



17

A Embrapa no campo da nanotecnologia aplicada ao eucalipto

Washington Luiz Esteves Magalhães
Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori

Introdução

O campo de estudo da nanotecnologia vem sendo desenvolvido ao longo dos últimos anos de maneira ampla e significativa nas dependências da Embrapa Florestas. Entre as diversas investigações realizadas junto a colaboradores internos e externos à Embrapa, ressalta-se a produção de nanoestruturas a partir de vegetais, com especial interesse em nanocelulose, nanolignina e nanosilica; modificação de superfícies por descargas de plasma a frio; estudos de liberação lenta de agroquímicos por meio de formulações contendo nanoestruturas e desenvolvimento de nanocompósitos a base de materiais lignocelulósicos.

A obtenção e aplicação de nanoestruturas de celulose – nanofibrilas ou nanocristais - têm sido amplamente investigada a partir da utilização de polpas celulósicas industriais e, ou resíduos florestais de interesse do setor, com foco em aplicações para o ramo de embalagens alimentícias e farmacêuticas, produção de papel, reforço de nanocompósitos e produção de filmes para a área biomédica. Já a lignina e suas nanoestruturas têm especial interesse devido à origem da sua matéria-prima, o licor-negro, subproduto da indústria de polpa e papel, o qual tem despertado um substancial movimento da comunidade científica, incluindo a própria Embrapa Florestas, para o desenvolvimento de novos materiais, tais como compósitos biodegradáveis, aditivos para resinas, biocidas e fibras de carbono, a partir dos conceitos de biorefinaria, economia circular e bioeconomia.

O bio-óleo de pirólise rápida, em parceria com indústrias do setor florestal e madeireiro, também tem sido outro alvo de investigação por parte da Embrapa Florestas no que tange ao campo de nanotecnologia. Já a modificação em escala nanométrica da superfície de materiais por descargas de plasma a frio é outro tema de interesse no que tange ao campo de estudo da nanotecnologia dentro da Embrapa Florestas. A ativação e o revestimento de madeira e produtos à base de madeira para a obtenção de superfícies hidrofóbicas ou hidrofílicas, e o endurecimento de serras-de-fita para incremento da durabilidade por plasma a frio são alguns dos temas investigados pela instituição.

A ampla gama de atuações da Embrapa Florestas no campo da nanotecnologia é fortalecida pelo interesse da sociedade no desenvolvimento de produtos que atendam com características sustentáveis, redução e/ou mitigação na geração de resíduos e, simultaneamente, a possibilidade de produtos com alto valor agregado à população. Nesse contexto, ressalta-se a significativa investigação científica e transferência de tecnologia realizadas pela Embrapa Florestas, a partir de nanoestruturas de celulose advindas de espécies do gênero *Eucalyptus* como matéria-prima.

Síntese do estado da arte do assunto abordado com destaque das contribuições da Embrapa Florestas

Obtenção de nanocelulose e suas aplicações

A nanotecnologia e a nanociência referem-se ao controle e manipulação de materiais em dimensões nanométricas. Tais materiais podem ser obtidos diretamente da natureza. Por exemplo, Magnetita (Fe_3O_4) em escala nanométrica e com morfologia bem definida e específica pode ser obtida por meio da bactéria *Magnetosperillum magnetotacticum* (Pradeep, 2008).

A obtenção de nanoestruturas de celulose é um dos tópicos amplamente estudados na atualidade. Como matéria-prima para a obtenção de nanoestruturas de celulose, é possível utilizar desde polpa celulósica de madeira, como eucalipto, até mesmo fibras de cânhamo, trigo, linho, sisal, rami, bagaço de cana-de-açúcar, entre outros. Um dos pontos de maior interesse na utilização das nanoestruturas de celulose é a possibilidade de obtenção de novos produtos com alta performance (Dufresne, 2013), principalmente no que tange à resistência mecânica, propriedades de barreira e transparência ótica. Entre as diversas aplicações das nanoestruturas de celulose, destacam-se materiais compósitos, filmes finos inteligentes, encapsulamento celular, entre outros (Aquad et al., 2008; Baidya et al., 2017; Li et al., 2017).

Os métodos de obtenção da nanocelulose podem ser de cunho mecânico, biológico e/ou químico, fazendo que o produto gerado apresente características distintas. De acordo com Chirayil et al. (2014), características das nanoestruturas de celulose, tais como morfologia e resistência mecânica, variam em função da fonte da matéria-prima e método de produção. A obtenção de nanocelulose por método biológico, também conhecida como nanocelulose bacteriana, é realizada a partir da síntese de carboidratos de baixo peso molecular com bactérias como a *Gluconacetobacter xylinus*, originando um material com alta pureza e diâmetro entre 20 nm e 100 nm (Abitbol et al., 2016). Já o método químico dá origem a estruturas denominadas nanocristais, enquanto o método mecânico origina estruturas chamadas de nanofibrilas de celulose. Também chamada de celulose microfibrilada (MFC), essas estruturas obtidas por processo mecânico de baixo impacto ambiental exibem características e consistência de um gel, enquanto os nanocristais de celulose (NCC) apresentam propriedades líquido-cristalinas a partir da remoção da estrutura amorfa da celulose por hidrólise ácida (Campilho, 2015). Além disso, as nanofibrilas de celulose destacam-se por apresentar maior razão de aspecto, maior área de superfície e maior acessibilidade a grupos hidroxila para modificação da superfície, quando comparadas aos nanocristais de celulose, estes obtidos por meio reacional químico (Lavoine et al., 2012).

O método de desfibrilação mecânica para obtenção de MFC é um dos pontos principais de investigações científicas na Embrapa Florestas. Leva-se em consideração a necessidade de utilização de fontes naturais e, ou resíduos para a obtenção de nanoestruturas passíveis de desenvolvimento e aplicação de novos materiais com menor impacto ambiental e de origem renovável e biodegradável. Nechyporchuk et al. (2016) afirmam que a ausência de químicos no processo de desfibrilação mecânica ressalta características de uma alternativa eficiente e de baixo-custo para a produção de nanoestruturas de celulose. É pertinente destacar que há uma série de métodos mecânicos para a obtenção de nanoestruturas de celulose, tais como homogeneização em alta pressão, microfluidização, moagem por forças de cisalhamento (*grinding*), moagem criogênica e Ultrassonicação de Alta Intensidade (Hius) (Nasir et al., 2017).

Entre os métodos mecânicos disponíveis, a Embrapa Florestas tem-se dedicado à obtenção de nanoestruturas de celulose, em especial com matéria-prima de eucalipto, utilizando a moagem por forças de cisalhamento (*grinding*) em um moinho coloidal comercial Masuko Sangyo. Este método baseia-se na passagem da polpa celulósica entre dois discos de carbetto de silício, em que um mantém-se fixo enquanto o outro rotaciona (Nasir et al., 2017), gerando forças de cisalhamento, usualmente com 1.500 rpm, capazes de quebrar as ligações de hidrogênio e a parede celular das fibras e, conseqüentemente, individualizando fibras em escala nanométrica (Siró; Plackett, 2010).

O processo de desfibrilação mecânica em moinho coloidal, amplamente utilizado pela Embrapa Florestas para a produção de nanoestruturas de celulose, a partir da madeira de eucalipto e outras matérias-primas, necessita de um procedimento operacional padrão, de maneira a evitar discordâncias quanto às características do material produzido. Com isso, Magalhães et al. (2017) desenvolveram um procedimento com o intuito de viabilizar e disseminar as etapas fundamentais para a produção de nanoestruturas de celulose em moinho coloidal. Os principais pontos que devem ser observados relacionam-se à distância entre as duas pedras de carbetto de silício, o escoamento da água e a corrente elétrica consumida no motor do moinho coloidal. Além disso, deve-se observar a rotação dos discos de pedra para 1.500 rpm e o número de passagens da polpa celulósica, este último um parâmetro de influência significativa na qualidade da suspensão de nanocelulose produzida e exemplificada na Figura 1.

Dessa maneira, diversos pontos devem ser levados em consideração, quando se deseja produzir nanoestruturas de celulose por meio de método mecânico. Especificamente para o método de moagem por forças de cisalhamento (*grinding*), alvo de estudo pela Embrapa Florestas, o número de passagens entre os dois discos de pedra é uma condição de processamento básica que condiciona a qualidade e a aplicação das nanoestruturas de celulose obtidas. Por exemplo: Iwamoto et al. (2007) observaram que 1 a 30 passagens no moinho coloidal podem ser realizadas para a obtenção de nanoestruturas de celulose oriundas de polpa dissolvida de *Pinus radiata*



Figura 1. Suspensão de celulose branqueada sendo alimentada no moinho para desfibrilação das fibras.

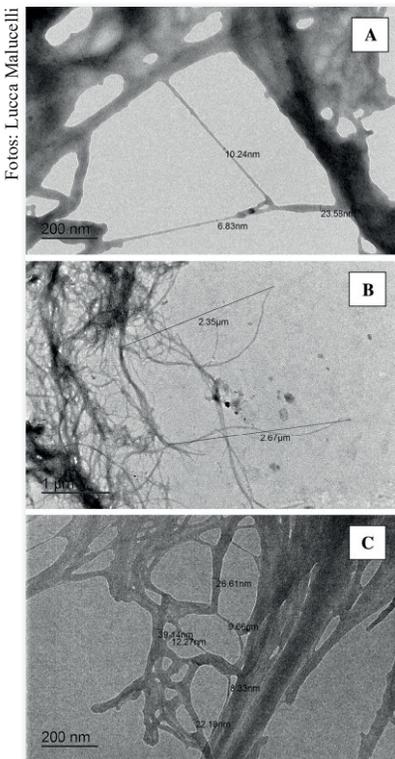


Figura 2. Nanoestruturas de celulose de eucalipto produzidas por desfibrilação mecânica.z

com diâmetro entre 20 nm e 50 nm, sem alterações morfológicas com o aumento do número de passagens. No entanto, a transmitância óptica apresenta aumento de 80% com até 5 passagens. Um maior número de passagens resulta em degradação das fibras celulósicas e em uma menor cristalinidade e grau de polimerização da celulose, bem como redução das propriedades mecânicas em tração de nanocompósitos com resina acrílica.

Considerando as observações supracitadas de Iwamoto et al. (2007), em estudo recente desenvolvido na Embrapa Florestas, as propriedades térmicas, estruturais e reológicas de nanofibrilas de celulose de eucalipto foram estudadas em função da variação das condições de desfibrilação mecânica e a influência nas propriedades mecânicas do nanopapel produzido. Uma suspensão de nanocelulose foi produzida por desfibrilação mecânica em um moinho coloidal Masuko Sangyo (Kawaguchi, Japão) com 1.500 rpm, considerando até 25 passagens no meio, em que se retirou material a cada 5 passagens, totalizando 5 suspensões de nanocelulose. As nanofibrilas de celulose apresentaram diâmetro médio de 15,65 nm, variando de 4 nm a 40 nm (Figura 2) (Malucelli et al., 2018). O diâmetro das nanoestruturas de celulose de eucalipto está de acordo com outros estudos que apresentaram, como foco principal, a obtenção e aplicação de nanocelulose de eucalipto, tais como aquele realizado por Viana et al. (2018), com média entre 20 nm e 30 nm de diâmetro.

Neste mesmo estudo de Malucelli et al. (2018), a influência do número de passagens no moinho foi observada a partir de análise termogravimétrica, a qual mostrou que uma

drástica desfibrilação mecânica – acima de 10 passagens – pode tornar a celulose mais acessível à degradação térmica. Por outro lado, o índice de cristalinidade manteve-se estável sem alterações significativas. Igualmente, quanto à reologia, a suspensão de nanocelulose apresentou um comportamento tixotrópico independentemente das condições de desfibrilação mecânica. As propriedades reológicas da suspensão de nanocelulose são de extrema importância, em especial a viscosidade, visto que uma série de aplicações, como processos de aspersão para revestimento de materiais, dependem do comportamento reológico em função da taxa e tempo de cisalhamento aplicados.

A partir dessas suspensões de nanocelulose, folhas de nanopapel a partir das nanoestruturas de celulose de eucalipto foram produzidas e testadas quanto às suas propriedades mecânicas. Por meio de análise dinâmico-mecânica (DMA), no mesmo estudo supracitado (Malucelli et al., 2018), os autores observaram influência do grau de desfibrilação mecânica na tensão à tração, módulo de elasticidade e tenacidade do nanopapel. Por exemplo, 20 passagens no moinho coloidal resultaram em um nanopapel com módulo de elasticidade superior a 8 GPa e tenacidade próxima a 40 Jm^{-3} , o que é resultado de uma excelente homogeneização das nanofibrilas e, consequentemente, maior associação destas com a estrutura do nanopapel. Por outro lado, a ocorrência de aglomeração das nanofibrilas resulta em uma redução do módulo de elasticidade e da tenacidade, o que prejudica o contato entre elas e reduz as propriedades mecânicas do nanopapel.

Além da influência do número de passagens na qualidade das nanoestruturas de celulose, a utilização de pré-tratamentos das fibras celulósicas, seja químico ou enzimático, tem sido investigada com o intuito de reduzir o consumo de energia e aumentar o grau de desfibrilação durante o processo mecânico (Abdul Khalil et al., 2014). O alto consumo de energia na desfibrilação mecânica é um dos maiores obstáculos a serem superados na produção de MFC (Siró; Plackett, 2010). O referido consumo de energia durante a desfibrilação mecânica tende a variar em função das condições de operação do moinho coloidal e da matéria-prima utilizada para a obtenção de nanoestruturas de celulose. Por exemplo, para polpa celulósica branqueada de eucalipto, Wang et al. (2012) observaram consumo de energia entre 5 kWh/kg e 30 kWh/kg, o que foi corroborado por Jordão et al. (2017) ao encontrar consumo médio de 4 kWh/g (base seca) também para polpa de celulose branqueada de eucalipto e pinus. Considerando os custos nacionais (Brasil) de energia elétrica e da matéria-prima, os autores chegaram a um custo total para a produção de MFC de US\$ 1,1/ kg. Nesse sentido, os pré-tratamentos (químicos ou enzimáticos) supracitados podem contribuir para uma redução do consumo de energia de até 80%, de 20.000 kWh/t a 30.000 kWh/t para 1.000 kWh/t de fibras celulósicas (Ankerfors; Lindström, 2007; Siró; Plackett, 2010).

Especificamente, pré-tratamentos enzimáticos (hidrólise enzimática) com celobiohidrolase e endoglucanase são úteis para modificar e/ou degradar as regiões

amorfas da fibra, em particular a lignina e as hemiceluloses presentes na sua estrutura (Abdul Khalil et al., 2014), com menor agressividade quando comparada à hidrólise ácida (Pääkkö et al., 2007) e pequeno efeito nas dimensões das nanofibrilas de celulose produzidas (Siddiqui et al., 2011). A eficiência da hidrólise enzimática como pré-tratamento de fibras celulósicas foi comprovada pelas pesquisas da Embrapa Florestas ao observar uma correlação linear positiva entre a concentração de enzima Cellic CTec2® (Novozymes) e a redução da energia demandada para a produção de nanoestruturas de celulose, a partir de polpa *Kraft* não-branqueada de eucalipto por desfibrilação mecânica, em moinho coloidal (Ribes et al., 2017). Outros pré-tratamentos comumente utilizados versam sobre a reação das fibras celulósicas com meios alcalinos, tais como hidróxido de sódio (NaOH) e meios ácidos, ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico (H₂SO₄), bem como dissolução em líquidos iônicos. Da mesma maneira e com propósito similar, ressalta-se o pré-tratamento de oxidação das fibras celulósicas, o qual remete a um mecanismo de modificação dos grupos hidroxila da celulose por meio de agentes, tais como o TEMPO (N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina), para reduzir a intensidade de desfibrilação mecânica e, conseqüentemente, diminuir a energia demandada para obtenção das nanoestruturas de celulose (Tejado et al., 2012).

Baseado no fato de que uma série de estudos se limitou ao efeito isolado dos pré-tratamentos químicos para redução do consumo de energia ou melhoria das propriedades mecânicas, outro alvo de estudo da Embrapa Florestas foi a influência geral do consumo de energia na reologia e nas propriedades estruturais e mecânicas da celulose nanoestruturada (Malucelli et al., 2019). Polpa celulósica branqueada de eucalipto foi pré-tratada em meio alcalino com 5% NaOH e meio oxidativo com TEMPO, seguido de desfibrilação mecânica em moinho coloidal com condição de operação para 25 passagens (Figura 3).

A eficiência dos tratamentos alcalino e oxidativo foi confirmada com a redução do conteúdo de hemiceluloses para as fibras reagidas com NaOH e conseqüente diminuição da região amorfa visualizada por difração de raios-X, e a conversão de grupos hidroxila ligados ao carbono 6 (C6) da celulose em carboxilato de sódio para as fibras oxidadas com o agente TEMPO. Com relação à obtenção das nanoestruturas de celulose e sua morfologia, Malucelli et al. (2019) observaram a ocorrência de desfibrilação mecânica independentemente do pré-tratamento ou não das fibras. Porém, ressaltaram que o pré-tratamento oxidativo com TEMPO auxiliou em uma melhor individualização das nanofibrilas devido à introdução de grupos funcionais com carga negativa que remetem a uma força de repulsão entre as nanofibrilas de celulose (Figura 4). Isso também corrobora com a afirmação de Boufi e Chaker (2016), no qual a permanência de uma quantidade significativa de hemiceluloses na estrutura da fibra após o processo de deslignificação auxilia na desintegração mecânica da parede celular, com menor agregação das fibrilas.

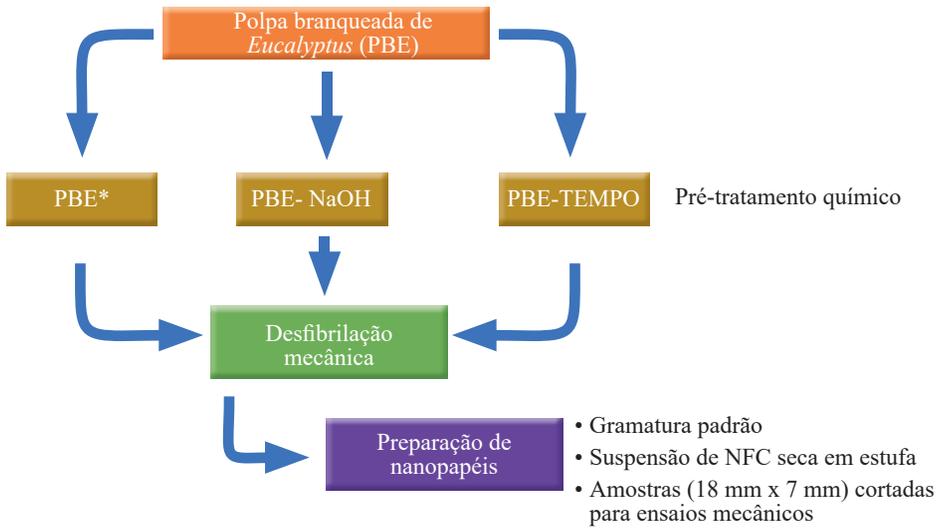


Figura 3. Esquema de pré-tratamento de polpa celulósica branqueada de eucalipto e produção de nanopapel a partir de celulose nanoestruturada obtida por desfibrilamento mecânico.

Fotos: Lucca Malucelli

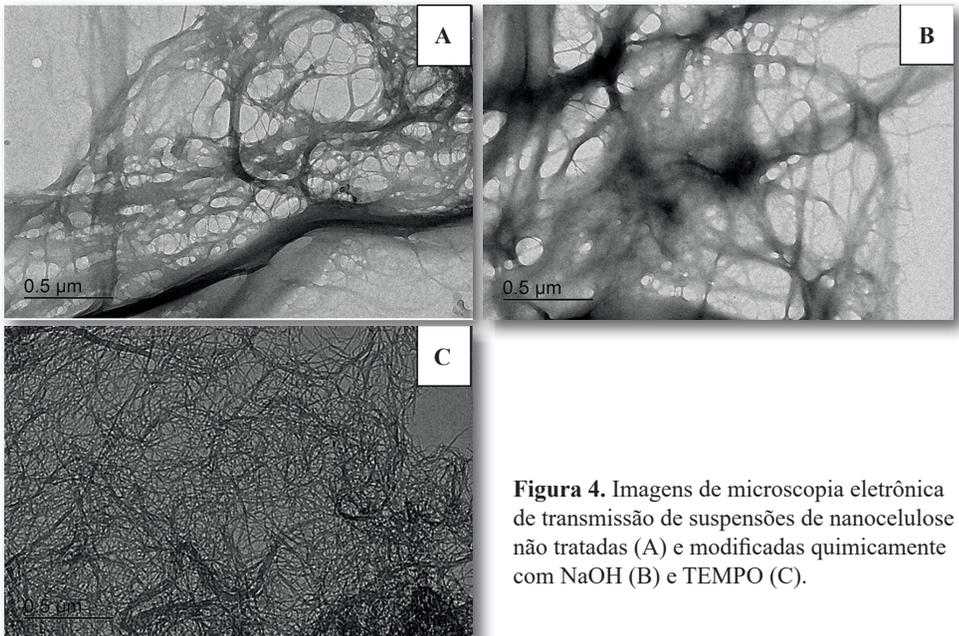


Figura 4. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de suspensões de nanocelulose não tratadas (A) e modificadas quimicamente com NaOH (B) e TEMPO (C).

Concomitantemente, o pré-tratamento oxidativo com TEMPO resultou em uma suspensão de nanocelulose com maior viscosidade, principalmente devido à introdução de grupos carboxila e maior facilidade no processo de desfibrilação mecânica, bem como na presença de pseudoplasticidade, a qual remete ao uso dessas suspensões de nanocelulose como aditivo espessante. Em contrapartida, o tratamento alcalino com NaOH resultou em uma redução da viscosidade da suspensão de nanocelulose, especialmente devido à remoção parcial das hemiceluloses. Mesmo assim, os autores observaram que essa redução na viscosidade da suspensão modificada com NaOH não afetou significativamente a pseudoplasticidade do material.

De maneira a confirmar a eficiência dos pré-tratamentos realizados, a resistência mecânica do nanopapel produzido não foi afetada pela remoção parcial das hemiceluloses (Malucelli et al., 2019), o que não corrobora com estudos anteriores (Rambabu et al., 2016). Porém, os autores afirmam que a preservação das propriedades mecânicas do nanopapel depende do controle durante a remoção das hemiceluloses. É importante destacar que o pré-tratamento oxidativo com TEMPO possibilitou o aumento significativo das propriedades da nanocelulose de eucalipto sem aumentar a demanda por energia durante a desfibrilação mecânica (Figura 5).

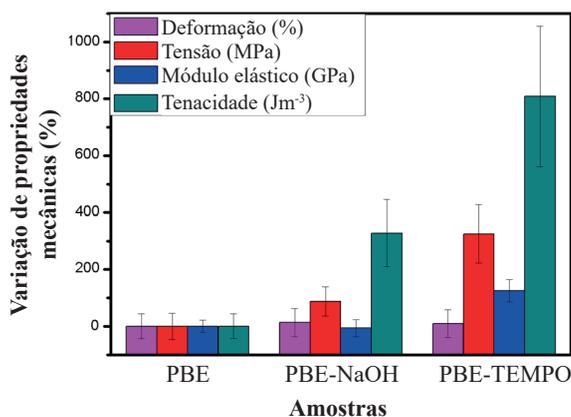


Figura 5. Propriedades mecânicas do nanopapel produzido a partir de polpa celulósica branqueada não tratada (PBE), polpa celulósica branqueada modificada quimicamente com NaOH (PBE-NaOH) e polpa celulósica branqueada modificada quimicamente com TEMPO (PBE-TEMPO).

Considerando-se a abrangência da nanocelulose como matéria-prima para o desenvolvimento de produtos de alto valor agregado, bem como as evidências observadas por Malucelli et al. (2019), Claro et al. (2019) deram continuidade à investigação da influência do teor de hemicelulose na reologia da MFC, quando em suspensão ou após processo de secagem, o qual também foi motivado pela importância das hemiceluloses junto às microfibrilas de celulose. Estas têm ampla atuação em diversas situações como agente de ligação entre celulose e lignina, formando a parede primária dos vegetais (Hayashi et al., 1987); inibidores de coalescência das microfibras de

celulose durante a secagem; facilitadores da nanofibrilação da estrutura da celulose ao evitar a agregação das nanofibrilas (Iwamoto et al., 2008); além de sua presença auxiliar no aumento das propriedades mecânicas das nanofibrilas (Chaker et al., 2013).

Claro et al. (2019) submeteram polpa celulósica branqueada de *Eucalyptus* sp. a diferentes tratamentos com KOH (hidróxido de potássio, 2,5%, 5,0%, 10%, 20% e 40%) por 24 horas sob temperatura de 25 °C. Posteriormente, a MFC foi produzida em moinho coloidal por desfibrilação mecânica com 1.500 rpm e 20 passagens, como condições de processamento para a obtenção de suspensões com 0,5%, 1% e 2% de consistência. Em um primeiro momento, os autores observaram a redução do teor de hemiceluloses em função do aumento da concentração de KOH, porém concentrações acima de 10% não causaram redução significativa. Soma-se a isto o fato de 10% KOH ter sido o tratamento mais eficiente para a remoção das hemiceluloses sem causar mudanças na estrutura cristalina da celulose.

A importância das hemiceluloses para estabilização da suspensão de nanocelulose de eucalipto foi validada ao observar que apenas a MFC não-tratada e 2,5% KOH proporcionaram uma suspensão estável. Os autores atrelaram esta desestabilização das suspensões tratadas com 5-10% KOH ao citar a remoção significativa de hemiceluloses e lignina da estrutura das fibrilas de celulose (Duchesne et al., 2001). Da mesma maneira, as propriedades viscoelásticas das suspensões de MFC foram afetadas significativamente pela remoção parcial das hemiceluloses, mostrando um comportamento de fluido não-newtoniano (modelo Herschel–Bulkley) para as concentrações de 1% e 2% de nanocelulose. Concomitantemente, a viscosidade aparente das suspensões de nanocelulose foram significativamente influenciadas pela presença das hemiceluloses, em que a afinidade das pentoses com a água resultou em uma maior viscosidade para maiores concentrações de hemiceluloses.

A instabilidade das suspensões de nanocelulose tratadas com 5-10% observada por Claro et al. (2019) foi preponderante para evidenciar aglomerações durante a formação dos filmes de MFC e, conseqüentemente, espaços vazios em escala micro e nano, os quais resultaram em perda de resistência mecânica à tração. Em suma, Claro et al. (2019) corroboraram com o estudo prévio de Malucelli et al. (2019), ao concluir que o controle do teor de hemiceluloses é extremamente pertinente em função da aplicação desejada, principalmente quanto à resistência aos esforços mecânicos.

Diante da ampla gama de aplicações das nanoestruturas de celulose, a destacar o desenvolvimento de nanocompósitos, cosméticos, fármacos, aditivos para revestimentos, embalagens alimentícias e fabricação de papel e derivados (Abdul Khalil et al., 2014), a Embrapa Florestas também vem desenvolvendo atividades de pesquisa objetivando aprimorar e direcionar este material nanoestruturado para fins de alto valor agregado, com destaque para a imobilização de enzimas em suportes sólidos, em vez do uso de enzimas livres, de maneira a resultar em aumentar a vida útil da enzima e maior estabilidade operacional. Especificamente, Magalhães et al. (2018)

investigaram o uso de celulose nanoestruturada produzida a partir de madeira de eucalipto ou outra matéria-prima como suporte sólido para a imobilização da enzima lacase, desenvolvendo um procedimento operacional padrão para a realização da atividade. Um dos objetivos ao imobilizar a lacase na nanocelulose é contribuir para uma maior reatividade das moléculas de lignina inseridas no meio reacional, estas advindas, preferencialmente, dos subprodutos gerados na polpação da madeira de eucalipto para a produção de papel. O procedimento adaptado pela Embrapa Florestas versa sobre a oxidação das nanofibrilas de celulose com periodato de sódio (NaIO_4) e imobilização da lacase, conforme exemplificado na Figura 6.

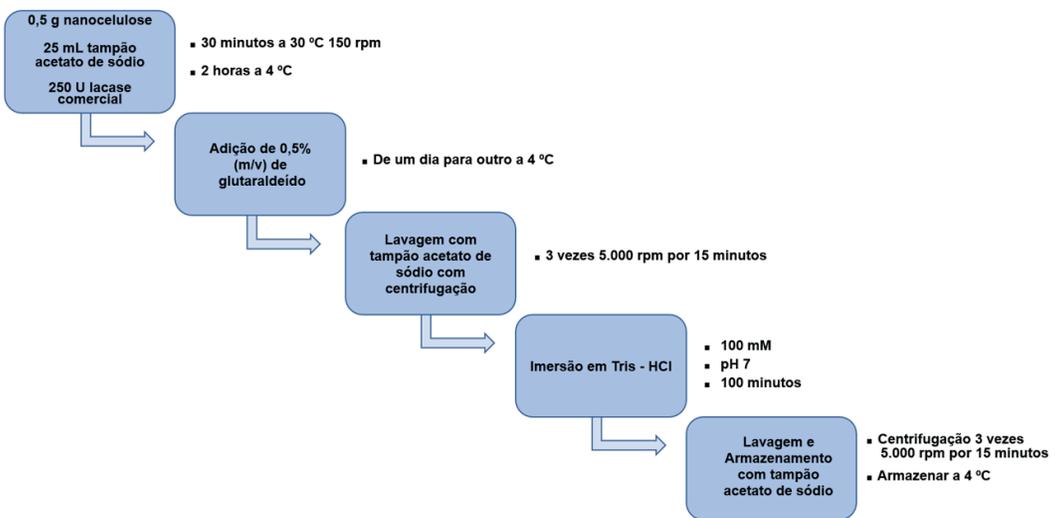


Figura 6. Procedimento adaptado pela Embrapa Florestas para imobilização da enzima lacase em nanoestruturas de celulose produzidas por processo de desfibrilação mecânica.

Os principais resultados do procedimento de imobilização adaptado por Magalhães et al. (2018) mostraram um rendimento de até 83% e atividade da lacase imobilizada de 272 U g⁻¹. Os autores ressaltam que o rendimento encontrado foi similar ao previamente observado por outros estudos (Sathishkumar et al., 2014) com nanofibrilas de celulose obtidas por eletrofiação. Isso mostra a eficiência e a versatilidade de aplicação das nanoestruturas de celulose oriundas de eucalipto ou outra matéria-prima, especialmente desenvolvidas por processo de desfibrilação mecânica, o qual apresenta baixo-custo e ausência de insumos químicos nas etapas de produção.

Outro campo de estudo para aplicação das nanoestruturas de celulose que deve ser ressaltado é o desenvolvimento de nanocompósitos. Em estudo recente desenvolvido na Embrapa Florestas, Mattos e Magalhães (2016) investigaram o potencial de aplicação de nanoestruturas de celulose de eucalipto e nanosílica biogênica como nanocompósito para suportar o biocida tebuconazol, de maneira a criar um sistema biocida de liberação controlada. Lvov et al. (2008) destacam que as estratégias baseadas em nanotecnologia devem basear-se em materiais de baixo-custo, de origem natural e sintetizados por métodos simples, o que é endossado por Mattos e Magalhães (2016) ao utilizar nanoestruturas de celulose de eucalipto e nanosílica biogênica extraída de *Equisetum arvense* (cavalinha) para o desenvolvimento dos nanocompósitos.

A importância das nanoestruturas de celulose de eucalipto foi comprovada ao aumentar a eficiência de retenção do tebuconazol na estrutura da nanosílica biogênica de 84% para 96%. Mattos e Magalhães (2016) ressaltaram que a ausência de novos picos em análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR) mostrou que não há a ocorrência de reações químicas entre as nanoestruturas de celulose e sílica e o biocida, somente atuação de forças de Van der Waals. A microestrutura dos nanocompósitos baseia-se na presença de nanosílica revestida com nanoestruturas de celulose em uma rede organizada aleatoriamente, conforme visualizado nas microtomografias de raios-X (Figura 7). O efeito do revestimento das nanoestruturas de celulose é mais visível quando há o aumento de MFC na composição do nanocompósito, o que reflete em um menor número de espaços vazios.

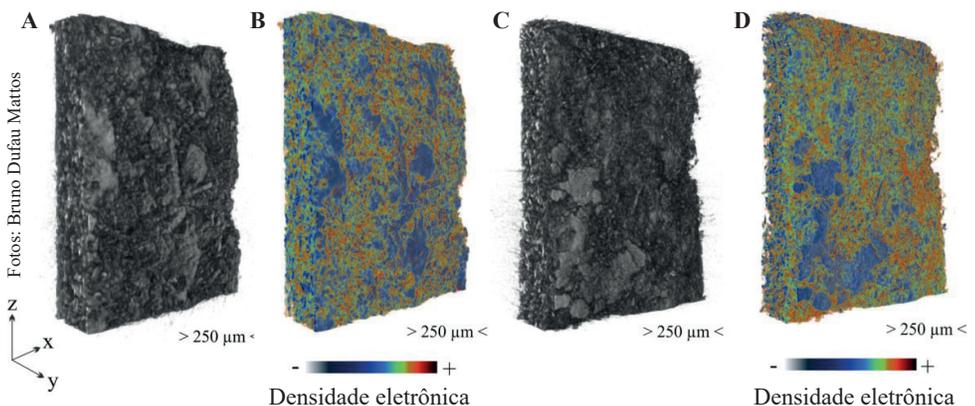


Figura 7. Microtomografia de raios-X dos nanocompósitos produzidos com nanoestruturas de celulose, nanosílica biogênica e biocida tebuconazol. (A) imagem reconstrutiva e (B) mapeamento da densidade eletrônica do nanocompósito com maior conteúdo de MFC; (C) imagem reconstrutiva e (D) mapeamento da densidade eletrônica do nanocompósito com menor conteúdo de MFC.

A interação entre as nanoestruturas de celulose de eucalipto e nanosílica biogênica, conjuntamente com a capacidade de retenção do tebuconazol resultou em uma menor taxa de liberação do biocida, especialmente na presença da MFC. O biocida na sua forma pura apresentou liberação de 95% em 15 dias, enquanto o biocida incorporado nos nanocompósitos resultou em uma liberação de 30-45% (Mattos; Magalhães, 2016), comprovando a atuação potencial das nanoestruturas de celulose de eucalipto e nanosílica biogênica como suporte aos biocidas.

Na mesma vertente, outro estudo desenvolvido na Embrapa Florestas e em destaque no cenário da nanotecnologia aplicada ao eucalipto é a produção e nanocompósitos com foco em embalagens para produtos alimentícios e farmacêuticos. Especificamente, Missio et al. (2018) investigaram o potencial de aplicação de uma matriz nanoestruturada de celulose de eucalipto incorporada com partículas de tanino condensado sob duas estratégias: i) mistura manual das partículas de tanino à suspensão de nanocelulose e ii) dispersão em polpa celulósica antes da desfibrilação mecânica em moinho coloidal para posterior produção da suspensão de nanocelulose, conforme visualizado na Figura 8.

A estratégia de mistura simples entre nanofibrilas de celulose e tanino resultou em um material não-homogêneo caracterizado pela presença de partículas aglomeradas de tanino (Figura 8B). Em contrapartida, a incorporação do tanino à polpa celulósica durante a produção da suspensão de nanofibrilas, em moinho coloidal, resultou em um material com alta interação interfacial entre os materiais, especialmente ligações secundárias como Van der Waals, dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio. Missio et al. (2018) sugerem essa melhor interação em virtude da ocorrência de ligações de hidrogênio entre celulose e tanino, durante a exposição em moinho coloidal das nanofibrilas, na presença das partículas de tanino.

A eficiente incorporação de partículas de tanino em uma matriz de nanocelulose, por meio do processo de desfibrilação mecânica, foi validada por Missio et al. (2018) ao observar excelentes propriedades de barreira dos filmes à água líquida e ao ar, esta última com valor seis vezes menor que o filme contendo apenas MFC. Além disso, os filmes de nanocelulose com tanino incorporado apresentaram baixa adsorção de água líquida, proporcionando uma superfície hidrofóbica, possivelmente devido aos grupos funcionais com caráter hidrofóbico presentes na estrutura do tanino e, conseqüentemente, na superfície dos filmes (Figura 9). Soma-se às excelentes propriedades de barreira, o fato de os filmes de nanocelulose com tanino incorporado apresentarem estabilidade térmica e resistência química aos solventes orgânicos, bem como uma boa atividade antioxidante por, no mínimo, 48 horas, o que fortalece a aplicação desse produto biodegradável como fonte para novas tecnologias, no setor de embalagens alimentícias e farmacêuticas.

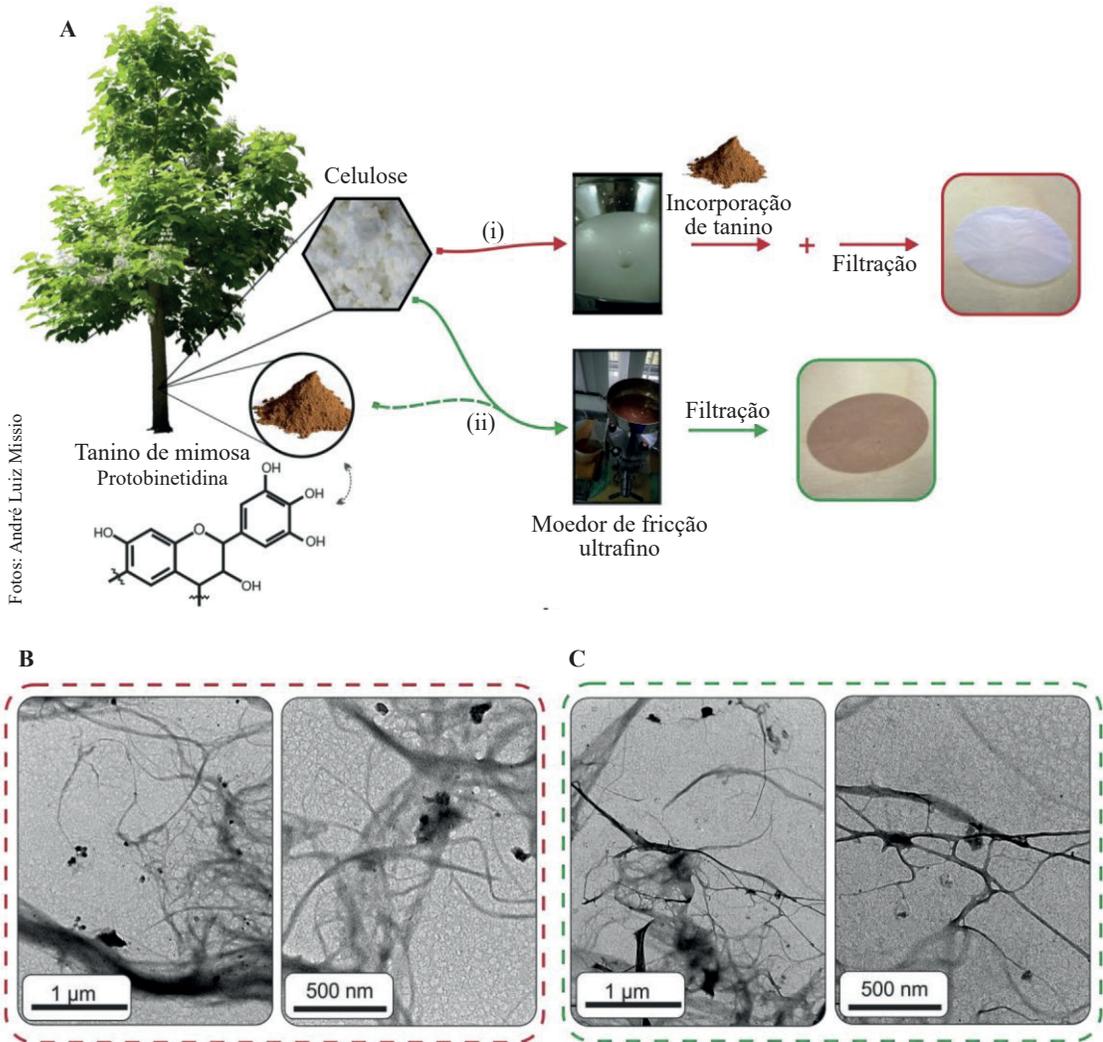


Figura 8. Esquema de preparação dos filmes de nanocelulose com tanino incorporado (A); imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostrando a interação fraca entre nanofibrilas de celulose e tanino, a partir de uma mistura simples (B) e interação significativa entre nanofibrilas de celulose e tanino após desfibrilação mecânica em moinho coloidal (C).

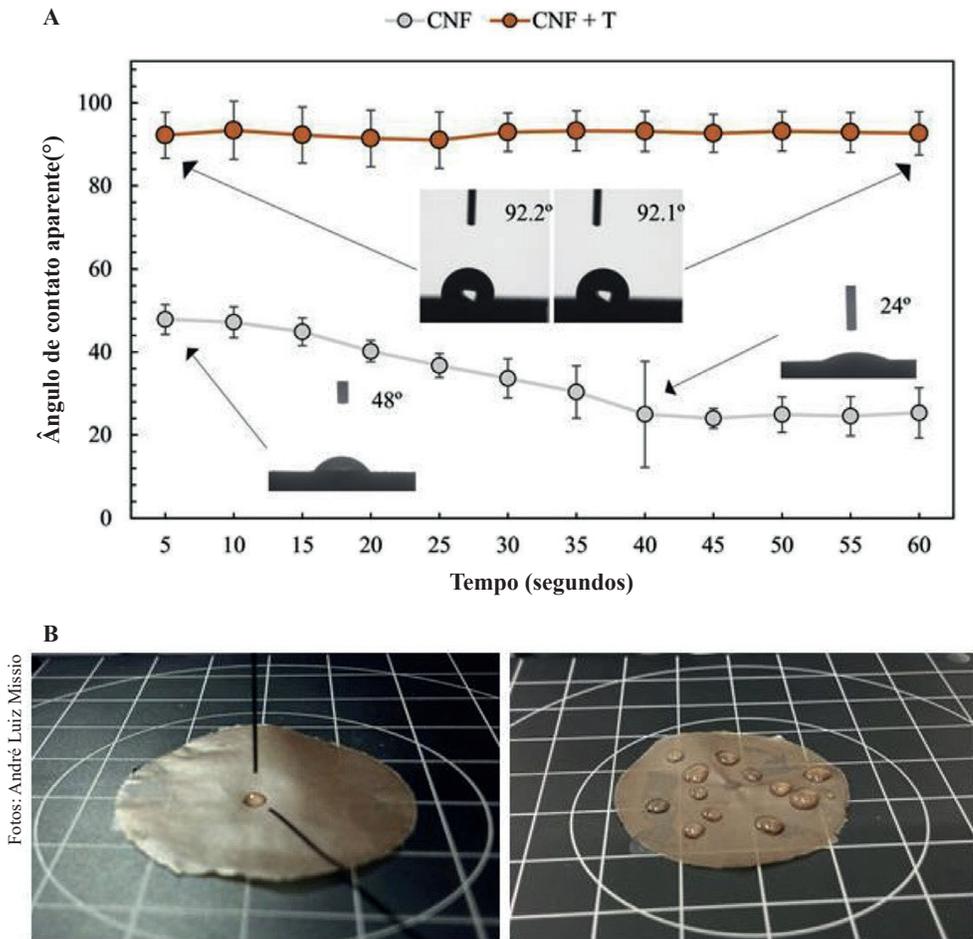


Figura 9. Ensaio de ângulo de contato aparente em água evidenciando a ausência de adsorção de água na superfície dos filmes de nanocelulose de eucalipto incorporados com partículas de tanino condensado.

Outro recente trabalho do grupo dentro deste contexto de nanocompósitos conduzido no Laboratório de Tecnologia da Madeirada Embrapa Florestas, investigou o efeito de reforço, em concentrações e tamanhos diferentes, da celulose fibrilada utilizando papel Kraft branqueado de *Eucalyptus* sp. para a estrutura de hidrogéis de álcool polivinílico; estes, obtidos pelo mecanismo de congelamento/descongelamento. A ligação de hidrogênio que ocorre durante a formação do hidrogel por este mecanismo pode ser realizada tanto por celulose quanto por álcool polivinílico, ou seja, é possível obter hidrogéis com PVA e celulose puros. Estes hidrogéis são materiais com várias aplicações, especialmente na área biomédica, em que podem ser

aplicados como portadores de fármacos, sob liberação controlada, ou na regeneração de feridas. No entanto, ainda não funcionam como alternativas para implantes ósseos por não possuírem a resistência necessária. Desta forma, percebeu-se que, depois da síntese do polímero sintético com a celulose, sua microestrutura, propriedades mecânicas e térmicas podem gerar um comportamento complexo ao reticulá-los fisicamente. O trabalho demonstra que há uma variação significativa quando a nanocelulose é utilizada, em comparação com uma macrocelulose; mais importante, a taxa de entrelaçamento e reticulação da cadeia diferiu a uma dosagem alta de celulose e há um foco principal da cadeia de orientação para esses hidrogéis – isto é, quando a nanocelulose é utilizada, a orientação principal é ditada pelo polímero sintético, e quando se utiliza a macrocelulose a orientação é da celulose (Figura 10). Desta forma, os resultados dependem do tamanho das fibrilas de celulose e isso pode ser adaptado para qualquer aplicação com uma alta resistência mecânica e novas aplicações na área biomédica (De Lima et al., 2020) .

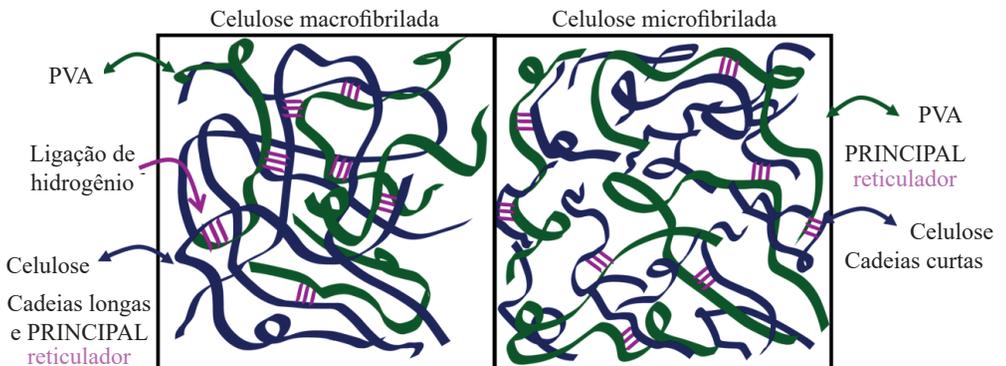


Figura 10. Esquema representando a reticulação entre álcool polivinílico (PVA) e celulose macro- e micro-fibrilada.

Já na pesquisa realizada pela Embrapa Florestas e em cooperação com a Universidade Federal do Paraná, foi desenvolvida uma resina do tipo ureia-formaldeído incorporada com MFC de polpa branqueada de eucalipto durante sua síntese. O propósito foi promover uma resina que trouxesse além dos benefícios já conhecidos proporcionados pela nanocelulose, como aumento das propriedades mecânicas, mas também a manutenção de propriedades físico-químicas comparadas à resina comerciais. Esta incorporação foi possível devido ao método inovador de produção por desfibrilação mecânica para obtenção de nanocelulose desenvolvido no trabalho. Neste caso foi utilizando reagente base da síntese, o metanodiol (44%) como solvente da suspensão de nanocelulose. Para esta metodologia e seu método de incorporação

em resinas termofixas foi realizado o depósito de patente sob o número (BR 10 2020 008949 8). A melhora da interação interfacial entre grupos funcionais da MFC-resina-substrato proporcionou aos compósitos melhor adesão na linha de cola e alta densidade de crosslinking. Foi possível visualizar o aumento de tração perpendicular em até 16% em painéis de MDF. Os efeitos de blindagem (Figura 11) da resina reforçada proporcionaram redução da emissão de formaldeído em 30% (25 °C), e redução na absorção de água em 8% (Artner, 2020).

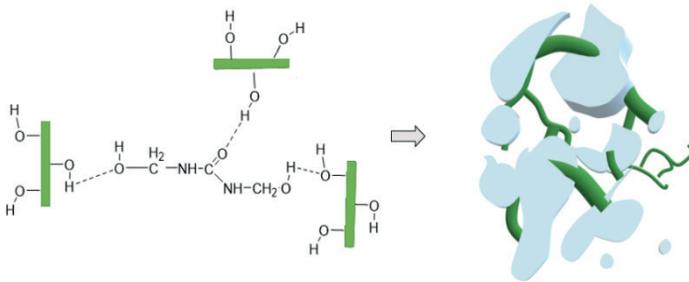


Figura 11. Representação das ligações de hidrogênio entre resina líquida e MFC (esquerda) e o conglomerado com partículas heterogêneas com propriedades de blindagem após a cura com temperatura (direita).

De maneira geral, a caracterização de estruturas nanométricas é objeto de desenvolvimento que, em geral, exigem métodos sofisticados e caros. Assim, uma das técnicas desenvolvidas pela Embrapa Florestas foi a predição do índice de cristalinidade da celulose usando-se indiretamente a quimiometria e análises térmicas de TGA e DTA (Lengowski et al., 2016), o que proporciona um método alternativo e com maior praticidade para fins de caracterização e predição de propriedades de materiais em escala nanométrica, especialmente nanoestruturas de celulose. Uma solução necessária para a produção industrial de MFC (celulose nanofibrilada) é o controle do grau de fibrilação da fibra de celulose. Para tanto, como já evidenciada em estudos anteriores, ressalta-se a necessidade de pesquisas sobre o controle do consumo de energia no moinho, a viscosidade do gel de MFC, bem como a resistência mecânica de filmes de nanopapel (Malucelli et al., 2018, 2019) e o teor de hemicelulose da polpa celulósica (Claro et al., 2019).

Considerações finais

Para o setor de polpação de celulose, que tem se dedicado ao desenvolvimento de processos de produção de suspensões de nanocelulose, o que terá grande interesse serão os produtos com potencial de consumir grandes volumes de MFC. Dessa maneira, o agronegócio é potencialmente uma das melhores possibilidades de desenvolvimento de novos produtos à base de nanocelulose. Pode-se antever aplicações como os fertilizantes, biocidas e feromônios de liberação lenta e controlada. Mas, também como adjuvantes na aplicação de defensivos agrícolas, para evitar a deriva e também aumentar a adesão às folhas dos vegetais.

A nanocelulose também deverá encontrar uso como aditivo em resinas, tintas e vernizes, para aumentar a resistência mecânica e proteção de superfícies. Na área alimentícia, a nanocelulose será usada como aditivos em alimentos líquidos e pastosos. As finalidades irão desde a emulsificação e espessamento até o uso como aditivo funcional (aumentando o trato intestinal e retendo açúcares e colesterol), passando por proteção a determinadas enzimas e vitaminas até para diminuir o consumo de óleos e gorduras.

Muitas pesquisas estão sendo feitas para aumentar as propriedades de barreira dos filmes à base de nanocelulose, para serem aplicados como revestimento em embalagens e em alimentos minimamente processados. Estas tecnologias permitirão a aplicação em embalagens de alimentos, como papel cartão usado nas embalagens TetraPack®. Outra possibilidade será a aplicação em papelão ondulado usado no transporte de frutas, legumes e de hortaliças.

Na área eletroeletrônica existe um potencial de uso de filmes à base da nanocelulose em dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV), com a finalidade de introduzir materiais biodegradáveis em suas estruturas. Outro segmento potencial à pesquisa é o de cosméticos, em particular, onde a nanocelulose tem um vasto potencial de aplicação. Na área biomédica, a produção de filmes curativos e de liberação lenta e controlada de fármacos deverá originar produtos de alto valor agregado, todavia de menor volume quando comparado às demais aplicações.

Referências

ABDUL KHALIL, H. P. S.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, Md. N.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649-665, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.069>.

ABITBOL, T.; RIVKIN, A.; CAO, Y.; NEVO, Y.; ABRAHAM, E.; BEN-SHALOM, T.; LAPIDOT, S.; SHOSEYOV, O. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 39, p. 76-88, 2016.

- ANKERFORS, M.; LINDSTRÖM T. On the manufacture and uses of nanocellulose. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON WOOD & BIOFIBER PLASTIC COMPOSITES, 9., 2007. **Proceedings** [...]. Madison: Forest Products Society, 2007.
- ARTNER, M. A. **Incorporação de celulose microfibrilada durante a síntese de resina ureia-formaldeído**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2020.
- AUAD, M. L.; CONTOS, V. S.; NUTT, S.; ARANGUREN, M. I.; MARCOVICH, N. E. Characterization of nanocellulose- reinforced shape memory polyurethanes. **Polymer International**, v. 57, n. 4, p. 651–659, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.2394>.
- BAIDYA, A.; GANAYEE, M. A.; RAVINDRAN, S. J.; TAM, K. C.; DAS, S. K.; RAS, R. H. A.; PRADEEP, T. Organic solvent-free fabrication of durable and multifunctional superhydrophobic paper from waterborne fluorinated cellulose nanofiber building blocks. **ACS Nano**, v. 11, n. 11, p. 11091-11099, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b05170>.
- CAMPILHO, R. D. S. G. **Natural fiber composites**. [S.l.] CRC Press, 2015.
- CHAKER, A.; ALILA, S.; MUTJÉ, P.; VILAR, M. R.; BOUFI, S. Key role of the hemicellulose content and the cell morphology on the nanofibrillation effectiveness of cellulose pulps. **Cellulose**, v. 20, n. 6, p. 2863–2875, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0036-y>.
- BOUFI, S.; CHAKER, A. Easy production of cellulose nanofibrils from corn stalk by a conventional high speed blender. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 39-47, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.05.030>.
- CHIRAYIL, C. J.; MATHEW, L.; THOMAS, S. Review of recent research in nano cellulose preparation from different lignocellulosic fibers. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 37, p. 20-28, 2014.
- CLARO, F. C.; MATOS, M. de; JORDÃO, C.; AVELINO, F.; LOMONACO, D.; MAGALHAES, W. L. E. Enhanced microfibrillated cellulose-based film by controlling the hemicellulose content and MFC rheology. **Carbohydrate Polymers**, v. 218, p. 307–314, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.04.089>.
- DE LIMA, G. G.; FERREIRA, B. D.; MATOS, M.; et al. Effect of cellulose size-concentration on the structure of polyvinyl alcohol hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 245, p. 116612, 2020. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861720307864>>.
- DUCHESNE, I.; HULT, E.; MOLIN, U.; DANIEL, G.; IVRSEN, T.; LENNHOLM, H. The influence of hemicellulose on fibril aggregation of kraft pulp fibres as revealed by FE-SEM and CP/MAS 13C-NMR. **Cellulose**, v. 8, n. 2, p. 103-111, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1016645809958>.
- DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, n. 6, p. 220-227, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.004>.
- HAYASHI, T.; MARSDEN, M. P.; DELMER, D. P. Pea xyloglucan and cellulose: vi. xyloglucan-cellulose interactions in vitro and in vivo. **Plant Physiology**, v. 83, n. 2, p. 384-389, 1987. DOI: <https://doi.org/10.1104/pp.83.2.384>.
- 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. DOI: <https://doi.org/10.1021/bm701157n>.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A**, v. 89, n. 2, p. 461-466, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-007-4175-6>.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose: its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 735-764, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026>.

LENGOWSKI, E. C.; MAGALHÃES, W. L. E.; NISGOSKI, S.; BOLZON DE MUNIZ, G. I.; SATYANARAYANA, K. G.; LAZZAROTTO, M. New and improved method of investigation using thermal tools for characterization of cellulose from eucalypts pulp. **Thermochemica Acta**, v. 638, p. 44-51, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.06.010>.

LI, Y.; YU, S.; CHEN, P.; ROJAS, R.; HAJIAN, A.; BERGLUND, L. Cellulose nanofibers enable paraffin encapsulation and the formation of stable thermal regulation nanocomposites. **Nano Energy**, v. 34, p. 541-548, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.03.010>.

LVOV, Y. M.; SHCHUKIN, D. G.; MÖHWALD, H.; PRICE, R. R. Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents. **ACS Nano**, v. 2, n. 5, p. 814-820, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl800259q>.

MAGALHÃES, W. L. E.; CLARO, F. C.; MATOS, M. de; LENGOWSKI, E. C. **Produção de nanofibrilas de celulose por desfibrilação mecânica em moinho coloidal**. Colombo: Embrapa Florestas, 2017. 5 p. (Embrapa Florestas. Comunicado técnico, 404). Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1077010>.

MAGALHÃES, W. L. E.; ZANONI, P. R. S.; CLARO, F. C.; MACIEL, G. M. **Imobilização de lacase em nanofibrilas de celulose para aplicação em biorrefinaria de lignina**. Colombo: Embrapa Florestas, 2018. 21 p. (Embrapa Florestas. Comunicado técnico, 424). Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1104133>.

MALUCELLI, L. C.; MATOS, M. de; JORDÃO, C.; LACERDA, L. G.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; MAGALHÃES, W. L. E. Grinding severity influences the viscosity of cellulose nanofiber (CNF) suspensions and mechanical properties of nanopaper. **Cellulose**, v. 25, n. 11, p. 6581-6589, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2031-9>.

MALUCELLI, L. C.; MATOS, M. de; JORDÃO, C.; LOMONACO, D.; LACERDA, L. G.; CARVALHO FILHO, M. A. da S.; MAGALHAES, W. L. E. Influence of cellulose chemical pretreatment on energy consumption and viscosity of produced cellulose nanofibers (CNF) and mechanical properties of nanopaper. **Cellulose**, v. 26, n. 3, p. 1667-1681, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2161-0>.

MATTOS, B. D.; MAGALHÃES, W. L. E. Biogenic nanosilica blended by nanofibrillated cellulose as support for slow-release of tebuconazole. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 18, n. 9, p. 274, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3586-8>.

MISSIO, A. L.; MATTOS, B. D.; FERREIRA, D. de F.; MAGALHÃES, W. L. E.; BERTUOL, D. A.; GATTO, D. A.; PETUTSCHNIGG, A.; TONDI, G. Nanocellulose-tannin films: from trees to sustainable active packaging. **Journal of Cleaner Production**, v. 184, p. 143-151, 2018.

NASIR, M.; HASHIM, R.; SULAIMAN, O.; ASIM, M. Nanocellulose: preparation methods and applications. **Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites**, p. 261-276, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100957-4.00011-5>.

NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: a review of recent advances. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 2-25, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>.

PÄÄKKÖ, M.; ANKERFORS, M.; KOSONEN, H.; NYKÄNEN, A.; AHOLA, S.; OSTERBERG, M.; RUOKOLAINEN, J.; LAINE, J.; LARSSON, P. T.; IKKALA, O.; LINDSTRÖM, T. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, 2007.

PRADEEP, T. **Nano: the essentials**. [S.l.]: McGraw-Hill Education, 2008.

RAMBABU, N.; PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M.; DALAI, A. K. Production of nanocellulose fibers from pinecone biomass: evaluation and optimization of chemical and mechanical treatment conditions on mechanical properties of nanocellulose films. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 746-754, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.11.083>.

RIBES, D. D.; MARQUES, V. D.; ZANATTA, P.; MAGALHÃES, W. L. E.; BELTRAME, R.; GATTO, D. A. Eficiência energética do processo top-down na produção de nanofibrilas de celulose. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA MADEIRA, 3., 2017, Florianópolis. **Trabalhos publicados**. [Seropédica]: SBCTEM, 2017. 6 p.

SATHISHKUMAR, P.; KAMALA-KANNAN, S.; CHO, M.; KIM, J. S.; HADIBARATA, T.; SALIM, M. R.; OH, B.-T. Laccase immobilization on cellulose nanofiber: the catalytic efficiency and recycled application for simulated dye effluent treatment. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 100, p. 111-120, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2013.12.008>.

SIDDIQUI, N.; MILLS, R. H.; GARDNER, D. J.; BOUSFIELD, D. Production and characterization of cellulose nanofibers from wood pulp. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 25, n. 6-7, p. 709-721, DOI: <https://doi.org/10.1163/016942410X525975>.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459-494, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>.

TEJADO, A.; ALAM, Md.; ANTAL, M.; YANG, H.; VEN, T. Energy requirements for the disintegration of cellulose fibers into cellulose nanofibers. **Cellulose**, v. 19, n. 3, p. 831-842, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9694-4>.

VIANA, L. C.; POTULSKI, D. C.; MUNIZ, G. I. B. de; ANDRADE, A. S. de; SILVA, E. L. de. Nanofibrillated cellulose as an additive for recycled paper. **Cerne**, v. 24, n. 2, p. 140-148, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1590/01047760201824022518>.

WANG, Q. Q.; ZHU, J. Y.; GLEISNER, R.; KUSTER, T. A.; BAXA, U.; MCNEIL, S. E. Morphological development of cellulose fibrils of a bleached eucalyptus pulp by mechanical fibrillation. **Cellulose**, v. 19, n. 5, p. 1631-1643, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9745-x>.