

LAHIJI, R.R.; XU, X.; REIFENBERGER, R.; RAMAN, A.; RUDIE, A.; MOON, R.J. Atomic Force Microscopy Characterization of Cellulose Nanocrystals, *Langmuir*, v.26, n.6, p.4480-4488, 2010.

LEUNG, W.C.A.; LAM, E.; CHONG, J.; HARAPOVIC, S.; LUONG, T.H.J. Reinforced Plastics and Aerogels by Nanocrystalline Cellulose *J.Nanopart. Res.*, v.15, p.1636, 2013.

MORAIS, J. P. S.; NORÕES, A. K. M.; SOUZA, N. F.; ROSA, M. F.; ALEXANDRE, L. C.; RAPÔSO, C.; NUNES, A. K. S.; PEIXOTO, C. A. Caracterização morfológica de nanocristais de celulose provenientes de resíduos fibrosos de oleaginosas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 4 & SIMPOSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGETICAS - CBPol, 1, 2012, João Pessoa – PB. Anais. Embrapa Algodão: ABPol, 2012. p. 224-228.

SANTOS, R.M.; NETO, W.F.; SILVERIO, H.A.; MARTINS, D.F.; DANTAS, N.O.; PASQUINI, D. Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for thereuse of this agro-waste, *Industrial Crops and Products*, v.50, p.707– 714, 2013.

ROSA, M.F.; MEDEIROS, E.S.; MALMONGE, J.A.; GREGORSKI, K.S.; WOOD, D.F.; MATTOSO, L.H.C.; GLENN, G.; ORTS, W.J.; IMAM, S.H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior, *Carbohydrate Polymers*, v.81, p.83–92, 2010.

WANG Y.; CHEN X. Carbon nanotubes: A promising standard for quantitative evaluation of AFM tip apex geometry, *Ultramicroscopy*, v.107, p.293-298, 2007.

---

## PROPRIEDADES DE FILMES CELULÓSICOS NANOESTRUTURADOS PRODUZIDOS A PARTIR DE POLPA KRAFT DE *PINUS SP.*

\*Lívia Cássia Viana<sup>1</sup>, Graciela Ines Bolzon de Muniz<sup>1</sup>, Washington Luiz Esteves Magalhães<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

<sup>2</sup>EMBRAPA Florestas, Colombo, PR.

\*licvianna@gmail.com

**Classificação:** Bionanocompósitos.

### Resumo

O objetivo deste trabalho foi determinar as propriedades físicas de filmes celulósicos nanoestruturados. Foi utilizada polpa *Kraft* não-branqueada de *Pinus sp.* Foram avaliados três diferentes números de passes da polpa pelo moinho desfibrilador Super Masscolloider Masuko Sangyo: 0, 10 e 30. Para cada tratamento foram produzidas cinco amostras. Para visualização das estruturas e dimensões das nanofibrilas de celulose foi usada a microscopia eletrônica de transmissão. Os filmes previamente acondicionados em sala climatizada foram destinados à confecção dos corpos de prova e realização dos ensaios físicos. A densidade aparente média apresentou-se cerca de três vezes maior nos filmes nanoestruturados quando comparados aos filmes do tratamento que não sofreu processo mecânico (L00). Filmes nanoestruturados apresentaram propriedades de resistência à tração com valores estatisticamente superiores ao tratamento L00. Maiores valores de densidade aparente e de resistência à tração foram encontrados para os filmes nanoestruturados, devido à estrutura mais compacta e de menor porosidade proporcionada pela maior superfície de contato das nanofibrilas.

**Palavras-chave:** Filmes Nanoestruturados; Celulose; Densidade Aparente; Tração

### PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED CELLULOSIC FILMS FROM KRAFT PULP NANO-FIBERS OF *PINUS SP.*

#### Abstract

The objective of this work was to determine the physical properties of nanostructured cellulosic films. unbleached Kraft pulp of *Pinus sp.* was used. Three different passes of the pulp through the friction grinder Super Masscolloider Masuko Sangyo were investigated: 0, 10 and 30. Transmission Electron Microscopy

was used to visualize the structures and dimensions of the cellulose nanofibers. The previously conditioned five films samples per treatment were destined to physical characterization. The mean apparent density was about three times higher in nanostructured films compared to treatment that did not undergo mechanical process (L00). The nanostructured films showed tensile mechanical properties superior to untreated. Higher values of apparent density and tensile strength were found for nanostructured films, due to the more compact structure and lower porosity provided by greater contact surface area of the cellulose nanofibrils. **Keywords:** Nanostructured films, Cellulose, Apparent density, Tensile

## 1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é atualmente considerada uma das grandes áreas dentro dos setores em destaque da tecnologia que prenunciam grandes avanços à ciência e novas oportunidades nos mais diferenciados campos (CHAMAS, 2008; FRONE *et al.*, 2011). O uso e obtenção de nanofibrilas de celulose e suas aplicações em materiais compósitos tem despertado a atenção de pesquisadores por apresentar-se como material com alta resistência e rigidez, aliado ao fato do baixo peso (SIRÓ e PLACKETT, 2010). Além das suas excelentes propriedades mecânicas, nanofibrilas de celulose têm mostrado outras interessantes propriedades para reforços em nanocompósitos.

Neste cenário a nanotecnologia aplicada ao setor de celulose e papel pode possibilitar a obtenção de novos produtos nanoestruturados com excelentes propriedades de resistência a partir de materiais celulósicos. O produto obtido da polpa celulósica por meio de processos nanotecnológicos é a chamada celulose microfibrilada, que apresenta a capacidade de gerar fortes ligações de hidrogênio entre as microfibrilas da parede celular, produzindo um material com alta resistência. Estas propriedades fazem da nanocelulose um produto atraente para ser usado como aditivo em papel para melhoria das propriedades mecânicas como arrebentamento, rasgo e tração (GONZÁLEZ *et al.*, 2012)

A combinação favorável de elevadas propriedades de resistência juntamente com o fato de ser um material hidrofílico, biodegradável e renovável tornam nanofibrilas de celulose candidatas promissoras para uso comercial. Pesquisas sobre a aplicação da nanocelulose no setor de celulose e papel ainda são recentes e estão em fase inicial de exploração.

O objetivo deste trabalho foi determinar as propriedades físicas de filmes celulósicos nanoestruturados produzidos a partir de polpa *Kraft* não branqueada de *Pinus* sp.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Produção dos filmes nanoestruturados

Neste estudo foi utilizada polpa *Kraft* não branqueada obtida da madeira de *Pinus* sp. A polpa passou pelo processo mecânico de desintegração das fibras com o objetivo de promover a individualização das mesmas, seguindo então para as etapas de lavagem para retirada do excesso do licor de cozimento e centrifugação. A polpa *Kraft*, formando uma suspensão juntamente com água destilada na concentração 1% base massa seca seguiram para o processo mecânico de desfibrilação no moinho *Super Masscolloider Masuko Sangyo* (MKCA6-3; Masuko Sangyo Co., Ltd.) na frequência de 1500rpm. Foram avaliados dois diferentes números de passes pelo moinho: 10 e 30 (L10 e L30), além do tratamento sem nenhum processo mecânico (L00), totalizando três tratamentos. Parte da suspensão nanocelulósica obtida foi usada para observação da nanofibrilas por microscopia eletrônica de transmissão.

Filmes nanocelulósicos foram produzidos por meio da deposição da suspensão nanocelulósica sobre o conjunto papel filtro sob uma tela de nylon para serem filtrados a vácuo. Após serem filtrados foram levados para pré-secagem na estufa à temperatura de 60 °C durante 10 minutos e na seqüência secos na máquina formadora de papel sob temperatura em torno de 70°C durante um tempo variando de 20-30 minutos. Para produção dos mesmos foi estabelecida uma gramatura desejada de 60 g/m<sup>2</sup>. Para cada tratamento foram produzidas cinco repetições (filmes).

Os filmes nanoestruturados 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) para posterior confecção dos corpos de prova e realização dos ensaios físicos (densidade aparente, absorção e resistência à tração).

Para visualização das estruturas e dimensões das nanofibrilas de celulose foi usado o Microscópio Eletrônico de Transmissão modelo Jeol JEM 1200EXII *Electron Microscope* (600 mil X). As

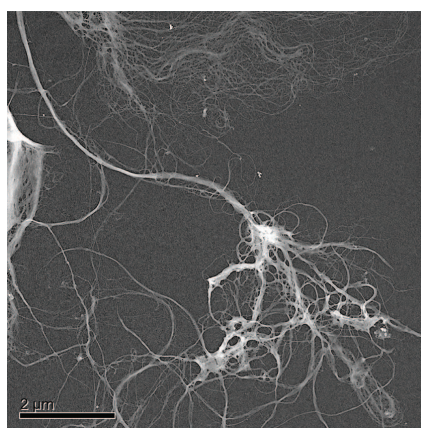
suspensões nanocelulósicas foram diluídas em água destilada e então realizada a substituição da água pelo álcool t-butílico para posterior aquisição de imagens (IWAMOTO *et al.*, 2007).

Na realização de cada ensaio físico foram avaliados cinco corpos de prova por tratamento. A densidade aparente dos filmes, expressa em  $\text{g}/\text{cm}^3$ , foi calculada pela relação entre a gramatura e a espessura do papel (Norma T220-om01). A absorção de água pelo método Cobb ( $\text{g}/\text{m}^2$ ), corresponde a massa de água absorvida por 1 metro quadrado do filme no tempo adotado de 60 segundos. O método foi adaptado da Norma T441-om98.

O ensaio de tração foi realizado de acordo com a norma NBR NM-ISO 1924-3:2006, utilizando-se um dinamômetro digital horizontal com distância entre as garras ajustada para 100mm e velocidade de ensaio de 10mm/min. 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.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão, onde é possível observar nanofibrilas de celulose.



**Figura 1.** Nanofibrilas de celulose: aumento de 15000 vezes

A Tabela 1 apresenta os valores médios das propriedades físicas: densidade aparente, absorção Cobb<sub>60</sub> e resistência à tração dos filmes nanocelulósicos pertencentes aos diferentes tratamentos.

**Tabela 1.** Valores médios das propriedades de densidade aparente, absorção Cobb<sub>60</sub> e resistência à tração dos filmes nanocelulósicos para cada tratamento

Tratamento		DA( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Cobb <sub>60</sub> ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	IT (N.m/g)
L00	Média	0,34	195,6	40,89
	CV (%)	2,7	2,84	4,17
L10	Média	1,04	72,04	103,13
	CV (%)	1,97	4,35	8,77
L30	Média	1,17	71,78	81,75
	CV (%)	4,16	2,14	5,67

Onde: L00 = testemunha; L10 = tratamento com dez passes pelo moinho; L30 = tratamento com trinta passes pelo moinho  
DA = densidade aparente; IT = Índice de Tração; CV = coeficiente de variação.

Os valores médios da densidade aparente apresentados na Tabela 1 permitem concluir que a presença de nanofibrilas proporcionou um aumento considerável nas densidades, cerca de três vezes maior, quando comparada aos filmes que não sofreram tratamento mecânico (T00). Os valores foram de  $0,34 \text{ g}/\text{cm}^3$  para o L00 a  $1,17 \text{ g}/\text{cm}^3$  para o L30. Os valores encontrados para a densidade dos filmes nanocelulósicos nanoestruturados neste trabalho estão próximos com os relatados por outros autores (HENRIKSSON *et al.*, 2008).

O aumento na densidade dos filmes está diretamente relacionado ao aumento das propriedades dos filmes. A porosidade diminui com o aumento da densidade e a maior superfície de contato entre as nanofibrilas de celulose adjacentes proporciona um maior número de ligações de hidrogênio formando uma rede mais densa resultando numa maior força e rigidez ao filme.

Em relação aos ensaios de absorção pelo método Cobb<sub>60</sub> é possível observar pela Tabelas 1 que os filmes nanocelulósicos apresentaram menor absorção quando comparados aos formados por fibras que não sofreram processo mecânico (L00). Os valores de absorção para os tratamentos não-deslignificados variaram de 71,78 (L30) a 195,60 g/m<sup>2</sup> (L00). Isso pode ser explicado pela estrutura bastante compacta e menor porosidade que estes filmes apresentam, diminuindo desta forma a penetração de água (DUFRESNE, 2012).

O índice de tração para os filmes apresentaram valores médios variando de 40,89 a 103,13 Nm/g, para os tratamentos L00 e L10, respectivamente. O aumento das propriedades mecânicas dos filmes pode ser explicado pela densa rede de ligações de hidrogênio criadas pela maior área superficial produzida após o processo de desfibrilação da polpa celulósica (SPENCE et al., 2010). A redução na resistência à tração apresentada pelos filmes pertencentes ao tratamento L30 pode ser resultado da degradação da celulose sofrida pelo processo de desfibrilação. O aumento do número de passes pelo moinho promove a diminuição das dimensões das fibras para níveis nanométricos mas também pode reduzir o grau de cristalinidade e polimerização da celulose, ocasionando uma diminuição nas propriedades mecânicas dos filmes (IWAMOTO et al., 2008).

#### 4 CONCLUSÃO

- A presença de nanofibrilas proporcionou um aumento considerável nas densidades para os tratamentos estudados;
- filmes nanocelulósicos apresentaram menor absorção de água pela menor porosidade e estrutura compacta que apresentam quando comparados aos tratamentos L00 e T00;
- a resistência dos filmes nanocelulósicos à tração apresentou valores significativamente maiores quando comparadas aos filmes produzidos a partir da polpa sem processo de desfibrilação.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, Finep, Capes e Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa.

#### REFERÊNCIAS

- CHAMAS, C.I. Nanotechnology intellectual property in Brazil: Preliminary research note. World Patent Information, v.30, p.146–149, 2008.
- DUFRESNE, A. Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials. Berlin: Walter De Gruyter Incorporated, 2012. 460p.
- FRONE, A.N.; PANAITESCU, D.M.; DONESCU, D. Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano- fibers. UPB Scientific Bulletin, v. 73, p. 133-152, 2011.
- GONZÁLEZ, I.; BOUFI, S.; PÈLACH, M.A.; ALCALÀ, M.; VILASECA, F.; MUTJÉA, P. Nanofibrillated cellulose as paper additive in Eucalyptus pulps. BioResources, v. 7, n°. 4, p. 5167-5180, 2012.
- HENRIKSSON, M.; BERGLUND, L.A.; ISAKSSON, P.; LINDSTRÖM, T.; NISHINO, T. Cellulose nano-paper structures and high toughness, Biomoleculares, v.9, p. 1579-1585, 2008.
- 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.
- SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. Cellulose, v. 17, p. 459–494, 2010.