passes	Índice de Tração (Nm.g ⁻¹)		Índice de Arrebentamento (kPam ² .g ⁻¹)	
	Média	CV(%)	Média	CV (%)
0	40,89 (f)	4,17	1,16 (e)	4,61
2	62,08 (de)	15,92	8,22 (a)	17,65
5	89,14 (b)	4,67	6,54 (b)	5,06
10	103,13 (a)	8,77	7,02 (b)	4,07
20	57,40 (e)	12,32	4,37 (c)	5,44
30	81,75 (bc)	5,67	4,75 (c)	12,11
40	74,45 (cd)	5,32	3,35 (d)	7,68

CV = coeficiente de variação. Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si pelo teste Tukey, com um nível nominal de significância de 5%.

É possível notar o acréscimo nas propriedades mecânicas nos filmes formados por nanofibrilas em relação aos papéis constituídos das fibras nas dimensões originais. O índice de tração para os filmes apresentou valores médios variando de 40,89 a 103,13 Nm.g⁻¹, para os tratamentos com 0 e 10 passes, respectivamente. O tratamento com 10 passes destaca-se dos demais por apresentar o maior valor e diferente estatisticamente dos demais tratamentos.

O índice de arrebentamento foi aumentado cerca de sete vezes nos filmes pertencentes ao tratamento com 2 passes em comparação ao tratamento que não passou pelo processo de desfibrilação. Os valores para esta propriedade foram de 1,16 kPam².g⁻¹ (0 passe) a 8,22 kPam².g⁻¹ (2 passes).

O aumento das propriedades mecânicas dos filmes pode ser explicado pela densa e forte rede de ligações de hidrogênio criadas após o processo de desfibrilação da polpa celulósica. De acordo com Lavoine et al. (2012) celulose nanofibrilada apresenta elevada superfície específica, pelo menos, dez vezes o das fibras de celulose. Uma maior superfície específica aumenta a possibilidade de ligações entre as fibras e nanofibrilas, promovendo um aumento de densidade e das propriedades mecânicas (BIERMANN, 1996). Além disso, a razão entre o comprimento da fibra e o diâmetro é alta em celulose nanofibrilada, permitindo uma melhor capacidade de formar uma rede rígida e homogênea com menor porosidade (CARRASCO, 2011).

Gonzalez et al. (2014) também ressaltam que a porosidade é uma característica importante e mostra estreita relação com propriedades mecânicas. Papéis ou filmes com menores porosidades apresentam maiores resistências devido a um aumento nas ligações de pontes de hidrogênio

Pela Tabela 3 observa-se que os valores máximos dos índices de tração e arrebentamento são atingidos até o tratamento com 10 passes, quando então os valores para estas propriedades decrescem para alguns tratamentos.

Para os filmes nanocelulósicos, observou-se a partir de 2 passes uma tendência na redução dos valores de resistência ao arrebentamento com o aumento do número de passes. Os tratamentos com 5 e 10 passes apresentaram-se estaticamente iguais com valores de índice de arrebentamento igual a 6,54 e 7,02 kPam².g⁻¹, respectivamente. O quarto grupo estatístico apresentou valores de IA igual a 4,37 (20 passes) e 4,75 kPam².g⁻¹ (30 passes). O tratamento com 40 passes apresentou filmes nanoestruturados com a menor resistência ao arrebentamento 3,35 kPam².g⁻¹.

Alguns autores verificaram que a diminuição na resistência à tração e ao arrebatamento de papéis pode ser resultado das reduções do índice de cristalinidade da celulose observado com o aumento do número de passes. O processo de desfibrilação além da redução das dimensões das fibras para níveis nanométricos promove também a degradação da celulose (IWAMOTO et al., 2008).

Entretanto, a resistência a tração dos filmes nanocelulósicos não apresentou o mesmo comportamento verificado para a resistência ao arrebatamento. Os valores foram de 57,40 Nm.g⁻¹ para o tratamento com 20 passes a 103,13 Nm.g⁻¹ para o tratamento 10 passes.

As propriedades de tração e arrebatamento em papéis não dependem apenas de um fator, mas devem ser avaliadas juntamente como um conjunto de fatores relacionados, como as ligações inter-fibras, comprimento das fibras, porosidade, densidade de papel, grau de polimerização, e também o índice de cristalinidade da celulose (STELTE; SANADI 2009, OKAN et al., 2015). Assim, outras características dos filmes e das nanofibrilas devem ser consideradas para explicar o comportamento apresentado pelos filmes para o índice de tração.

Stelte e Sanadi, (2009) observaram que o valor das propriedades mecânicas dos filmes de celulose de fibra longa aumenta uniformemente até cerca de 10 passes pelo moinho desfibrilador. Acima desse número as forças de cisalhamento elevadas podem reduzir o comprimento das nanofibrilas. O processo de desfibrilação resulta não apenas na separação das nanofibrilas, mas também numa diminuição do comprimento das fibras de celulose que podem influenciar negativamente sobre propriedades de resistência dos filmes.

De acordo com Stelte e Sanadi, (2009) a desfibrilação ocorre mais rapidamente para as polpas de madeira de fibra longa em relação às de fibra curta. Os autores indicam que para aplicações comerciais a produção de nanofibrilas a partir de polpa celulósica de fibra longa é mais interessante pela menor quantidade de energia requerida no processo, tornando-se desta forma mais econômica quando comparada com a de fibra curta.

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho permitem concluir que é possível obter celulose nanofibrilada, pelo processo mecânico de desfibrilação, a partir de dois passes pelo moinho. O aumento do número de passes pelo moinho ocasionou uma queda do índice de cristalinidade da celulose nas fibras.

Em relação aos papéis produzidos com fibras, a presença de nanofibrilas proporcionou aos filmes uma redução na espessura e um aumento da densidade aparente em torno de três vezes. A absorção de água pelo método Coob mostrou-se acentuadamente maior para o tratamento sem processo mecânico (0 passe). Para as propriedades físicas, filmes produzidos com celulose nanofibrilada, não apresentaram diferença estatisticamente significativa com a variação do número de passes.

As propriedades mecânicas dos filmes nanocelulósicos apresentaram valores significativamente maiores quando comparadas aos filmes produzidos a partir da polpa sem processo de desfibrilação. Observou-se que valores máximos dos índices de tração e arrebatamento são atingidos até o tratamento com 10 passes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- CAPES e a Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, K.; IWAMOTO, S.; YANO, H. Obtaining Cellulose Nanofibers with a Uniform Width of 15 nm from Wood, *Biomacromolecules*, v. 8, n. 10, p. 3276-3278, 2007.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR NM ISO 2758:2007: **Papel - Determinação da resistência ao arrebatamento**. Rio de Janeiro, 2007.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR ISO 1924-3:2006: **Papel e cartão - Determinação das propriedades de tração**. Rio de Janeiro, 2006.

AULIN, C.; STRÖM, G. Multilayered Alkyd Resin/Nanocellulose Coatings for Use in Renewable Packaging Solutions with a High Level of Moisture Resistance. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 2582-2589, 2013.

BIAO, H.; LI-RONG, T.; DA-SONG, D.; WEN, O.; TAO, L.; XUE-RONG, C. Preparation of Nanocellulose with Cation-Exchange Resin Catalysed Hydrolysis. In: Rosario Pignatello. **Biomaterials Science and Engineering**. Shanghai: Intech, 2011. p. 139-152.

BIERMANN, C. **Handbook of pulping and papermaking**. 2 ed. San Diego: Academic Press, 1996.

CARRASCO, G. C. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. **Nanoscale Research Letter**, v. 6, n. 1, 417, 2011.

DELGADO, G. C. Economics and governance of nanomaterials: potential and risks. **Technology in Society**, v.32, n. 2, p.137-144, 2010.

ECHYPORCHUK, O.; PIGNON, F.; BELGACEM, M.N. Morphological properties of nanofibrillated cellulose produced using wet grinding as an ultimate fibrillation process. **Journal of Material Science**, v. 50, n. 2, p. 531-541, 2015.

FUKUZUMI, H.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Influence of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril length on film properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, n. 1, p.172- 177, 2013.

GONZÁLEZ, I.; ALCALA, M.; CARRASCO, G.C.; VILASECA, F.; BOUFI, S.; MUTJÉ, P. From paper to nanopaper: evolution of mechanical and physical properties. **Cellulose**, v. 21, p. 2599-2609, 2014.

GONZÁLEZ, I.; BOUFI, S.; PÈLACH, M.A.; ALCALA, M.; VILASECA, F.; MUTJÉ, P. Nanofibrillated cellulose as paper additive in *Eucalyptus* pulps. **BioResources**, v. 7, p. 5167-5180, 2012.

IFUKU, S.; NOGI, M.; YOSHIOKA, M.; MORIMOTO, M.; YANO, H. Fibrillation of dried chitin into 10-20 nm nanofibers by a simple grinding method under acidic condition. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 1, p. 134-139, 2010.

IOELOVICH, M.; LARINA, E. Parameters of crystalline structure and their influence on the reactivity of C1. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 33, p. 3-12, 1999.

IWAMOTO, S.; KENTARO, A.; YANO, H. The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics. **Biomacromolecules**, Uji, v.9, p.1022-1026, 2008.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A.N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A**, v. 89, p. 461-466, 2007.

JOSSET, S.; ORSOLINI, P.; SIQUEIRA, G.; TEJADO, A.; TINGAUT, P.; ZIMMERMANN, T. Energy consumption of the nanofibrillation of bleached pulp, wheat straw and recycled newspaper through a grinding process. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, Stockholm, v. 29, n. 1, p.167-175, 2014.

KHALIL, A. H. P. S.; DAVOUDPOUR, Y.; SAURABH, C. K.; HOSSAIN, M. D. S.; ADNAN, A. S.; DUNGANI, R.; PARIDAH, M. T.; SARKER, M. D. Z. I.; FAZITA, M. R. N.; SYAKIR, M. I.; HAAFIZ, M. K. M. A review on nanocellulosic fibres as new material for sustainable packaging: Process and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 64, p. 823-836, 2016.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*, v.90, p.735– 764, 2012.

LAVORATTI, A.; SCIENZA, L.C.; ZATTER, A.J. Dynamic-mechanical and thermomechanical properties of cellulose nanofiber/polyester resin composites. *Carbohydrate Polymers*, v. 136, p. 955–963, 2016.

NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M.M.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products*, v. 93, p. 2–25, 2016.

OKAN, O. T.; DENIZ, I.; TIRYAKI, S. Application of artificial neural networks for predicting tensile index and brightness in bleaching pulp. *Maderas. Ciencia y Tecnologia*, v. 17, n. 3, p. 571-584, 2015.

RUIZ-PALOMERO, C.; SORIANO, M. L.; VALCÁRCEL, M. Nanocellulose as analyte and analytical tool: Opportunities and challenges. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 87, n. 1, p. 1-18, 2017.

SEGAL, L.; CREELY, J.J.; MARTIN, A.E.; CONRAD, C.M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.

SEHAQUI, H.; ALLAIS, M.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. *Composites Science and Technology*, n. 71, n. 3, p. 382-387, 2011.

SPENCE, K.; VENDITTI, R.; ROJAS, O.; HABIBI, Y.; PAWLAK, J. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications. *Cellulose*, v. 117, p. 835–848, 2010.

STELTE, W.; SANADI, A.R. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Two Commercial Hardwood and Softwood Pulps. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.48, p.11211–11219, 2009.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T 411-om97. **Thickness of paper, paperboard, and combined board.** TAPPI Press, Norcross, 2004a.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T 410-om02. **Grammage of paper and paperboard.** TAPPI Press, Norcross, 2004b.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY- TAPPI. T 441om-98. **Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard (Cobb test).** In: Tappi Test Methods. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004c.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T402-om-94: **Standard conditioning and testing atmospheres for paper, board, pulp handsheets, and related products.** Tappi Press, Norcross, 1994.

WANG, H.; LI, D.; ZHANG, R. Preparation of Ultralong Cellulose Nanofibers and Optically Transparent Nanopapers Derived from Waste Corrugated Paper Pulp. *Bioresources*, v. 8, n. 1, p. 1374-1384, 2013.

Recebido em 14/05/2017

Aceito para publicação em 30/06/2017