

RENATO AUGUSTO PEREIRA DAMASIO

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DE CELULOSES NANOFIBRILADA
(CNF) E NANOCRISTALINA (CNC)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de Magister Scientiae.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2015

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

D155c
2015
Damásio, Renato Augusto Pereira, 1989-
Caracterização e aplicações de celuloses nanofibrilada
(CNF) e nanocristalina (CNC) / Renato Augusto Pereira
Damásio. – Viçosa, MG, 2015.
x, 90f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexo.

Orientador: Jorge Luiz Colodette.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Celulose. 2. Celulose nanofibrilada. 3. Celulose
nanocristalina. 4. Nanotecnologia. 5. Papel. I. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia Florestal.
Programa de Pós-graduação em Ciência Florestal. II. Título.

CDD 22. ed. 634.983

RENATO AUGUSTO PEREIRA DAMASIO

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DE CELULOSES NANOFIBRILADA
(CNF) E NANOCRISTALINA (CNC)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de Magister Scientiae.

APROVADA: 7 de abril de 2015.

Fernando José Borges Gomes

Rubens Chaves de Oliveira
(Coorientador)

Jorge Luiz Colodette
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo em minha vida.

Ao professor Jorge Luiz Colodette, pela orientação e amizade no decorrer deste trabalho e pela oportunidade única de crescimento profissional e acadêmico.

Ao pesquisador Fernando Gomes, amigo, pela constante paciência, pela orientação e pelos conselhos durante a graduação e a pós-graduação.

Aos professores José Lívio Gomide, Rubens Chaves de Oliveira e Claudio Mudado Silva, pelos ensinamentos, que muito contribuíram para meu crescimento profissional e acadêmico.

Ao professor Sukarno, do Departamento de Física/CCA, pela paciência e constante ajuda na obtenção das imagens de microscopia.

Às professoras Angélica de Cássia e Ana Márcia, pela amizade, pelos conselhos e por disponibilizar a estrutura do laboratório.

Ao United States Department of Agriculture (USDA) - Forest Products Laboratory, pelo material cedido para esta pesquisa.

Aos meus pais, Gilmar e Tania, e ao meu irmão, Paulo, pela ajuda e pelo apoio incondicional durante todos momentos da minha vida.

Aos funcionários, estagiários e alunos do Laboratório de Celulose e Papel – DEF/ UFV, em especial aos amigos Carolina Jardim, Carla, Adriana, Phillipe, Valéria, Antônio, Amélia, Danila, Daniela, Juliana e Leila, pelos ensinamentos e pela convivência durante o período de graduação e pós-graduação.

Aos meus grandes amigos de Viçosa, Marcelino, Kissia, Gustavo, Marcos e Amanda, pelo companheirismo.

Aos amigos do Laboratório de Embalagens, Cícero Pola, Eber e Nilda de Fátima, pela paciência, pelas análises e pelas boas discussões, que muito contribuíram para a execução e condução deste trabalho inovador.

Aos amigos do Núcleo de Microscopia e Microanálise da UFV, Karla e Gilmar, pelo apoio e pelos ensinamentos, o que possibilitou a execução desta dissertação.

Aos demais amigos e colegas da UFV, de Viçosa e de Sete Lagoas, e a todos que, direta ou indiretamente, me deram apoio e incentivo. Meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT.....	ix
INTRODUÇÃO	1
REFERÊNCIAS.....	3
CAPÍTULO 1-ESTADO DA ARTE DA PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE NANOCELULOSES UMA REVISAO BIBLIOGRÁFICA	4
RESUMO	4
ABSTRACT.....	5
1. INTRODUÇÃO	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 Fibras Naturais	7
2.2 Celulose: Estrutura molecular e supramolecular.....	8
2.3 Nanoceluloses: Produção, classificação e propriedades	10
2.3.1 Celulose nanofibrilada	12
2.3.2 Celulose nanocristalina	14
2.4 Bioprodutos: Compósitos e nanocompósitos	16
3. CONCLUSÃO	17
REFERÊNCIAS.....	17
CAPÍTULO 2-CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS FÍSICA, QUÍMICA E MORFOLÓGICA DE CNF E CNC.....	25
RESUMO	25
ABSTRACT.....	26
1. INTRODUÇÃO	27
2. MATERIAL E MÉTODOS	28
2.1 Material	28
2.2 Métodos.....	28

2.2.1 Plano de trabalho.....	28
2.2.2 Análises químicas.....	29
2.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	29
2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	30
2.2.5 Microscopia de força atômica (MFA).....	30
2.2.6 Difração de raio-x	30
2.2.7 Análise termogravimétrica (TG/DTG).....	30
2.2.8 Potencial zeta	31
2.2.9 Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	31
2.2.10 Potencial de biodegradabilidade e taxa de crescimento micelial em CNC e CNF	31
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
3.1 Composição química.....	32
3.1.1 Constituintes inorgânicos	32
3.1.2 Carboidratos	33
3.1.3 Análise Elementar	34
3.2 Nanoestrutura: MET e MEV e MFA	35
3.3 Difração de raio-X.....	39
3.4 Termogravimetria (TG/DTG)	40
3.5 Potencial zeta	41
3.6 FTIR	42
3.7 Taxa de crescimento micelial do fungo Pleurotus sp. nos diferentes meios de cultivo contendo CNF e CNC	43
4. CONCLUSÕES	45
REFERÊNCIAS	46
CAPÍTULO 3-PROPRIEDADES DO PAPEL NANOESTRUTURADO DE FIBRA CURTA BRANQUEADA	51
RESUMO	51

ABSTRACT	52
1. INTRODUÇÃO	53
2. MATERIAL E MÉTODOS	54
2.1 Material	54
2.2 Plano de trabalho.....	54
2.3 Caracterizações da CNF.....	55
2.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	55
2.3.2 Microscopia de força atômica (MFA).....	55
2.3.3 Potencial zeta	55
2.4 Análises no papel	55
2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	55
2.4.2 Testes físicos, mecânicos e ópticos.....	56
2.5 Análises estatísticas.....	56
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
3.1 Caracterizações da CNF	56
3.2 Microscopia eletrônica de varredura do papel nanoestruturado	58
3.3 Propriedades de resistência físicas e mecânicas.....	60
3.4 Propriedades ópticas.....	65
4. CONCLUSÃO	66
REFERÊNCIAS.....	67
CAPÍTULO 4-NANOCOMPÓSITOS ESTRUTURADOS DE CNF UTILIZANDO CNC COMO AGENTE DE REFORÇO MECÂNICO	69
RESUMO	69
ABSTRACT.....	70
1. INTRODUÇÃO	71
2. MATERIAL E MÉTODOS	72
2.1 Material	72

2.2 Plano de trabalho.....	72
2.3 Produção de nanocompósitos CNF-CNC	72
2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	73
2.5 Microscopia de força atômica (AFM).....	74
2.6 Propriedades físicas, mecânicas e ópticas.....	74
2.8 Análises térmicas	74
2.9 Análises estatísticas.....	75
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
3.1 Caracterização da superfície dos nanocompósitos CNF-CNC.....	75
3.2 Resistência físico-mecânica dos nanocompósitos.....	77
3.3 Propriedades ópticas.....	80
3.4 TGA/DTG	81
4. CONCLUSÃO	83
REFERÊNCIAS.....	83
CONCLUSÃO GERAL.....	87
ANEXO I	88

RESUMO

DAMASIO, Renato Augusto Pereira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, abril de 2015. **Caracterização e aplicações de celuloses nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC)**. Orientador: Jorge Luiz Colodette. Coorientador: Rubens Chaves de Oliveira.

A nanotecnologia surgiu no contexto mundial há algum tempo, e como consequência dessa inovação têm sido desenvolvidos materiais e produtos de características únicas visando aplicações industriais. Diante disso, as nanoceluloses têm sido estudadas como biopolímeros de alta tecnologia para aplicação em diversos materiais. A busca por nanomateriais como biopolímeros tem motivado o interesse para estudos e diversas aplicações tecnológicas. As fibras vegetais são renováveis e biodegradáveis, o que lhes permite competir com produtos fósseis e industrializados. Por exemplo, as nanofibras de origem vegetal vêm se destacando no cenário atual principalmente pelas grandes inovações trazidas pela nanotecnologia. As aplicações das celuloses nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC) em materiais compósitos têm despertado a atenção de pesquisadores e industrialistas por elas serem de alta disponibilidade na natureza e serem de baixa densidade, com alta resistência e rigidez. Os objetivos principais deste estudo foram caracterizar, detalhadamente, as celuloses nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC) produzidas em planta piloto e investigar algumas de suas potenciais aplicações nas indústrias de polpa e papel e de materiais compósitos e nanocompósitos. O trabalho está dividido em quatro capítulos distintos: no Capítulo 1 tem-se a revisão bibliográfica, voltada para o estado da arte da produção e aplicação de nanoceluloses; no Capítulo 2 é apresentada a caracterização detalhada da estrutura físico-química e morfológica de CNF e CNC produzidas em planta piloto, utilizando ferramentas analíticas avançadas; no Capítulo 3 é apresentado um estudo de produção de papel nanoestruturado a partir de fibra curta branqueada; e no Capítulo 4 tem-se uma investigação da produção de nanocompósitos estruturados de CNF, utilizando CNC como agente de reforço mecânico. As principais conclusões desse estudo foram: A investigação do estado da arte sobre a CNF e CNC (Capítulo 1) indica grandes desafios no que tange às tecnologias de produção, armazenamento e transporte desses materiais, bem como aos seus potenciais impactos ambientais. Também revela um número significativo de potenciais aplicações desses nanomateriais, por exemplo, nas indústrias do setor químico e de materiais. Nesse capítulo foi possível acumular conhecimento

técnico científico sobre a matéria-prima e os processos de funcionalização da produção de CNF e CNC, assim como seus potenciais de aplicações. A caracterização físico-química e morfológica completa da CNF e CNC foi realizada por meio das técnicas de análise elementar, HPLC-PAD, AAS, microscopias eletrônicas e de força atômica, difratometria de raio-X, FTIR, termogravimetria, potencial zeta e biodegradação por fungos (Capítulo 2). Constatou-se que as composições químicas orgânica e inorgânica de CNF e CNC são diferenciadas principalmente pelo processo de obtenção utilizado em escala industrial. Além disso, o formato cilíndrico da CNC e tubular da CNF foram mapeados de modo a permitir estudos inéditos de topografia de superfície. Essas caracterizações permitiram o conhecimento dos nanomateriais para sua aplicação. A incorporação de CNF freeze-dried na produção de papel nanoestruturado como aditivo industrial (Capítulo 3) foi investigada, determinando-se as propriedades físicas, mecânicas e ópticas de papéis produzidos, após adição de duas dosagens de CNF (6 e 12 %) em polpa kraft branqueada de fibra curta refinada a 2.000, 3.000 e 5.000 rpm no moinho PFI. Concluiu-se que a adição de CNF a 12 % foi a que apresentou maior valor para as propriedades de resistência e ópticas para a polpa não refinada. O efeito do refino sobressaiu-se à adição de CNF para algumas propriedades de resistência mecânica e ópticas. A investigação do potencial da CNF e do CNC na produção de nanocompósitos transparentes de elevada resistência mecânica (Capítulo 4) foi realizada de acordo com a técnica de casting, utilizando CNF como matriz polimérica de dispersão e diferentes dosagens de CNC como reforço mecânico. A base polimérica utilizada de CNF empregou 10 g/m² dessa nanocelulose em sua forma suspensa, enquanto a CNC foi aplicada nas dosagens de 3 , 6 e 12 %, após sua suspensão em água. Os nanocompósitos produzidos formaram filmes notadamente transparentes e de elevada resistência mecânica, devido à incorporação de CNC.

ABSTRACT

DAMASIO, Renato Augusto Pereira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, April, 2015. **Characterization and nanoscale applications of nanofibrillated cellulose (NFC) and cellulose nanocrystals (CNC)**. Adviser: Jorge Luiz Colodette. Co-Adviser: Rubens Chaves de Oliveira.

The nanotechnology has emerged on the world stage for some time and with this innovation, unique materials and products are emerging in the industrial setting. Thus the nanocelluloses have been studied as high-tech nanomaterials for applications in various materials. The search for materials such as bio-polymers has motivated the interest for studies and technological applications. Vegetable fibers are renewable and biodegradable, which allows them to compete with fossil materials and industrial materials. For example, the nanofibers of biomass origin have been highlighted in the current scenario, especially due to major innovations brought by nanotechnology. Applications of nanofibrillated cellulose (NFC) and nanocrystalline (CNC) in composite materials has attracted the attention of researchers and industrialists because they are high availability in nature and are weightless materials with high strength and stiffness. The main objective of this study was to characterize in detail nanofibrillated cellulose (NFC) and nanocrystalline (CNC) produced in a pilot plant and investigate some of its potential applications in the pulp and paper sector and wood composite industries. The work is presented in four separate chapters, the first being a focused literature review on the state of the art production and application of nanocelluloses (Chapter 1); the second a detailed characterization of the physical-chemical and morphological structure of NFC and CNC (Chapter 2) produced in a pilot plant, using advanced analytical tools; a nanostructured the third papermaking study from bleached hardwood (Chapter 3); and the fourth an investigation of nanocomposites production structured NFC using CNC as mechanical reinforcement agent (Chapter 4). The study of the state of NFC and CNC (Chapter 1) shows major challenges with respect to production technologies, storage and transportation of these materials and their potential environmental impacts. It also reveals a significant number of potential applications of these nanomaterials, for example, in industries in the chemical industry and materials. In this chapter I was possible to understand in detail the raw material and process production of NFC and CNC for functionalization and moreover many applications for this nanomaterials. The Full physical-chemical and morphological characterization of NFC and CNC was

performed through the techniques of elemental analysis, HPLC-PAD, AAS, electronic microscopy and atomic force, X-ray diffraction, FTIR, thermogravimetric analysis, zeta potential and biodegradation by fungi (Chapter 2). It was concluded that organic and inorganic chemical composition of NFC and CNC are differentiated mainly due to the production process used on an industrial scale. Besides the CNC cylindrical structure, tubular NFC were mapped to allow develop the novel surface topography studies. These characterizations allowed possible to acquire knowledge of nanomaterials for your application. The incorporation of NFC freeze-dried in the production of nanostructured paper as an industrial additive (Chapter 3) was investigated by determining the physical, mechanical and optical properties, after addition of two strengths of NFC (6 and 12%) in bleached kraft pulp refined hardwood to 2000, 3000 and 5000 rpm in the PFI mill. It was concluded that the addition of NFC to 12% was the highest values for resistance and optical properties for the unrefined pulp. The effect of refining, traditional operation of in the paper industry, exceeded the addition of NFC for some mechanical and optical properties of strength. Nevertheless the use of NFC in order to promote the nanostructuring of the paper is a different alternative as well as ensuring increase in optical and strength properties allows developments for structuring the surface and the ability known as print ability. The research potential of produce NFC and CNC nanocomposites, transparent with high mechanical strength (Chapter 4) was performed according to casting technique, using as the polymeric matrix NFC dispersion and different dosages CNC as mechanical reinforcement. The base polymer employed NFC 10 g/m² nanocellulose that in its suspended form as CNC was applied in doses of 3%, 6% and 12% after suspension in water. The nanocomposites produced formed transparent nanofilms and high mechanical strength due to incorporating CNC. The nanocomposites produced are potential application in electronics devices and composition of translucent coatings. This study shows substantial changes in various mechanical, physical and optical properties of materials used as the different scattering matrix in this study, NFC and CNC are novel nanomaterials that due to nanotechnology may be used differentially. Thus the functionalization of biorefinery processes that integrate nanocelluloses as one of their products has become a reality. We hope that this work has the beginning of a great contribution not only to the pulp and paper industry as well as for the main industries processing and chemical industries in the Brazil.

INTRODUÇÃO

A indústria mundial tem passado por inúmeras mudanças em busca de matérias-primas, processos e produtos mais sustentáveis. A utilização de materiais biodegradáveis e/ou com potencial de reuso na cadeia produtiva tem ganhado espaço e, lentamente, se tornado realidade para muitas indústrias de transformação e conversão. Nesse contexto surgem as biorrefinarias, que visam integrar processos e equipamentos para geração de bioprodutos de maneira sustentável. Dentre esses produtos destacam-se as chamadas nanoceluloses, que podem ser produzidas de qualquer fonte de biomassa lignocelulósica.

As nanoceluloses vêm conquistando espaço nos meios industriais, principalmente por suas características ópticas e de resistência mecânica. Quando aplicadas na produção de materiais nanoestruturados, elas não somente alteram o comportamento físico-mecânico exibido pelos materiais, mas também afetam suas propriedades ópticas. Além disso, as nanoceluloses são materiais biodegradáveis.

O termo “nanocelulose” se refere a materiais celulósicos que possuem pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. Além disso, as nanoceluloses podem ser produzidas por diferentes métodos, a partir de várias fontes lignocelulósicas (KHALIL et al., 2014). O recente grande interesse por esse nanomaterial é devido à sua estabilidade térmica (FUKUZUMI et al., 2009; NOGI et al., 2009), à sua elevada relação de aspecto (MOON et al., 2011), definida como a razão entre o comprimento e o diâmetro, ao seu efeito como reforço mecânico e às suas propriedades ópticas. Devido a essas características, ele tem sido muito aplicado em nanocompósitos, fabricação de papel, aditivos para revestimentos, papéis de segurança, embalagens de alimentos e como preenchimento da micro e nanoporosidade na forma de barreiras de gás em materiais como filmes (BELBEKHOUCHE et al., 2011).

Inúmeros processos podem ser usados para extração de nanoceluloses. Dependendo do processo utilizado, têm-se diferentes tipos de nanoceluloses. Segundo Khalil et al. (2014), as nanoceluloses podem ser classificadas em três subcategorias: de acordo com suas dimensões, suas funções e os métodos de extração empregados em sua síntese. Esses métodos, por sua vez, dependem não só da fonte do material celulósico, mas também das condições de processamento empregadas na obtenção desses nanomateriais. Klemm et al. (2011) e Khalil et al. (2014) dividem as nanoceluloses em três classes: (1) nanocristais de celulose (CNC), (2) celulose nanofibrilada (NFC) e (3)

nanocelulose bacteriana (BNC). A BNC é sintetizada pela família de bactérias conhecida como *Gluconoacetobacter xylinus* (KLEMM et al., 2011). A BNC não será discutida nesta dissertação, pois a atenção concentrada aqui foi nas nanoceluloses produzidas a partir de madeira ou de culturas agrícolas/florestais.

Os CNC extraídos de fibras vegetais geralmente possuem diâmetro de cerca de 5 a 7 nm e comprimento variando de 100 a 250 nm. Já a CNF apresenta diâmetro entre 5 e 60 nm e seu comprimento varia na escala micrométrica (KLEMM et al., 2011). O CNC exibe sua forma cilíndrica alongada e possui flexibilidade muito reduzida em comparação com a CNF, uma vez que não tem regiões amorfas (BRINCHI et al., 2013). As partículas de CNC são principalmente constituídas de celulose e possuem elevado índice de cristalinidade (MOON et al., 2011). O grau de cristalinidade, de diversidade dimensional e a morfologia dependem da fonte de material celulósico e das condições de preparação (HABIBI et al., 2010), bem como da técnica experimental utilizada (KHALIL et al., 2014). CNF é o termo utilizado para celulose microfibrilada que está disponível comercialmente (BRINCHI et al., 2013; KHALIL et al., 2014). Por ser a menor unidade estrutural da fibra vegetal, a CNF consiste em um conjunto de cadeias de moléculas de celuloses paralelas (SAKURADA et al., 1962) alongadas e flexíveis que possuem arranjo alternado entre domínios cristalinos e amorfos (BRINCHI et al., 2013).

Os objetivos principais deste estudo foram caracterizar, detalhadamente, as celuloses nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC) produzidas em planta piloto e investigar algumas de suas potenciais aplicações nas indústrias de polpa e papel e de compósitos de madeira. O trabalho está dividido em quatro capítulos distintos: no Capítulo 1 tem-se a revisão bibliográfica, voltada para o estado da arte da produção e aplicação de nanoceluloses; no Capítulo 2 é apresentada a caracterização detalhada da estrutura físico-química e morfológica de CNF e CNC produzidas em planta piloto, utilizando ferramentas analíticas avançadas; no Capítulo 3 é apresentado um estudo de produção de papel nanoestruturado a partir de fibra curta branqueada; e no Capítulo 4 tem-se uma investigação da produção de nanocompósitos estruturados de CNF, utilizando CNC como agente de reforço mecânico.

A realização deste estudo objetiva não somente o conhecimento desses nanomateriais, mas o detalhamento da ultraestrutura das nanoceluloses (CNF e CNC) a fim de encontrar alternativas que apresentem viabilidade tecnológica e econômica para seus potenciais de aplicação.

REFERÊNCIAS

- BELBEKHOUCHE, S.; BRAS, J.; SIQUEIRA, G.; CHAPPEY, C.; LEBRUN, L.; KHELIFI, B.; MARAIS, S.; DUFRESNE, A. Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films. **Carbohydrate Polymer**, v. 83, p. 1740–1748, 2011.
- BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. **Carbohydrate Polymer**, v. 94, p. 154–169, 2013.
- FUKUZUMI, H.; SAITO, T.; IWATA, T.; KUMAMOTO, Y.; ISOGAI, A. Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. **Biomacromolecules**, v. 10, p. 162–165, 2010.
- HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 3479–3500, 2010.
- KHALIL, H. P. S. A.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, 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.
- KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. **Angewandte Chemi International Edition**, v. 50, p. 5438–5466, 2011.
- MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Review**, v. 40, p. 3941–3994, 2011.
- NOGI, M.; LWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Optically transparent nanofiber paper. **Advanced Materials**, v. 21, p. 1595–1598. 2009.
- SAKURADA, I.; NUKUSHINA, Y.; & ITO, T. Experimental determination of elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers. **Journal of Polymer Science**, v. 57, p. 651–660, 1962.

CAPÍTULO 1
**ESTADO DA ARTE DA PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE NANOCELULOSES
UMA REVISAO BIBLIOGRÁFICA**

RESUMO

A crescente preocupação das economias industrializadas em se desenvolver de forma sustentável intensificou a busca por materiais biológicos para diversas aplicações tecnológicas. Fontes sustentáveis e abundantes de matéria-prima, as fibras naturais vegetais são renováveis, biodegradáveis e recicláveis, o que lhes permite competir com materiais fósseis e industrializados. Materiais de fronteira como as nanofibras de origem vegetal vêm se destacando no mundo científico e tecnológico, principalmente pelas inovações produzidas pela nanotecnologia. A obtenção de celuloses nanocristalina (CNC) e nanofibrilada (CNF) e suas aplicações em materiais compósitos têm despertado a atenção de pesquisadores e industrialistas, por elas terem muita disponibilidade e por serem leves e de alta resistência e rigidez. O objetivo principal deste estudo foi apresentar, de forma crítica, as informações científicas de grande relevância no que tange a essa nova biorrefinaria e nanotecnologia, gerando bases de conhecimento para a execução do trabalho. Atualmente as nanoceluloses podem ser produzidas por diversos métodos de extração, envolvendo processos químicos, mecânicos e enzimáticos. Esses processos podem ser utilizados combinados ou não, para obter um produto final com as características diferenciadas em relação à cristalinidade, ao aspecto, à estabilidade térmica e à área superficial. Para conhecer melhor as potencialidades dos nanomateriais utilizados neste estudo foi necessário apresentar em detalhe os processos utilizados e as variáveis que os influenciam durante toda a cadeia de produção de CNF e CNC, a fim de diagnosticar suas aplicações adequadas quanto ao seu comportamento físico-químico. A adição de CNF em uma matriz polimérica como o papel proporciona aumento de suas propriedades físicas e mecânicas. Comparativamente, espera-se que o elevado índice de cristalinidade da CNC permita sua aplicação em diversos produtos industrializados que exijam elevados valores de resistência mecânica, por exemplo, para os nanocompósitos. O fato de os nanocristais apresentarem elevado módulo de elasticidade, até mais alto que o do aço, permite pensar nessas nanopartículas como aditivos diversos para vários materiais. Assim, o conhecimento da estrutura físico-química das nanoceluloses, bem como dos processos que regem sua produção, é de suma importância, pois é esperado que esses novos nanomateriais tragam grandes benefícios para o aprimoramento e a descoberta de novas formas de produção de biopolímeros que permitam o incremento de diversas propriedades de materiais e produtos. Somente assim será possível alcançar um patamar de conhecimento científico para o emprego e a utilização desses nanobiomateriais.

Palavras-chave: Celulose, nanocelulose, biopolímeros.

STATE OF THE ART OF THE PRODUCTION AND APPLICATION OF NANOCELULOSES A REVIEW

ABSTRACT

The growing concern of industrialized economies to develop sustainably intensified the search for biological materials for technological applications. Sustainable and abundant source of raw materials, natural plant fibers are renewable, biodegradable and recyclable, which allow them to compete with fossil materials and industrial materials. Frontier materials such as nanofibers of plant origin have gained prominence in the scientific and technological world, especially because of the innovations produced by nanotechnology. Obtaining nanocrystalline cellulose (CNC) and nanofibrilada (NFC) and its applications in composite materials has attracted the attention of researchers and industrialists by them have high availability and be lightweight and high strength and stiffness. Therefore the aim of this study was to present critically the great importance of scientific information regarding this new biorefinery and nanotechnology, generating knowledge bases for the implementation of work. Currently, nanocelluloses can be produced by various extraction methods involving chemical, mechanical and enzymatic processes. These methods may be used singly or in combination to obtain a final product with different characteristics in relation to crystallinity, aspect ratio, surface area and thermal stability. Thus to better understand the potential of nanomaterials used in this study had to be presented in detail the processes used and the variables that influence throughout the production chain of NFC and CNC in order to diagnose their appropriate applications regarding their physical-chemical behavior . The addition of NFC in a polymeric matrix such as paper provides an increase in its physical and mechanical properties. Comparatively, it is expected that the higher crystallinity index CNC allows their application in many industrial products requiring high mechanical strength values such as for nanocomposites. The fact that the nanocrystals present a high modulus of elasticity, even higher than steel, to suggest these nanoparticles as various additives for various materials. Thus the knowledge of the physical and chemical structure of nanocelluloses and the processes that govern their production are very important, since we expect these new nanomaterials will bring great benefit to the improvement and discovery of new forms of biopolymers of production to the increase properties of various materials and products. Only in this way can achieve a level of scientific knowledge for employment and use of such nanobiomaterials.

Keywords: cellulose, nanocellulose, biopolymers.

1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia e o estudo dos nanomateriais têm proporcionado descobertas valiosas, não somente para o desenvolvimento de novos produtos, mas também no sentido de proporcionar a exploração dos recursos de forma mais inteligente. Nos últimos anos muita atenção foi centrada no desenvolvimento de materiais sustentáveis para diversas aplicações (KHALIL et al., 2012; KHALIL et al., 2013; KHALIL et al., 2014). Neste contexto, a utilização de fontes renováveis e biodegradáveis para produção de fibras vegetais usadas no reforço de materiais compósitos possui grande destaque, devido à geração e ao desenvolvimento tecnológico de materiais em conformidade com esses conceitos (KAMEL, 2007; KALIA et al., 2011).

O crescente desenvolvimento tecnológico, aliado à busca por novas fontes de matéria-prima para emprego industrial, tem proporcionado avanços nunca antes esperados. O advento da nanotecnologia permitiu a produção de biopolímeros - as nanoceluloses, que possuem ampla aplicação para produtos na indústria de base e de transformação. Assim, a celulose destaca-se, mundialmente, como um biopolímero-alvo para estudos e pesquisas quanto à produção de nanomateriais a partir de sua estrutura físico-química. Hoje são imensuráveis os setores que empregam produtos e subprodutos em escala nanométrica. Os nanomateriais constituem-se assim de partículas com pelo menos uma de suas dimensões em nanômetros.

A produção e a aplicação de nanocelulose, um material leve, transparente e mais rígido do que o aço inoxidável, têm despertado grande interesse acadêmico e empresarial. Trata-se de um material abundante e originado de fibras naturais vegetais, renovável e biodegradável, que tem vantagem competitiva em relação aos materiais fósseis e industrializados (DUFRESNE, 2008; EICHHORN et al., 2010).

Os biopolímeros, como a celulose, ganham destaque para substituição de materiais derivados de fontes não renováveis. Dentre os nanomateriais conhecidos e utilizados destacam-se as nanoceluloses, que podem ser obtidas por diferentes processos e em estruturas variadas. Celulose nanofibrilada (CNF) e celulose nanocristalina (CNC) são nanoceluloses derivadas de fibras celulósicas, após passarem por processos de desfibrilação mecânica ou química, respectivamente. Para obtenção dessas nanoceluloses existem muitos fatores de relevância, principalmente no que tange às técnicas de individualização das microfibrilas de celulose, que estão imersas em uma matriz constituída de hemiceluloses e lignina (KHALIL et al., 2014; NG et al., 2015)

A aplicação de nanocomponentes em materiais compósitos tem despertado a atenção de pesquisadores e industrialistas. Esse grande interesse se deve principalmente às características intrínsecas de alta resistência e rigidez desses materiais, aliadas aos seus baixos pesos moleculares. A CNF e a CNC têm grande potencial de emprego na fabricação de diversos produtos, por exemplo, muitas aplicações em nanocompósitos, fabricação de papel, aditivos de revestimentos, papéis de segurança, embalagens de alimentos e barreiras de gás em materiais compósitos (BELBEKHOUCHE et al., 2011). No entanto, a grande utilização desses biopolímeros é como agente de reforço mecânico, ao serem aplicados em uma matriz polimérica (KHALIL et al., 2012).

O objetivo deste capítulo foi reunir as informações mais relevantes em relação aos processos de produção de nanoceluloses e suas variáveis de controle, bem como

mapear a caracterização físico-química de CNF e CNC já realizada até o momento. A partir da concretização dessas informações esperamos que a solidificação das principais definições e dos conceitos atrelados à CNF e CNC gere uma visão crítica científica que contribua para que esses nanomateriais possam ser explorados em toda sua potencialidade.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fibras Naturais

As fibras naturais são classificadas em mineral, animal ou vegetal, de acordo com sua origem. As fibras vegetais são formadas principalmente por uma matriz lignocelulósica, destacando-se as fibras de madeira e não madeira (MARINELLI et al., 2008). As fibras não madeira de importância comercial incluem bambu, capim-elefante, sisal, palhas de cereais, bagaço de cana-de-açúcar, etc. A casca externa do coco (pericarpo) não é muito utilizada industrialmente, mas é importante para o Brasil em razão de sua grande disponibilidade, sendo relevante buscar novas alternativas para sua aplicação industrial.

As nanoceluloses podem ser isoladas a partir de diferentes fontes de fibras celulósicas de fonte vegetal (DUFRESNE et al., 2000; LU et al., 2005; CHERIAN et al., 2008). Uma grande gama de fontes de biomassas pode ser utilizada, incluindo os resíduos de agroindústrias e os agrofloretais. Dentre os agrofloretais destacam-se o bambu e a casca de soja (YU et al., 2012; NETO et al., 2013), além de algumas fontes alternativas de biomassa, como pseudocaule de bananeira, fibras de sisal, fibras de coco e folhas de abacaxi. As polpas químicas de fibra curta kraft de eucalipto são também uma grande fonte de fibras celulósicas, principalmente no Brasil.

Dentre as diversas vantagens apresentadas pelas fibras naturais, em relação às sintéticas, destaca-se a demanda energética relativamente baixa durante suas extrações comerciais, além de suas características de biodegradabilidade (BALZER et al., 2007).

Segundo Souza (2010), as fibras naturais podem ser consideradas compósitos naturais, que são constituídos principalmente por agregados de fibrilas de celulose incorporadas em uma matriz de lignina e hemiceluloses. As fibrilas de celulose estão alinhadas na parede celular ao longo do comprimento da fibra, fato que resulta em máxima resistência à tração e flexão nesse eixo, fornecendo rigidez no eixo das fibras. A eficiência do reforço quando se empregam fibras naturais em materiais compósitos é explicada pela organização natural das cadeias de celulose e sua cristalinidade (LEÃO et al., 2009).

As fibras naturais extraídas de diversas fontes têm mostrado resultados promissores de utilização como reforços em termoplásticos na escala micrométrica e nanométrica (LEÃO et al., 2005). No entanto, o principal desafio para sua utilização está no desenvolvimento de um compósito que apresente boa dispersão dentro da matriz de estudo e incremento nas propriedades físicas.

As fibras naturais têm uma série de vantagens que lhes permitem competir com os materiais fósseis e industrializados, como a fibra-de-vidro e os tubos de carbono, por exemplo. Existem diferentes fontes de fibras lignocelulósicas com elevado potencial de

utilização que ocorrem naturalmente em toda região tropical e subtropical. Algumas são cultivadas comercialmente, como a própria madeira, o sisal, o bambu, o bagaço e a palha de cana-de-açúcar, e outras são consideradas como resíduos, por exemplo, a casca de arroz, a palha de trigo, as fibras de celulose recuperadas do efluente da indústria de celulose e papel, entre outros materiais. Todas essas fibras naturais apresentam potencial de aplicação em compósitos, seja em macro, micro ou nanoescalas (SOUZA et al., 2010).

2.2 Celulose: Estrutura molecular e supramolecular

A celulose é o mais abundante polímero orgânico no Planeta, contando com uma produção estimada em mais de $7,5 \times 10^{10}$ toneladas por ano. Ela está presente na estrutura das plantas, em grande parte dos animais marinhos, em algas, nos fungos, nas bactérias, nos animais invertebrados e até mesmo em protozoários (HABIBI et al., 2010). Além disso, é o principal polissacarídeo componente da parede celular das fibras da madeira, com cerca de 50% de sua composição química. As propriedades desse material estão intimamente relacionadas com a sua estrutura, seu tamanho e com as forças moleculares envolvidas na sua constituição. É um polissacarídeo de alta massa molar, que se apresenta como um polímero de cadeia linear, constituído exclusivamente de unidades de β -D-glicopiranoses unidas por ligações do tipo (1-4) (FENGEL et al., 1989).

A biossíntese da celulose é promovida pelo complexo multimérico transmembrana celulose sintase (CESA), que forma uma estrutura de seis lobos, chamada de roseta, na superfície do plasmalema das células vegetais. Essa roseta foi claramente observada por microscopia eletrônica (KIMURA et al., 1999). Acredita-se que cada roseta sintetiza simultaneamente 36 moléculas de celulose. As cadeias paralelas de celulose são suscetíveis à formação de muitas ligações de hidrogênio entre si, levando à sua cristalização como bastões rígidos insolúveis - as microfibrilas de celulose. O alongamento das moléculas de celulose pode ocorrer por meio do movimento dos complexos CESA dentro da membrana plasmática (DÉJARDIN et al., 2010). Estudos que visam elucidar a formação da parede celular das células vegetais contribuem para identificar materiais mais aptos a determinadas utilizações, uma vez que as propriedades mecânicas, principalmente da parede secundária, estão estritamente relacionadas às resistências da fibra de modo geral.

Na cadeia de celulose, as unidades de β -D-glicopiranoses estão na conformação cadeira e os substituintes HO-2, HO-3 e CH₂OH estão orientados equatorialmente (Figura 1). Nessa conformação os grupos hidroxilas livres estão posicionados no plano do anel, ou seja, em equatorial, enquanto os átomos de hidrogênio estão posicionados em uma posição perpendicular, dita axial (SJOSTROM, 1993). A anidroglicose que corresponde à remoção de uma molécula água da unidade de glicose é polimerizada em longas cadeias de celulose. A celulose possui uma unidade básica chamada de celobiose, que consiste na ligação de duas moléculas de anidroglicose (MOHAN et al., 2006).

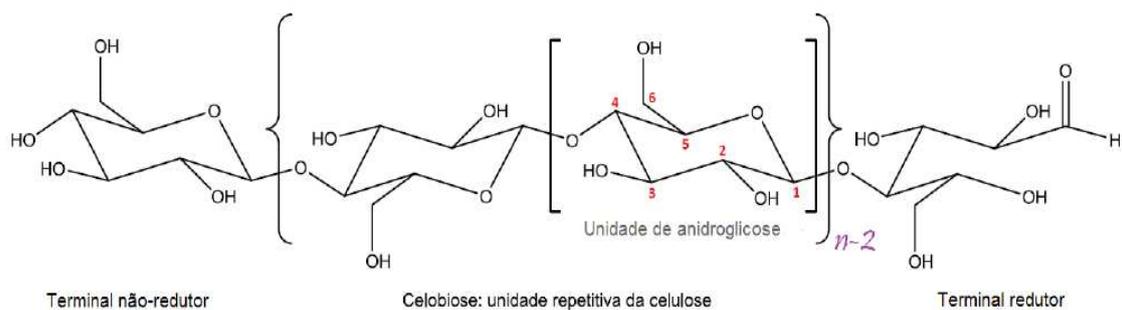


Figura 1 – Estrutura molecular da celulose (KLEMM et al., 1998).

A celulose é um polímero semicristalino, isto é, apresenta regiões cristalinas altamente organizadas e também regiões amorfas, onde as cadeias estão agrupadas de maneira irregular (FRENCH, 1985; MARCHESSAULT & SUDARARAJAN, 1983). Essas regiões são altamente ordenadas tridimensionalmente (cristalitos), devido à regularidade e à grande quantidade de ligações de hidrogênio nas cadeias, e se alternam com as regiões desordenadas (regiões não cristalinas). Essas regiões não possuem delimitações e a razão entre elas pode variar de acordo com a origem da celulose (ALMEIDA, 2009).

O polímero de celulose que constitui os nanocristais é formado por unidades de glicose que contêm três grupos hidroxílicos livres ligados aos carbonos 2, 3 e 6, responsáveis pelas interações intermoleculares. A partir dessas interações sucessivas estruturas são formadas, dando origem à parede celular da fibra. Portanto, as microfibrilas que compõem as fibras, resultantes do arranjo das moléculas de celulose, são constituídas de regiões cristalinas, altamente ordenadas, e de regiões amorfas, desordenadas. As regiões cristalinas são o resultado da ação combinada da biopolimerização e da cristalização da celulose comandada por processos enzimáticos. As regiões amorfas são o resultado da má formação da estrutura, devido à alteração no processo de cristalização (HABIBI et al., 2007).

Em relação às regiões cristalinas, o grupo hidroximetila (CH_2OH) pode assumir diferentes estruturas de empacotamento das cadeias de celulose. Sendo assim, a celulose exibe um polimorfismo considerável, devendo ser destacado que até o momento são conhecidos sete polimorfos (I_α , I_β , II, III_I , III_II , IV_I e IV_II), os quais se diferem nas dimensões da cela unitária.

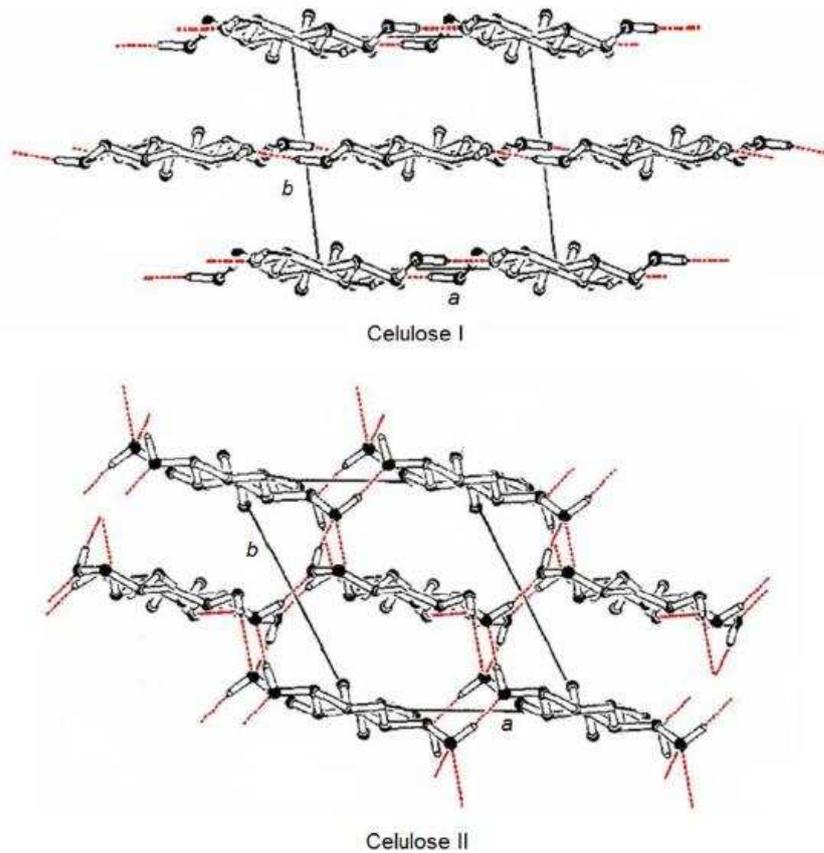


Figura 2 – Projeções das celas unitárias da celulose I e II (KROON-BATENBURG & KROON, 1997).

A celulose I (Figura 2) é a forma em que a celulose se encontra na natureza, ou seja, a mais abundante, no entanto não é a forma termodinamicamente mais estável. O empacotamento antiparalelo da celulose II permite a formação de ligações de hidrogênio em maior extensão, resultando em uma estrutura mais estável e de menor energia, o que explica parcialmente porque a celulose II não pode ser revertida à celulose I, menos estável (KROON-BATENBURG & KROON, 1997).

As ligações de hidrogênio formadas pelos grupos hidroxilas nas moléculas de celulose podem ser intramoleculares ou intermoleculares, e são essas ligações que fazem com que a celulose seja um polímero estável e apreciado como reforço em compósitos. Segundo Moreira (2009), as ligações intramoleculares são as responsáveis pela rigidez da cadeia de celulose. As ligações intermoleculares, por sua vez, formam as microfibrilas, que também se agregam para formar as fibrilas, que ordenadas formam as paredes celulares das células das fibras, ou seja, as ligações intermoleculares são responsáveis pela formação da fibra vegetal.

2.3 Nanoceluloses: Produção, classificação e propriedades

O desenvolvimento das nanoceluloses é o mais recente avanço na indústria de materiais derivados de biomassas, com grande potencial de utilização em diversas áreas industriais de produção de bens de consumo duráveis e não duráveis. O estudo das

nanoceluloses como reforço em compósitos e nanocompósitos avançou muito desde a década de 1990 (FAVIER et al., 1995). O estudo das nanofibras e nanoceluloses ganhou muita atenção nos últimos anos, por se tratar de materiais sustentáveis, leves e de alta resistência intrínseca. Apesar das incontáveis aplicações e vantagens, o gasto energético devido ao processo de isolamento das nanoceluloses é ainda um fator negativo no processo (SIRÓ & PLACKETT, 2010).

A principal razão para utilizar nanocelulose como reforço em compósitos deve-se à sua alta rigidez. Segundo Eichhorn et al. (2010), nanoceluloses do tipo CNC têm módulo de elasticidade maior que o de materiais como o aço, alumínio e vidro. Isto é particularmente importante, por exemplo, para a indústria automotiva (DUFRESNE, 2008).

Existe variada nomenclatura para designar as nanoceluloses. Nanocristais de celulose (CNC) são também conhecidos como nanowhiskers (JOHN & THOMAS, 2008; PETERSSON & OKSMAN, 2006; PETERSSON et al., 2007), nanobastões (DUJARDIN et al., 2003) e cristais de celulose (IWAMOTO et al., 2007). Celulose nanofibrilada (CNF) é também conhecida como celulose nanofibrilar (AHOLA et al., 2008; STENSTAD et al., 2008), de nanofibras de celulose (ABE et al., 2007) ou mesmo nanofibrilas de celulose (HENRIKSSON et al., 2008). Os diversos termos utilizados descrevem as nanofibras de acordo com suas principais características morfológicas (comprimento, diâmetro e relação de aspecto) e, especialmente, quanto ao método de produção. Apesar de nomes diferentes, todos se referem a nanoceluloses, que são polímeros com pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica.

Existem diversos métodos para extração de nanoceluloses a partir de diferentes biomassas vegetais (EICHHORN et al., 2010). Segundo Fujisawa et al. (2010), até o momento as nanoceluloses podem ser divididas em três grandes grupos: (1) os nanocristais de celulose (CNC), preparados por extração utilizando um processo químico de hidrólise ácida seguido de agitação mecânica da suspensão de nanocristais em água; (2) a celulose microfibrilada (CMF), preparada a partir de um método de desintegração mecânica da polpa celulósica em água; e (3) a celulose nanofibrilada (CNF), preparada utilizando a combinação da oxidação química com o reagente 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxy (TEMPO), seguida da desintegração mecânica em água, ou somente pelo método de desintegração mecânica.

Microfibrilated cellulose ou celulose microfibrilada (CMF) e nanofibrilated cellulose ou celulose nanofibrilada (CNF) e até mesmo nanofibras são termos comumente encontrados. Sehaqui et al. (2011) definem CMF como fibras de diâmetro entre 25 e 100 nanômetros, enquanto CNF são as nanoceluloses com diâmetro entre 5 e 30 nanômetros e comprimento variável entre 2 e 10 micrômetros. Tanto a CMF quanto a CNF apresentam zonas amorfas e cristalinas compondo a sua estrutura. Por outro lado, termos como nanowhiskers, celulose nanocrystals ou celulose nanocristalina (CNC), nanocristais, cristais de celulose ou apenas whiskers referem-se a nanopartículas de celulose que sofreram hidrólise em condições controladas e que levam à formação de estruturas em forma de pequenos cilindros altamente cristalinos. De acordo com Sehaqui et al. (2011), a CNC possui diâmetro de 3 a 50 nanômetros, dependendo da fonte de extração.

As microfibrilas de celulose (fibrilas elementares que compõem a parede da fibra) podem ser extraídas das paredes celulares por processos que envolvem métodos químicos, mecânicos, enzimáticos e combinados. Dependendo do processo utilizado, obtêm-se nanoceluloses com estruturas diferenciadas para aplicações únicas. Assim, dependendo das matérias-primas utilizadas e das técnicas de desfibrilação e extração empregadas, há alteração do grau de polimerização da nanocelulose obtida, ou seja, o tamanho, a morfologia e a relação de aspecto das nanofibras serão diferentes (WANG & SAIN, 2007).

Além de altas propriedades mecânicas as nanoceluloses apresentam outras características vantajosas, como biocompatibilidade, transparência e alta reatividade, devido à presença dos grupos hidroxílicos (ZIMMERMANN et al., 2010). O módulo de elasticidade ao longo da cadeia do cristal de celulose foi calculado por diferentes autores, utilizando os métodos de difração por raio-X e espectroscopia Raman (GILLIS, 1970; SAKURADA, NUKUSHINA, & ITO, 1962; TASHIRO & KOBAYASHI, 1991), e foi estimado entre 130 e 250 GPa. O elevado desempenho mecânico das nanoceluloses pode ser explicado pelo seu alto comprimento de cadeia (DP) e pela adequada relação entre as dimensões das fibrilas de celulose, que podem ser medidos pelas técnicas de cromatografia por exclusão de tamanho (GPC) e dispersão de luz dinâmica (DLS), respectivamente.

2.3.1 Celulose nanofibrilada

A celulose nanofibrilada (CNF), ou nanofibrilas de celulose, é originada a partir da desintegração mecânica das fibras celulósicas, sobretudo de suas superfícies, promovendo o rompimento da parede celular e a posterior exposição das fibrilas e microfibrilas, que estavam anteriormente situadas no interior das fibras (TURBAK et al., 1983, citados por SYVERUD et al., 2011). Esse processo resulta em aumento da superfície externa, possibilitando maior área de contato e melhor ligação entre as microfibrilas de celulose nos grupos hidroxílicos terminais reativos.

Os agregados de celulose nanofibrilada podem ser isolados com sucesso a partir de fibras vegetais, utilizando processos que empregam forças de alto cisalhamento, homogeneização ou refinação (ZIMMERMANN et al., 2004; IWAMOTO et al., 2007).

As microfibrilas que formam a parede celular apresentam dimensões nanométricas com cerca de dezenas de nanômetros de diâmetro. As fibrilas elementares que originam a celulose nanofibrilada compõem agregados de fibrilas elementares que, em conjunto, formam as microfibrilas (CHINGA-CARRASCO, 2011).

Quanto às dimensões, o comprimento das cadeias de celulose nanofibrilada é vários micrômetros maior que o seu diâmetro. A CNF apresenta diâmetro entre 5 e 60 nm e seu comprimento varia na escala micrométrica (KLEMM et al., 2011).

A CNF apresenta zonas com elevada intensidade de fibrilações devido às forças de cisalhamento que as fibras são submetidas no processo de obtenção, enquanto os nanocristais são exclusivamente as regiões cristalinas da molécula de celulose. A celulose nanofibrilada apresenta regiões amorfas e cristalinas que compõem sua cadeia mais alongada no sentido longitudinal. Dessa forma, o longo comprimento das cadeias de celulose nanofibrilada, associado à sua superfície que contém vasta gama de grupos

hidroxílicos expostos, acaba potencializando a formação de inúmeras ligações de hidrogênio (PÄÄKKÖ et al., 2007).

A parede celular das células da madeira é composta por camadas formadas por agregados de microfibrilas combinados com hemiceluloses e lignina (SJÖSTRÖM, 1993). A obtenção e a separação de nanofibrilas de celulose a partir da parede celular necessitam de algum tipo de tratamento químico e/ou mecânico.

O isolamento de nanofibras de celulose ou outras estruturas relativamente puras de celulose, com dimensões mínimas entre 1 e 100 nm, geralmente requer um processo multifacetado que envolve estágios químicos e/ou operações mecânicas contínuas (CHINGA-CARRASCO, 2011). Os métodos para produção de nanofibrilas de celulose podem ser subdivididos em mecânicos, químicos, físicos e biológicos (FRONE et al., 2011). Além desses métodos, pode-se fazer a combinação entre eles, a fim de melhorar a qualidade da fibrilação da parede celular. A produção de CNF pode combinar esses diferentes métodos ainda com o emprego de pré-tratamentos, para a melhoria do seu isolamento.

A fibrilação de fibras vegetais tem, em sua grande maioria, empregado tratamentos mecânicos, utilizando homogeneização, moagem e refinação (ABE et al., 2007). Todos esses métodos levam à produção de gel com elevado teor de água, que pode ainda ser transformado em pó, por secagem por aspersão (KOLAKOVIC et al., 2011).

A celulose kraft branqueada tem sido frequentemente utilizada como material de partida para produção de celulose nanofibrilada (IWAMOTO et al., 2005; JANARDHANAN & SAIN, 2006; SAITO et al., 2006; SAITO et al., 2007; SAITO et al., 2009). Recentemente pesquisadores conseguiram o isolamento de nanofibrilas de celulose a partir de polpa celulósica, utilizando o processo mecânico de moagem, o que permitiu a obtenção de nanofibrilas com largura média de 15 nm e alguns micrômetros de comprimento (ABE et al., 2007; ABE & YANO 2010; WANG et al., 2013).

O princípio físico-mecânico de atuação do equipamento para isolamento da CNF consiste no desempenho de um conjunto de discos: um disco rotatório e um disco fixo, em um compartimento pressurizado. Há uma abertura ajustável entre os discos para que, por meio do contato mecânico, as fibras de celulose sejam desfibriladas por forças de alto cisalhamento geradas pelos discos de moagem (VIANA, 2013).

Durante o processo de desfibrilação mecânica ocorrem a diminuição significativa no tamanho das fibras e o consequente aumento de sua área específica, devido à constante exposição das microfibrilas de celulose componentes da parede celular. Uma área específica maior permite o maior número de ligações entre as nanofibrilas e o menor espaço vazio ou menor tamanho dos poros entre elas, resultando em maior densidade e maior transparência (JONOBI et al., 2009; VIANA, 2013). Apesar disso, deve-se levar em conta o alto consumo de energia requerido nos processos que utilizam o princípio mecânico de moagem, uma vez que influencia os custos de produção.

A deslignificação das fibras celulósicas favorece a fibrilação e reduz a energia consumida durante o processo de moagem e obtenção de CNF (ABE et al., 2007; IWAMOTO et al., 2008; MORÁN et al., 2008). Dessa forma, a remoção da lignina das

fibras por processos de deslignificação é etapa de grande importância para obtenção das nanoceluloses.

Zimmermann et al.(2010) afirmam que o mais importante para o potencial de reforço é a qualidade da fibrilação. Uma fibrilação de alta qualidade pode ser obtida com a escolha do pré-tratamento e da matéria-prima adequados.

Vários setores industriais, como o automobilístico, de construção civil e de embalagens, vêm desenvolvendo produtos à base de biopolímeros (compósitos e nanocompósitos), utilizando como reforço mecânico as fibras naturais e seus derivados. Portanto, pode-se antecipar que o uso comercial das CNF terá um crescimento exponencial nos próximos anos.

2.3.2 Celulose nanocristalina

A celulose nanocristalina (CNC) é similar a pequenos cilindros ou bastonetes de carácter cristalino, isolados a partir da hidrólise ácida das fibras. Ela é também conhecida como whiskers ou nanocristais de celulose. O mecanismo de obtenção da CNC por meio de hidrólise ácida (Figura 3) envolve a remoção das regiões amorfas das fibrilas elementares de celulose por hidrólise, restando apenas as regiões cristalinas (PÄÄKKÖ et al., 2007).

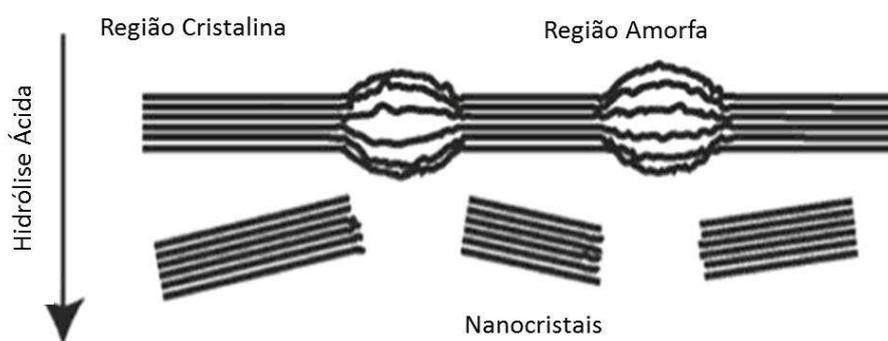


Figura 3 – Mecanismo ilustrado de formação de nanocristais de celulose (PÄÄKKÖ et al., 2007).

Segundo Milewski (1994), na natureza os nanocristais de celulose são regiões que crescem em condições controladas, fato que permite a formação de cristais individuais de elevada pureza. Essa estrutura altamente ordenada pode conferir não somente alta resistência, mas também mudanças significativas em algumas propriedades importantes, quando agregados à composição de materiais elétricos, ópticos, magnéticos, ferromagnéticos, dielétricos e condutivos.

O processo para isolamento dos nanocristais de celulose a partir de matérias-primas celulósicas compreende várias etapas, tendo início no pré-tratamento da matéria-prima, quando o material é deslignificado e grande parte do conteúdo de hemiceluloses é extraída. Logo após é realizada a etapa de hidrólise ácida, em que são preservados os domínios cristalinos. A hidrólise ácida, utilizando ácidos fortes como sulfúrico e clorídrico, é atualmente o método comercial utilizado para obtenção de nanocristais de

celulose. Em seguida ocorre a lavagem por centrifugação, diálise da suspensão até neutralidade, dispersão dos nanocristais de celulose e filtração da suspensão.

O método mais utilizado de obtenção de nanocristais de celulose é a hidrólise com ácido forte, por meio da qual são obtidos nanocristais de 100 a 200 nm de comprimento e 20 a 40 nm de largura (CAO et al., 2010). Pode-se dizer que a região amorfa na celulose é de mais fácil acesso ao ácido e mais suscetível à ação hidrolítica do que os domínios cristalinos. O ataque de ácido forte nas fibras de celulose acontece primeiramente nas regiões amorfas da celulose, pois além de possuírem menor densidade em relação às regiões cristalinas são regiões de acesso mais fácil (Figura 4).

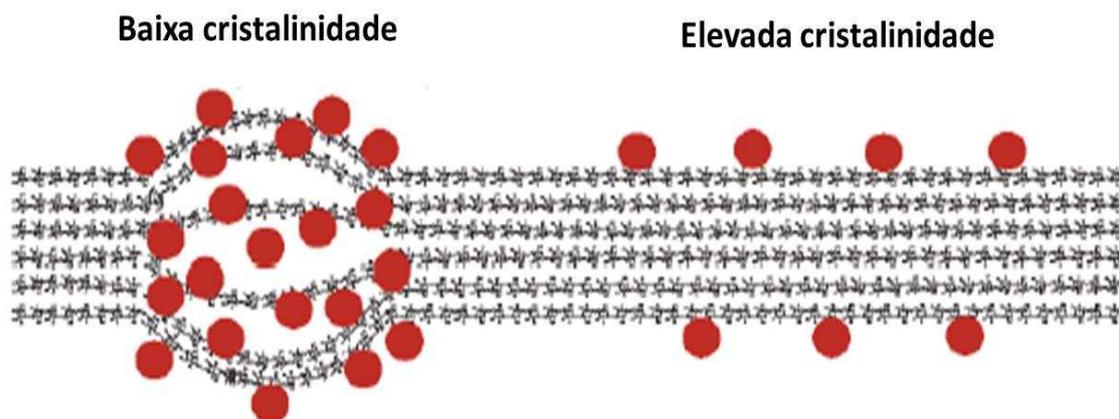


Figura 4 – Agentes promotores de hidrólise em vermelho, em regiões cristalinas e regiões amorfas. Adaptado de Oke (2010).

Várias condições de hidrólise ácida têm sido estudadas com o objetivo de avaliar a natureza físico-química dos nanocristais de celulose obtidos. Dentre as diversas metodologias destaca-se o uso do ácido sulfúrico, que, na condição estudada por Sonesso (2011), promove a esterificação das hidroxilas pelos íons sulfato do ácido. Esse fato faz com que os nanocristais tenham carga superficial negativa. Essa estabilização aniônica via forças de atração/repulsão da dupla camada elétrica é provavelmente a razão da estabilidade da suspensão coloidal dos nanocristais, de acordo com Lu et al. (2010).

Habibi et al. (2010) ressaltam ainda que, além do ácido sulfúrico, os ácidos clorídrico, fosfórico e hidrobromico também podem ser usados na hidrólise ácida, embora em menor escala. Segundo Elazzouzi-Hafraoui et al. (2008), quando o ácido sulfúrico é utilizado a CNC obtida possui maior dispersão em meio aquoso que a obtida com ácido clorídrico. Ao utilizar ácido clorídrico observou-se que suas dispersões tendiam à floculação. Além disso, existe diferença no comportamento térmico e reológico entre os nanocristais obtidos. De acordo com Araki et al. (1998), a hidrólise com ácido sulfúrico resulta em nanocristais mais estáveis em suspensão, devido à elevada carga negativa gerada pelos grupos sulfatos presentes nas superfícies dos cristalitos, criada pela esterificação das hidroxilas.

2.4 Bioprodutos: Compósitos e nanocompósitos

A nanocelulose é considerada o biomaterial da atualidade, principalmente por agregar características de material biológico abundante e ótimas propriedades físicas, de interesse na produção de materiais como compósitos e nanocompósitos, que requerem propriedades únicas como resistência mecânica, transparência e biocompatibilidade. A celulose é considerada um material muito interessante como reforço na escala nanométrica. O estudo das nanofibras de celulose como reforço em nanocompósitos começou há cerca de 15 anos (FAVIER, 1995).

Compósitos são materiais construídos a partir da dispersão de um reforço ou carga em uma matriz. É, portanto, um material formado pela junção de dois ou mais materiais, em se utilizam as principais propriedades de cada um deles. Assim, as nanoceluloses atuam como um reforço à matriz polimérica escolhida. A madeira é um exemplo natural de compósito, onde se tem a celulose como reforço e a lignina como matriz (LEÃO, 1997).

Os nanocompósitos constituem uma nova classe de compósitos, com um dos seus componentes apresentando dimensões na escala nanométrica, ou seja, pelo menos uma dimensão menor que 100 nanômetros, os quais apresentam propriedades significativamente diferenciadas. O grau de adesão entre a fibra e a matriz é um dos principais requisitos na construção de um compósito ou nanocompósito resistente (LEÃO et al., 2005). Diversos setores industriais vêm desenvolvendo produtos à base de compósitos reforçados com fibras naturais em matrizes poliméricas, especialmente as indústrias de construção civil, automobilística e de embalagens. A maior área superficial dos nanocompósitos é o que pode diferenciar as propriedades de um compósito daquelas de um nanocompósito, ambos produzidos com os mesmos tipos de materiais.

Diferentes aplicações de compósitos reforçados com materiais lignocelulósicos são relacionadas por Leão et al. (2005), como geotêxteis, filtros, absorventes/adsorventes, compósitos estruturais, compósitos não estruturais, produtos moldados, embalagens e combinações com outros materiais.

Os polímeros biodegradáveis apresentam algumas limitações que os impedem de substituir totalmente os plásticos, como janela de processabilidade estreita, devido à sua temperatura de fundição, degradação térmica e fragilidade. Portanto, a obtenção de bionanocompósitos é uma possível rota para melhorar as propriedades dos polímeros biodegradáveis. Neste caso, os compósitos podem ser bioplásticos ou outros biomateriais (SOUZA, 2010).

Países como Japão e Estados Unidos (EUA) são atualmente os líderes na produção de compósitos utilizando fibras vegetais. Na última década, a fabricação desses produtos aumentou exponencialmente. Na Alemanha foram utilizadas, em 2005, 19.000 toneladas de fibras naturais em compósitos automotivos, segundo Karus e Gahle (2006).

Nos Estados Unidos o uso de nanocompósitos por fabricantes de automóveis poderia poupar 1,5 bilhão de litros de gasolina por ano e, conseqüentemente, reduzir as emissões de dióxido de carbono a mais de 7,5 milhões de toneladas (LEÃO et al., 2005). Esse fato torna-se possível devido à minimização do consumo de combustíveis, que é conseqüência da redução de peso dos veículos, considerado aspecto crucial. Cada

100 kg de peso em um veículo implica o acréscimo de 0,1 L/km em consumo de combustível, podendo chegar a 0,3 L/km, dependendo do tipo de veículo (LEÃO et al., 2005). Portanto, a redução no peso de veículos a partir da utilização de nanocompósitos e de nanoceluloses em sua composição estrutural apresenta grande potencial para mitigação da poluição direta. Além disso, permite a substituição de componentes estruturais antes derivados de fontes não renováveis.

3. CONCLUSÃO

Nanoceluloses como CNF e CNC são biopolímeros que podem ser extraídos a partir de inúmeros materiais lignocelulósicos. São nanomateriais com características de rigidez, transparência, biocompatibilidade e biodegradabilidade que permitem sua aplicação e emprego na formulação de um vasto contingente de produtos sejam como bens duráveis ou não duráveis. Dessa forma o conhecimento da estrutura físico-química das nanoceluloses, bem como dos processos que regem sua produção, é de grande importância, uma vez que espera-se que esses nanomateriais tragam grandes benefícios para o aprimoramento e descoberta de novas formas de produção e utilização de biopolímeros, que permitam o incremento de diversas propriedades em materiais e produtos. Somente assim será possível alcançar um patamar de conhecimento científico para o emprego e a utilização desses nanobiomateriais.

REFERÊNCIAS

- 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.
- ABE, K.; YANO, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates isolated from fiber and parenchyma cells of Moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*). **Cellulose**, v. 17, p. 271-277, 2010.
- AHOLA, S.; OSTERBERG, M.; LAINE, J. Cellulose nanofibrils-adsorption with poly (amideamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive. **Cellulose**, v. 15, p. 303-314, 2008.
- ALMEIDA, E. V. R. **Valorização da celulose de sisal: uso na preparação de acetatos e de filmes de acetato de celulose/ celulose e quitosana/ celulose**. 2009. 158 p. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- ANDRESEN, M.; JOHANSSON, L-S.; TANEM, B. S.; STENIUS, P. Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. **Cellulose**, v. 13, p. 665-677, 2006.
- ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S.; OKANO, T. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. **Colloids and Surfaces A**, v. 142, p. 75-82, 1998.

BRACELPA. **Dados do setor** – Março 2013. Associação brasileira de celulose e papel. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/booklet.pdf>>. Acesso em: 25 de Setembro de 2013.

BALZER, P. L.; VICENTE, L. L.; BRIESEMEISTER, R.; BECKER, D.; SOLDI, V.; JÚNIOR, A. R.; FELTRAN, M. B. Estudo das propriedades mecânicas de um composto de pvc modificado com fibras de bananeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 17, nº 1, p. 1-4, 2007.

BELBEKHOUCHE, S.; BRAS, J.; SIQUEIRA, G.; CHAPPEY, C.; LEBRUN, L.; KHELIFI, B.; MARAIS, S.; DUFRESNE, A. Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films. **Carbohydrate Polymer**, v. 83, p. 1740–1748, 2011.

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, p. 417, 2011.

CAO, X., DING, B., YU, J., AL-DEYAB, S. S., Cellulose nanowhiskers extracted from TEMPO-oxidized jute fibers, **Carbohydrate Polymers**, 2010.

CHERIAN, B.M., POTHAN, L. A., NGUYEN-CHUNG, T., MENNIG, G., KOTTAISAMY, M., THOMAS, S. A Novel Method for the Synthesis of Cellulose Nanofibril Whiskers from Banana Fibers and Characterization. **J. Agric. Food Chem**, v. 56, nº 14, 2008.

DÉJARDIN, A.; LAURANS, F.; ARNAUD, D.; BRETON, C.; PILATE, G.; LEPLE, G. J. Wood formation in Angiosperms. **Comptes Rendus Biologies**, v. 333, p. 325-334, 2010.

DUFRESNE, A. Polysaccharide nano crystal reinforced nanocomposites. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 86, p. 484–494, 2008.

DUFRESNE, A., DUPEYRE, D., VIGNON, M.R. Cellulose Microfibrils from Potato Tuber Cells: Processing and Characterization of Starch–Cellulose Microfibril Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, p. 2080-2092, 2000.

DUJARDIN, E.; BLASEBY, M.; MANN, S. Synthesis of mesoporous silica by sol–gel mineralisation of cellulose nanorod nematic suspensions. **Journal of Material Chemistry**, v. 13, p. 696–699, 2003.

ELAZZOUI-HAFRAOUI, S.; NISHIYAMA, Y.; PUTAUX, J. L. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 57– 65, 2008.

EICHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N. E.; CAPADONA, J. R.; ROWAN, S. J.; WEDER, C.; THIELEMANS, W.; ROMAN, M.; RENNECKAR, S.; GINDL, W.; VEIGEL, S.; KECKES, J.; YANO, H.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A. M.; MANGALAM, A.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A. S.; BISMARCK, A.; BERGLUND, L. A.; PEIJS, T. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **J Mater Sci**, v. 45, p. 1–33, 2010.

FENGEL, D.; WENEGER, G. **Wood chemistry, ultrastructure, reactions**, Berlin: Walter de Gruyter, 1989. 613 p.

FAVIER, V.; et al. Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers. **Polymer for Advanced Technology**, v. 6, p. 351-355, 1995.

FRENCH, A. D. **Cellulose Chemistry and its Applications**. Nevell, T. P.; Zeronian, S. H. eds. Chichester: Ellis Horwood, 1985, 552p.

FUJISAWA, S.; OKITA, Y.; FUKUZUMI, H; SAITO, T.; ISOGAI, A. Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 579–583, 2011.

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.

GILLIS, P. P. The elastic constants of cellulose. **Cellulose Chemistry Technology**, v. 4, p. 123–135, 1970.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, vol. 110, n° 6, p. 3479-3500, 2010.

HABIBI, Y., FOULON, L., AGUIÉ-BÉGHIN, V., MOLINARI, M., DOUILLARD, R. Langmuir–Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.316, p. 388-397, 2007.

HENRIKSSON, M.; BERGLUND, L. A.; ISAKSSON, P.; LINDSTRÖM, T.; NISHINO, T. Cellulose nanopaper structures of high toughness. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 1579–1585, 2008.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H.; NOGI, N. Optically transparent composites reinforced with plant fibre-based nanofibres. **Applied Physics A: Material Science & Processing**, v. 81, p. 1109–1112, 2005.

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.

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

JANARDHANAN, S; SAIN, M. Isolation of cellulose microfibrils - an enzymatic approach. **Bioresources**, v. 1, p. 176–188, 2006.

JONOBI, M.; HARUN, J.; SHAKERI, A.; MISRA, M.; OKSMAND, K. Chemical composition, crystallinity, and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*) pulp and nanofibers. **BioResources**, v. 4, n. 2, p. 626–639, 2009.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymer**, v. 71, p. 343–364, 2008.

KALIA, S.; DUFRESNE, A.; CHERIAN, B. M.; KAITH, B. S.; AVEROUS, L.; NJUGUNA, J.; NASSIOPOULOS, E. Cellulose-based bio- and nanocomposites: A review. **International Journal of Polymer Science**, 2011.

KAMEL, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review. **Express Polymer Letters**, v. 1, n. 9, p. 546–575, 2007.

KARUS, M.; GAHLE, G. C. **Use of natural fibres in composites for German automotive production from 1999 till 2005**. Nova-Institut, 2006.

KIMURA, S.; LAOSINCHAI, W.; ITOH, T.; CUI, X.; LINDER, C.R.; BROWN JR., R. M. Immunogold labeling of rosette terminal cellulose-synthesizing complexes in the vascular plant *Vigna angularis*. **The Plant Cell**, v. 11, p. 2075–2086, 1999.

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive cellulose chemistry: fundamentals and analytical methods**. Weinheim: Wiley-VHC, 1998, 263 p.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. **Angewandte Chemi International Edition**, v. 50, p. 5438–5466, 2011.

KOLAKOVIC, R.; PELTONEN, L.; LAAKSONEN, T.; PUTKISTO, K.; LAUKKANEN, A.; HIRVONEN, J. Spray-Dried Cellulose Nanofibers as Novel Tablet Excipient. **American Association of Pharmaceutical Scientists**, v. 12, n. 4, p. 1366-1373, 2011.

KROON-BATENBURG, L. M. J.; KROON, J. The crystal and molecular structures of cellulose I and II. **Glycoconjugate Journal**, v. 14, n. 5, p. 677-690, 1997.

KHALIL, A. H. P. S.; BHAT, A. H.; YUSRA, I. A. F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymer**, v. 87, p. 963–979, 2012.

KHALIL, A. H. P. S.; APRILIA, N. A. S.; BHAT, A. H.; JAWAID, M.; PARIDAH, M. T.; RUDI, D. A Jatropha biomass as renewable materials for biocomposites and its applications. **Renewable and Sustainable Energy Review**, v. 22, p. 667–685, 2013.

KHALIL, H. P. S. A.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, 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.

LEÃO, A. L. Produção de compósitos não estruturais a base de lignocelulósicos. p.147. **Tese (Doutorado)**. FCA- UNESP, Botucatu, 1997.

LEAO, A. L.; SARTOR, S.; CARASCHI, J. Natural Fibers Based Composites Technical and Social Issues. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 448, p. 161-177, 2005.

LEÃO, A. L.; et al. **Pulping natural fibers as a raw material aiming the production of nanocellulose nanocomposites**. In: PROCEEDINGS OF THE SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE ON INNOVATIVE NATURAL FIBRE COMPOSITES FOR INDUSTRIAL APPLICATIONS, Roma, 2009.

LIN, N.; DUFRESNE, A. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. **European Polymer Journal**, v. 59, p. 302–325, 2014.

LU, P.; HSIEH, Y.L. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network. **Carbohyd Polym**, v. 82, p. 329–336, 2010.

LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. Biocomposites of Plasticized Starch Reinforced with Cellulose Crystallites from Cottonseed Linter. **Macromolecular Bioscience**, v. 5, n. 11, p. 1101-1107, 2005.

MARCHESSAULT, R. H.; SUDARARAJAN, P. R. **The Polysaccharides**. Aspinall, G. O. ed. New York: Pergamon Press, 1983.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A. D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, nº 2, p. 92-99, 2008.

MILEWSKI, J. V. **Whiskers**. In **Concise encyclopedia of composite materials**; Kelly, A., Ed.; Pergamon: New York, pag. 311-314, 1994.

MOREIRA, M. R. Natureza das interações celulose-água. **Dissertação** (Mestrado). São Carlos, IFSC/USP, 70 p., 2009.

MORÁN, J. I.; et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibres. **Cellulose**, v. 15, p. 149–159, 2008.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy Fuels**, v. 20, p. 848-889, 2006.

NETO, W. P. F.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 480–488, 2013.

NG, H. M.; SIN, L. T.; TEE, T. T.; BEE, S. T.; HUI, D.; LOW, C. Y.; RAHMAT, A.R. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. **Composites Part B**, v. 75, p. 176-200, 2015.

OKE, I. Nanoscience in nature: cellulose nanocrystals. **Studies by Undergraduate Researchers at Guelph**, v. 3, n. 2, p. 77-80, 2010.

PÄÄKKÖ et al., 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.

PETERSSON, L.; KVIEN, I.; OKSMAN, K. Structure and thermal properties of poly (lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. **Composite Science and Technology**, v. 67, p. 2535–2544, 2007.

PETERSSON, L.; OKSMAN, K. Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement. **Composite Science Technology**, v. 66, p. 2187–2196, 2006.

SAITO, T.; NISHIYAMA, Y.; PUTAUX, J-L.; VIGNON, M.; ISOGAI, A. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 7, p. 1687–1691, 2006.

SAITO, T.; KIMURA, S.; NISHIYAMA, Y.; ISOGAI, A. Cellulose nanofibres prepared by TEMPO mediated oxidation of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 2485–2491, 2007.

SAITO, T.; HIROTA, M.; TAMURA, N.; KIMURA, S.; FUKUZUMI, H.; HEUX, L.; ISOGAI, A. Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions. **Biomacromolecules**, v. 10, p. 1992–1996, 2009.

SAKURADA, I.; NUKUSHINA, Y.; ITO, T. Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers. **Journal of Polymer Science**, v. 57, p. 651–660, 1962.

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, p. 382–387, 2011.

STENSTAD, P.; ANDRESEN, M.; TANEM, B. S.; STENIUS, P. Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose. **Cellulose**, v. 15, p. 35–45, 2008.

SOUZA, S. F.; Obtenção de nanofibras de curauá e aplicação como reforço em compósitos baseados em PVA. **Dissertação** (Mestrado). UNESP, 80 p., 2010.

SONESSO, M.F.C. **Obtenção e caracterização de nanocristais de celulose a partir de algodão cru e polpa kraft**. Dissertação (Mestrado). Florianópolis – UFSC. 111p. 2011.

SIRO, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, p. 459–494, 2010.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. 2. ed. London: Academic, 1993. 293p.

SYVERUD, K.; CARRASCO, G.C.; TOLEDO, J.; TOLEDO, P.G. A comparative study of Eucalyptus and Pinus radiata pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, v. 84 p. 1033–1038, 2011

TASHIRO, K.; KOBAYASHI, M. Theoretical evaluation of 3-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: role of hydrogen bonds. **Polymer**, v. 32, p. 1516–1530, 1991.

VIANA, L. C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da madeira de Pinus sp.** Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2013. 124p.

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, 2010.

ZIMMERMANN, T.; POHLER E.; GEIGER, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, p. 754-761, 2004.

WANG, B.; SAIN, M.; OKSMAN, K. Chemical and structural characterization of sisal fibers from Agave sisalana variety. **Applied Composites Materials**, v. 14, p. 89, 2007.

YU, M.; YANG, R.; HUANG, L.; CAO, X.; YANG, F.; LIU, D. Preparation and characterization of bamboo nanocrystalline cellulose. **BioResources**, v. 7, n° 2, 1802-1812, 2012.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS FÍSICA, QUÍMICA E MORFOLÓGICA DE CNF E CNC

RESUMO

As celuloses nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC) são produzidas a partir de fibras vegetais e são consideradas nanomateriais de fronteira. O uso racional da CNC e da CNF na produção de materiais nanoestruturados requer perfeito conhecimento das estruturas físicas, químicas e morfológicas dessas nanopartículas. O principal objetivo deste estudo foi conhecer essas propriedades de amostras de CNF e CNC produzidas em planta piloto, a fim de definir aplicações coerentes para ambas. As medições foram realizadas com o uso de ferramentas analíticas comuns e avançadas, como análise elementar, HPLC-PAD, AAS, microscopias eletrônicas e de força atômica, difratometria de raio-X, FTIR, termogravimetria, potencial zeta e biodegradação por fungo. A CNF apresentou altos teores de inorgânicos e de xilanas. A CNC apresentou 0,9 % de grupo sulfato e alto potencial zeta (-56,96 mV). As micrografias eletrônicas e de força atômica mostraram um formato cilíndrico para a CNC, com 85,5 nm de comprimento e 10,3 nm de largura. No caso da CNF foi determinado um formato alongado com comprimento maior que 1µm e 4,7 nm de largura. O perfil 3D das nanoceluloses indicou que a CNC são pequenos bastonetes com cristalinidade de aproximadamente 96 % e a CNF são tubos alongados de largura 4,7 nm e cristalinidade de cerca de 80%. As CNC e CNF apresentaram temperaturas de degradação térmica de 375 e 353 °C, respectivamente. Houve maior perda de massa na faixa de 300 a 400 °C para a CNC e na faixa de 200 a 300 °C para a CNF. O FTIR mostrou espectros característicos de materiais derivados de polímeros celulósicos para CNC e CNF, com destaque para os picos de 1.205 cm⁻¹, que apresentou vibrações de ligações de compostos sulfatados (S=O) presentes em CNC. Para a CNF, a banda característica em 1.608 cm⁻¹ indicou vibrações de ligações de ácidos carboxílicos. Para os dois tipos de nanoceluloses, a degradação pelo fungo do gênero *Pleurotus* spp. não revelou potencial tóxico.

Palavras-chave: Celulose, nanofibras, nanocristais, CNC, CNF.

PHYSICO, CHEMICAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF NFC AND CNC STRUCTURE

ABSTRACT

The nanofibrillated cellulose (NFC) and cellulose nanocrystals (CNC) are produced from vegetable fibers and may be considered as the new border of nanomaterials. Thus, the aim of this study was to understand fully the physical structure, chemical and morphological the NFC and CNC produced in an industrial pilot plant in order to develop the better applications for nanocelluloses. We performed the complete characterization of the chemical structure, physical and morphological using high-tech devices such as elemental analysis, carbohydrate content, metal content, electronic and atomic force microscopy, x ray, FTIR, thermogravimetric analysis, zeta potential and biodegradation by fungus. We found a higher ash content and a significant xylan content for NFC, which may have contributed to the increase of inorganic content while CNC was increased 80 % in the sugar content of glycans than NFC. The sulfation was higher for CNC (0.9 %) than for NFC, which caused higher zeta potential (-56.96 mV) for nanocrystals that for NFC (-26.86 mV). After obtaining the images, using electron microscopy and atomic force microscopy was possible to define the cylindrical shape of the CNC with 85.48 nm in length and 10.32 nm wide, as the NFC with their more elongated shape of 4.7 nm wide and length greater than 1 μ m. The 3D profile of nanoceluloses shows the great morphological difference at the end of each production process, in which CNC are small rods with crystallinity (96.17 %) and NFC are as elongated tubes with one of its dimensions at the nanoscale and higher content of amorphous areas and less crystallinity (79.30 %). Highest temperature of thermal degradation (375 °C) was found to CNC than for NFC (353 °C) probably due to crystal structure, so there was a greater weight loss in the range of 300-400 °C for nanocrystals that for NFC (200 -300 °C). FTIR spectra showed the material characteristics of derivatives of cellulosic polymers with emphasis on the peaks 1205 cm⁻¹ which shows the vibration for the linked sulfated groups (S = O) present in CNC due to acid hydrolysis, and the band of NFC in 1608 cm⁻¹ indicating vibrations of carboxylic acids bonds, probably because of hemicellulose or oxidative treatments performed for isolation of nanofibrils. For both nanoceluloses types occurred the degradation by fungi of the genus *Pleurotus* spp., indicating no toxic potential.

Keywords: cellulose, nanofibers, nanocrystals, CNC, NFC.

1. INTRODUÇÃO

A celulose presente na parede celular das fibras vegetais é o mais abundante biopolímero natural renovável na Terra, e está presente em uma ampla variedade de espécies vivas, incluindo plantas, animais e algumas bactérias (LIMA & BORSALI, 2004). As estratégias de biorrefinaria, juntamente com o advento de novas tecnologias, permitiram a síntese de nanopartículas a partir das cadeias de celulose dispostas na microfibrilas na parede celular das fibras. A descoberta dessa nova categoria de biopolímeros - as nanoceluloses - tem despertado o interesse acadêmico e empresarial para estudos de produção de aplicação.

A nanotecnologia e o estudo dos nanomateriais proporcionam, a cada dia, descobertas valiosas para o desenvolvimento de novos produtos e exploração dos recursos de modo mais racional. Hoje são incontáveis setores que utilizam produtos nanoestruturados. Nesse cenário, os biopolímeros como as nanoceluloses ganham destaque para substituição de materiais derivados de fontes não renováveis (BECK et al., 2011; MA et al., 2011).

Segundo Klemm et al. (2011), as nanoceluloses podem ser classificadas de acordo com a biomassa vegetal ou o organismo de onde é extraída ou sintetizada. Além dessas duas categorias de nanoceluloses, as CNF e CNC são os principais tipos produzidos e estudados. Elas podem ser obtidas por diferentes processos e em estruturas variadas, por exemplo pequenos bastões rígidos ou agregados tubulares de celulose com regiões amorfas. As aplicações desses nanocomponentes em materiais compósitos têm despertado a atenção de pesquisadores e industrialistas. Elas são de grande interesse devido às suas propriedades únicas, como rigidez, força, leveza, durabilidade, área de superfície altamente específica, baixo coeficiente de expansão térmica, transparência óptica e comportamento de automoldagem, que os possibilitam ser utilizados em diversos usos (SALAJKOVA, 2012).

O emprego de CNF e CNC tem grande potencial na fabricação de diversos produtos que requerem características de resistência. Por isso, é muito importante conhecer a fundo as estruturas físicas, químicas e morfológicas desses materiais. Para avaliar os potenciais de aplicação e compreender melhor a estrutura físico-química desses nanomateriais, é necessário conhecer as características morfológicas das nanoceluloses (ELAZZOUZI-HAFRAOUI et al., 2007), a distribuição dos tamanhos das partículas (CANDANEDO et al., 2005), seu grau de cristalinidade (HABIBI & DUFRESNE, 2008) e sua densidade da carga (CANDANEDO et al., 2005), parâmetros estes essenciais nesses estudos. Até o momento foram utilizadas inúmeras técnicas de caracterização, no entanto neste estudo o nível de detalhamento em relação à morfologia de superfície das nanoceluloses e ao seu potencial de biodegradabilidade, juntamente com as demais caracterizações, permitiu traçar o perfil mais completo e optar pelas melhores aplicações desses nanomateriais.

O objetivo principal deste estudo foi o mapeamento de todas as características físicas, químicas e morfológicas exibidas por esses nanomateriais, por meio de ferramentas analíticas comuns e avançadas como FTIR, raio-x, microscopia eletrônica e de força atômica e espectrometria de absorção de íons e atômica. As caracterizações centradas na utilização de ferramentas de análise avançada permitiram a definição não

apenas da estrutura física e química, mas também das potenciais aplicações de CNF e CNC na produção de bens de consumo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Neste estudo foram utilizadas celuloses nanocristalina (CNC) e nanofibrilada (CNF), ambas provenientes de um mix de madeiras de coníferas. As nanoceluloses foram fornecidas pelo United States Department of Agriculture (USDA) - Forest Products Laboratory. Na Figura 1 estão as fotomicrografias dos dois tipos de nanoceluloses: na forma seca e em suspensão.

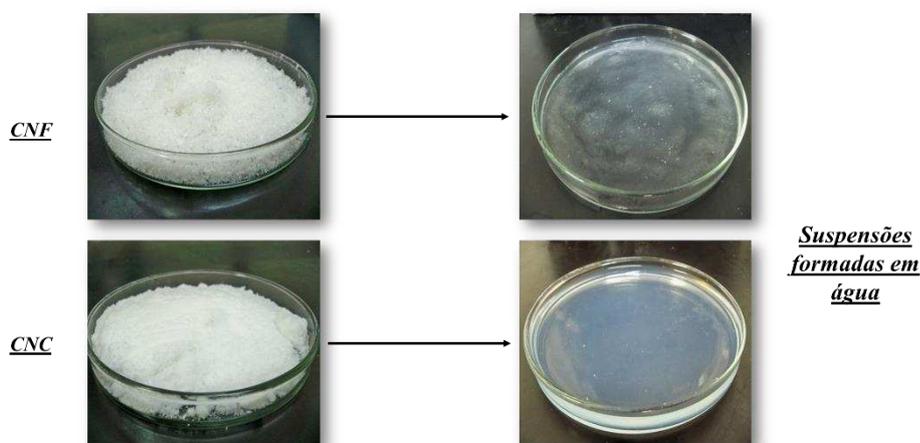


Figura 1 – Aspecto das nanoceluloses freeze-dried e em suspensão.

2.2 Métodos

2.2.1 Plano de trabalho

O fluxograma a seguir ilustra como as caracterizações são realizadas a fim de estudar como as estruturas de CNF e CNC foram realizadas. Com o objetivo de mapear todas as possibilidades de aplicação desses nanomateriais, foram definidas quatro linhas de caracterização: (1) física, (2) química, (3) morfológica e (4) biológica. As metodologias e as técnicas utilizadas estão descritas nos itens a seguir e foram aplicadas para CNF e CNC.

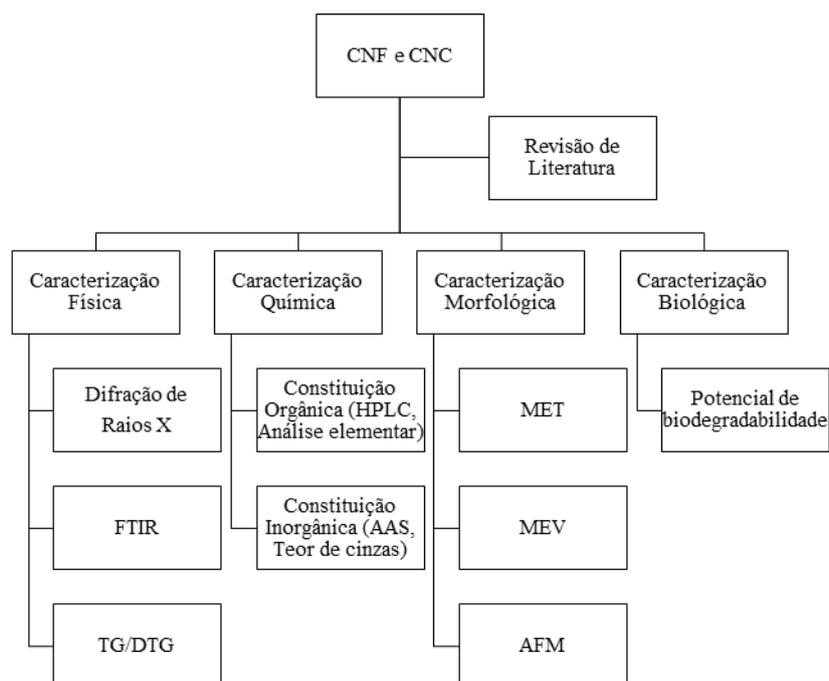


Figura 2 - Fluxograma das caracterizações de CNF e CNC realizadas no estudo.

2.2.2 Análises químicas

A caracterização química foi realizada no Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa. As seguintes análises químicas foram realizadas em triplicata: teor de carboidratos (glicanas, xilanas, galactanas, mananas e arabinanas), cinzas, insolúveis em HNO₃ (sílica e silicatos) e metais (Mg, K, Ca, Mn, Fe e Cu).

Para determinação da análise elementar da CNC e da CNF, utilizou-se o equipamento CHNS modelo LECO. Os percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foram determinados no módulo TruSpec CHNS Micro e o de oxigênio, no módulo TruSpec Oxygen Add-On.

Os demais procedimentos analíticos utilizados estão relacionados na Tabela 1.

Tabela 1 – Procedimentos analíticos realizados

Parâmetros	Procedimentos
Teor de carboidratos*	Wallis et al. (1996) Modificado
Teor de cinzas	TAPPI 211 om 93
Metais**	TAPPI T 266 om-94

* Glicanas, xilanas, galactanas, mananas e arabinanas.

** Magnésio, potássio, sódio, cálcio, manganês, ferro e cobre.

2.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A observação da estrutura das nanoceluloses foi realizada em microscópio eletrônico de transmissão modelo Zeiss EM 109 a 80 kV, no Núcleo de Microscopia e Microanálise (NMM) da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

Em grids de cobre de 300 mesh recobertos com Formvar (0,5 % em clorofórmio), foi depositada uma gota da suspensão. A solução de acetato de uranila

2%, utilizada como contraste, foi gotejada sobre o material para facilitar a observação das estruturas.

2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram montadas diretamente em stubs e metalizadas em equipamento de metalização modelo FDU-010, Balzers, original da Alemanha, acoplado a um conjunto de pulverização catódico modelo SCA-010. O material foi observado em um microscópio eletrônico modelo LEO 1430 VP (Zeiss, Alemanha), do NMM-UFV.

2.2.5 Microscopia de força atômica (MFA)

As medições em microscópio de força atômica das amostras de nanoceluloses estudadas foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa-MG, Brasil. As topografias da CNF e da CNC foram estudadas usando microscopia de força atômica (AFM, NT-MDT, Rússia). As imagens de AFM foram adquiridas em um modo contato intermitente em áreas aleatórias de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. As amostras de nanoceluloses foram analisadas à temperatura ambiente (25 °C).

2.2.6 Difração de raio-x

As nanoceluloses estudadas foram caracterizadas por difração de raio-X, a fim de avaliar o índice de cristalinidade da celulose (I_c), seguindo procedimentos descritos na literatura (BROWNING, 1967; FENGEL; WEGENER, 1989). Utilizaram-se amostras de CNC e CNF que passaram por moagem em um moinho de facas cegas.

A técnica empregada para o cálculo do índice de cristalinidade das celulosas nanocristalina e nanofibrilada foi a difração de raio-X. Essa técnica utiliza o espalhamento da radiação X através de estruturas organizadas (cristais), o que permite realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura e sua fração cristalina (BAUMHARDT NETO, 2007). As análises de difração de raio-X foram realizadas à temperatura ambiente em difratômetro X-ray Diffraction System modelo X'Pert PRO (PANalytical), utilizando filtro de Ni e radiação Co- α ($\lambda = 1,78890 \text{ \AA}$), variação angular de 5 a 50° (2θ), velocidade de 3°/min, tensão de 40kV e corrente de 30 mA.

Para o cálculo do I_c utilizou-se o software Origin 8.0 (ORIGINLAB, 2007), de acordo com o método de Segal et al. (1959), por meio da relação entre os picos de intensidade máxima ($2\theta = 26,15^\circ$) e mínima ($2\theta = 20,91^\circ$) de difração, após correção da linha base.

2.2.7 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Para análise termogravimétrica das nanoceluloses utilizou-se o aparelho DTG-60H, Shimadzu. As análises foram realizadas sob atmosfera de gás nitrogênio, a uma vazão constante de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando-se aproximadamente 1 mg de nanocristais e nanofibrilas de celulose moídas em um triturador equipado com facas cegas.

As curvas termogravimétricas foram obtidas a partir de 50 °C até a temperatura máxima de 700 °C, com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A curva termogravimétrica (TG) foi obtida para avaliar a perda de massa em função da temperatura. A partir da derivada primeira da perda de massa foi gerada a segunda curva (DTG), que permite a determinação das temperaturas de onset, máxima e endset para degradação térmica.

A partir das curvas TG, foram feitos os cálculos de perda de massa nos seguintes intervalos de temperatura: temperatura 100-200 °C, 200-300 °C, 300-400 °C, 400-500 °C e 500-600 °C. As temperaturas de degradação térmica inicial, máxima e final foram determinadas, considerando-se a massa úmida da amostra na temperatura ambiente e a massa absolutamente seca, na temperatura de 100°C.

2.2.8 Potencial zeta

O potencial zeta das nanoceluloses foi determinado pela técnica de espalhamento de luz dinâmico (Dynamic Light Scattering – DSL) e pela medida da mobilidade eletroforética, utilizando o equipamento Zetasizer, Nano Series da Malvern Instruments. Foram retiradas alíquotas de 3 mL de cada amostra de suspensão de CNF e CNC, acondicionadas em cubeta de vidro, a 20 °C, realizando-se a diluição das amostras mais concentradas para leitura no equipamento.

2.2.9 Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para obtenção dos espectros no infravermelho foi utilizado um espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Os espectros obtidos podem ser classificados em uma faixa de infravermelho médio de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹.

Para obtenção do espectro foram utilizadas amostras sólidas. Utilizou-se a técnica de obtenção de pastilhas prensadas de KBr (brometo de potássio). Segundo Barbosa (2007), essa técnica consiste em misturar a amostra (1 a 2 mg) finamente pulverizada com KBr (200 mg) em um gral ágata. A mistura é colocada em um acessório próprio e comprimida em uma prensa de aproximadamente 1,575 x 10⁵ kg.cm², sob vácuo. Dessa forma, obtém uma pastilha translúcida com aproximadamente 13 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. Em seguida a pastilha é colocada sob um suporte, para leitura do espectro.

2.2.10 Potencial de biodegradabilidade e taxa de crescimento micelial em CNC e CNF

Para avaliar o potencial de biodegradabilidade e o crescimento in vitro, utilizou-se o micélio do fungo do gênero *Pleurotus* em meios de cultura contendo as nanoceluloses estudadas. O isolado do fungo foi mantido armazenado em tubos contendo o meio de cultura ágar batata-dextrose (BDA, Merck®), a 4 °C, e foi reativado semestralmente. Um disco de 1 cm do micélio do fungo reativado foi transferido para o centro de uma placa de Petri contendo meios de cultivo BDA, BDA+CNC ou BDA+CNF e incubados a 25 °C. O meio de cultivo BDA foi o tratamento-controle, composto exclusivamente por BDA, caracterizando-se como a referência para avaliação do parâmetro de crescimento. O meio de cultivo BDA+CNC foi composto por BDA+nanocelulose CNC e o meio de cultivo BDA+CNF foi composto por BDA+

nanocelulose CNF, sendo respeitada a proporção de 1 g de nanocelulose em 60 mL do meio BDA. Os meios de cultivo foram autoclavados a 121 °C durante 15 minutos, em seguida foram vertidos nas placas de Petri, por um tempo de 20 minutos, e foram reservados para solidificação e inoculação descrita anteriormente, tendo sido realizadas três repetições de cada meio de cultivo.

Para determinação da taxa de crescimento foram feitas medidas diárias (em duplicata) do diâmetro da colônia fúngica, por um período de nove dias, tempo suficiente para a colonização total do micélio nas placas contendo os diferentes meios de cultivo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Composição química

3.1.1 Constituintes inorgânicos

A medição do teor de cinzas é uma maneira indireta de quantificar o teor de inorgânicos em biomateriais como CNC e CNF (SIXTA, 2006). De acordo com Galligan et al. (1965) e Baxter et al. (1998), o cálcio, a sílica, o potássio e o cloro são os principais elementos que compõem a fração inorgânica de biomassas. Porém, no caso de CNC e CNF os processos de extração e purificação também afetam a composição inorgânica. A composição inorgânica das CNC e CNF está apresentada na Tabela 2.

Constata-se que houve maior teor de cinzas na CNF que na CNC. O teor de sílica e da maioria dos outros metais avaliados na composição das nanoceluloses também foram maiores para a CNF. É importante ressaltar o elevado teor de sódio (Na) presente na CNF em relação à CNC. Esse teor elevado provavelmente reflete algum tratamento oxidativo utilizado para separação das nanofibrilas de celulose e facilitar o isolamento, conforme proposto por Syverude et al. (2011).

Já os teores de Fe, Mn, Mg, Cu e K apresentam-se mais similares entre CNF e CNC, ao contrário da concentração de Na e Ca para a CNF, que se apresenta muito elevada, o que se reflete no teor de cinzas de ambas nanoceluloses. Esse fato também pode ser explicado pela presença de hemiceluloses na superfície da celulose nanofibrilada, como indica a sua composição orgânica. Além disso, o procedimento de hidrólise ácida necessário à obtenção de CNC funciona, no caso dos metais, como um procedimento de lavagem ácida que retira grande parte deles da composição química, diminuindo seus teores e o teor de cinzas indiretamente.

Apesar de pouco discutida e referenciada, a composição inorgânica de nanoceluloses é um forte indício dos procedimentos utilizados para obtenção desses nanomateriais, uma vez os traços de componentes presentes na nanoestrutura são fielmente identificados e sua concentração determinada.

Tabela 2 - Resultados das análises de teor de cinzas, insolúveis em HNO₃ (sílica e silicatos) e metais (Na, Mg, K, Ca, Mn, Fe e Cu) para CNC e CNF

Constituintes	Amostras	
	CNC	CNF
Cinzas (%)	2,28	5,31
Insolúveis em HNO ₃ (Sílica) (%)	0,28	0,37
Na (ppm)	7188	26350
K (ppm)	212	714
Ca (ppm)	107,2	1798
Fe (ppm)	23,1	24,5
Mn (ppm)	0,6	1,3
Mg (ppm)	132	275
Cu (ppm)	4,2	6,2

3.1.2 Carboidratos

A constituição química (Tabela 3) das nanoceluloses caracterizadas está consistente com os processos em que são usados para obtenção de CNF e CNC, utilizando polpa celulósica. Essas nanoceluloses não possuem lignina em sua composição, uma vez que sua produção inicia-se com a utilização das polpas em que a grande parte das hemiceluloses e as macromoléculas, assim como a lignina, são removidas, por representarem componentes indesejáveis no processo de obtenção.

De acordo com Sjöholm et al. (2000), polpas de celulose branqueadas de fibra curta apresentaram 74,7; 25; 0,1; 0,5; e 0,2 % de glicose, xilose, arabinose, manose e galactose, respectivamente. Ainda no mesmo estudo, as polpas de celulose branqueadas de fibra longa apresentaram 84,9; 7,4; 0,8; 6,6; e 0,4 % de glicose, xilose, arabinose, manose e galactose, respectivamente.

Ao realizar tratamentos químicos para produção de nanoceluloses, espera-se que o teor de açúcares seja alterado como uma forma de purificação do material para extração desses nanocomponentes do polímero de celulose. A exemplo disso, os tratamentos químicos como mercerização e hidrólise ácida, que normalmente são realizados para produção de CNC, acabam alterando drasticamente o conteúdo de açúcares como xilose e manose, presentes na estrutura das hemiceluloses. Dessa forma, elevados teores de açúcares como as glicanas (83,52 %) e menores de galactanas, xilanas, mananas e arabinanas eram esperados para os nanoceluloses de celulose, uma vez que, segundo Pääkkö et al (2007), são constituídos quase apenas de regiões cristalinas.

Ocorre clara redução no conteúdo de açúcares tipo xilose para as madeiras de coníferas, enquanto açúcares como a manose apresentam aumento. Isto ocorre pelo fato de as hemiceluloses do tipo xilana estarem presentes em maior quantidade em folhosas, enquanto as hemiceluloses do tipo mananas estão em maior quantidade em coníferas (SJOSTROM, 1993). Neste estudo foi encontrado elevado teor de açúcares do tipo xilanas (13,46 %), componentes da cadeia de hemiceluloses para a CNF. Iwamoto et al. (2008) afirmam que a presença de hemiceluloses na composição da polpa original

facilita o processo de desintegração mecânica durante a produção de celulose nanofibrilada, uma vez que nanofibrilas de celulose são originadas da desintegração das fibras celulósicas, sobretudo de suas superfícies.

De acordo com Syverude et al. (2011), o teor de xilanas não sofreu alteração significativa após a oxidação das fibras mediante utilização do reagente TEMPO, também utilizado na produção de nanoceluloses. Já o teor de mananas apresentou diferença após a oxidação com a utilização de TEMPO, provavelmente devido à dissolução desses açúcares após oxidação dos terminais hidroxílicos em C6.

O teor de carboidratos apresentado neste estudo apresenta-se consistente, uma vez que o polímero-alvo, a celulose, deve ser preservado durante os processos de extração e purificação, para extração das nanoceluloses.

Tabela 3 – Resultados do teor de carboidratos presentes nas amostras de CNC e CNF

Constituintes	Amostras	
	CNC	CNF
Arabinanas (%)	0,02	0,02
Galactanas (%)	-	0,02
Glicanas (%)	83,52	58,74
Xilanas (%)	0,05	13,46
Mananas (%)	0,17	0,16

3.1.3 Análise Elementar

A Tabela 4 mostra a composição elementar das nanoceluloses caracterizadas neste estudo. Os conteúdos de elementos como carbono (42,6 e 43,9 %), hidrogênio (5,9 e 6 %) e oxigênio (50,7 e 48,9 %) encontrados para CNF e CNC, respectivamente, são muito similares, e estão consistentes com os valores encontrados por Teixeira et al. (2010), que avaliaram diferentes reagentes e tempo de hidrólise ácida, utilizando ácido sulfúrico, para produção de nanocristais de celulose. No entanto, deve-se avaliar principalmente o conteúdo de enxofre presente na composição da CNF e da CNC, uma vez que a sulfatação das nanoceluloses é um fator que influencia diretamente a estabilidade das dispersões formadas por esses nanomateriais. Além disso, a sulfatação da superfície das nanocelulose influenciará também seu potencial zeta, que indica a medida da carga superficial desses nanomateriais.

Tabela 4 – Análise elementar das amostras de CNF e CNC

Amostras	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
CNC	43,9	6	0,2	0,9	48,9
CNF	42,6	5,9	0,0	0,2	50,7

Tonoli et al. (2012) encontraram o mesmo teor de sulfatação (0,9 %) para os nanocristais produzidos, utilizando um tempo de 60 minutos de reação durante a hidrólise ácida do polímero de celulose a 45 °C. Apenas traços de nitrogênio foram encontrados na composição elementar, o que pode indicar contaminação durante o processo de preparo da amostra. Teixeira et al. (2010) constataram maiores teores (2,18

%) de sulfatação para hidrólise a 45 °C, durante 75 minutos. Portanto, os valores encontrados para a análise elementar são consistentes com os reportados na literatura.

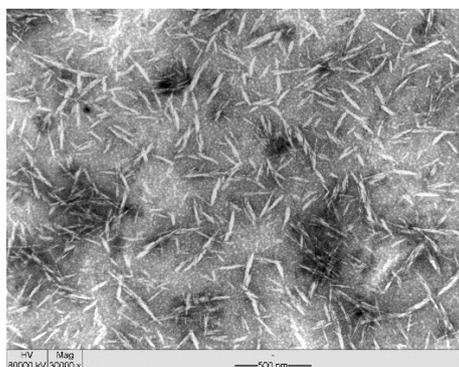
3.2 Nanoestrutura: MET e MEV e MFA

As nanoceluloses adquiriram grande destaque como biopolímeros de características diferenciadas nos últimos anos, o que ocorreu principalmente pelo fato de a busca por novas fontes de materiais sustentáveis ter ganhado espaço, uma vez que os requisitos para fabricação de bens de consumos duráveis e não duráveis tornam-se diferenciados quando os biopolímeros naturais são utilizados em substituição aos artificiais. Ainda que alguns polímeros artificiais não possam ser totalmente substituídos, as nanoceluloses têm características intrínsecas que configuram sua aplicação em uma gama de produtos. Um fato importante para sua aplicação é o conhecimento de sua nanoestrutura.

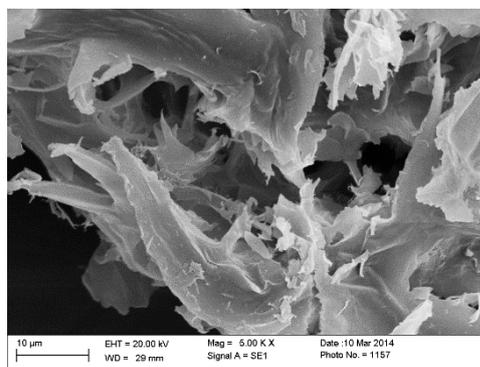
As nanofibrilas de celulose são originadas da desintegração das fibras celulósicas, sobretudo de suas superfícies, promovendo o rompimento da parede celular e a posterior exposição das fibrilas e microfibrilas anteriormente situadas no interior das fibras (TURBAK et al., 1983, citados por SYVERUD et al., 2011). As fibrilas elementares que originam a celulose nanofibrilada compõem agregados de fibrilas elementares, que em conjunto formam as microfibrilas (CHINGA-CARRASCO, 2011) (Figura 3C).

Ao observar a celulose nanofibrilada nas imagens de MET é possível constatar, por meio da técnica de contraste utilizada, que sua nanoestrutura apresenta-se tubular (Figura 3C), sendo uma de suas dimensões o diâmetro na escala de nanômetros e seu comprimento na escala de micrômetros. As imagens de MEV permitem observar que a CNF tem a capacidade de formação de filmes mais rugosos (Figura 3D).

Os nanocristais de celulose são similares a pequenos cilindros ou bastonetes (Figura 3A) de carácter cristalino, isolados a partir da hidrólise ácida das fibras. O mecanismo de obtenção dos nanocristais por meio de uma hidrólise ácida, de acordo com Pääkkö et al. (2007), demonstra que a ação dos agentes de hidrólise promove a extração das regiões amorfas das fibrilas elementares de celulose, restando apenas as regiões cristalinas. Os CNCs possuem ambas dimensões na escala nanométrica. As imagens de MEV permitem a observação da formação de filmes rígidos (Figura 3B) devido à sua elevada cristalinidade.



A



B

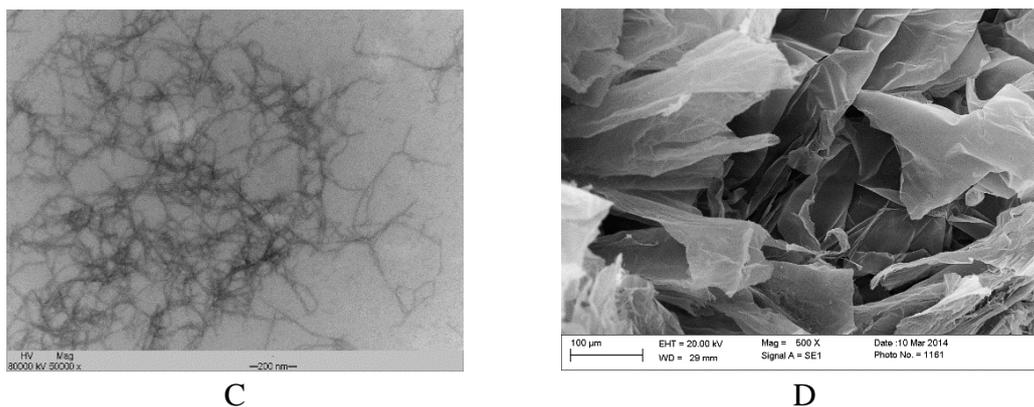
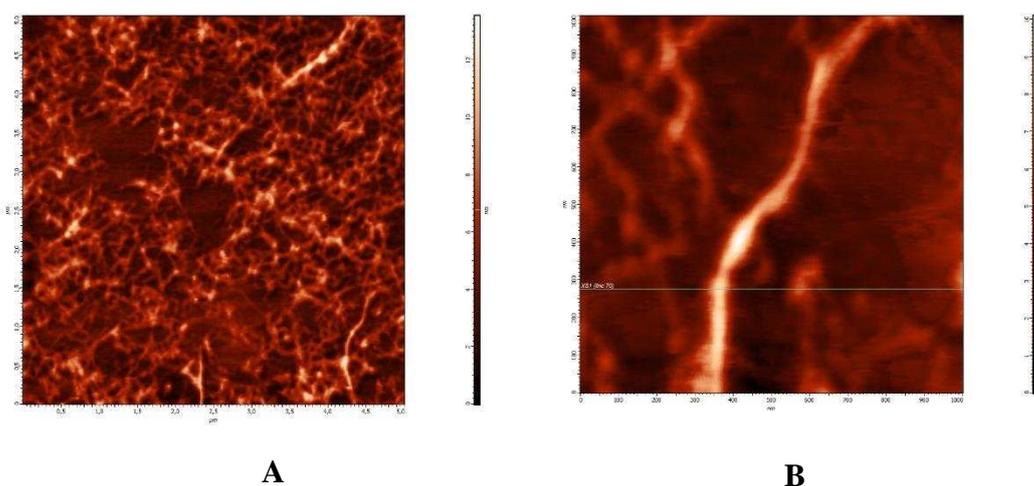


Figura 3 - Imagens de MET: A) CNC, aumento de 30.000x – 500 nm e C) CNF, aumento de 50.000x – 200 nm. Imagens de MEV: B) CNC, aumento de 5.000x – 10 μm e D) CNF, aumento de 500x – 100 μm.

A microscopia de força atômica permite a observação física da topografia exata dessas nanoestruturas. À medida que ocorre a varredura na frequência de oscilação da ponta, vales e picos são desenhados em função da morfologia das nanoceluloses estudadas.

A celulose nanofibrilada (Figura 4A) apresenta-se como uma nanorrede. Essa rede de CNF é formada devido ao entrelaçamento dessas nanofibrilas, uma vez que seus sítios ativos de ligação estão expostos. Uma nanofibrila de celulose, como mencionado anteriormente, possui seu comprimento alongado e seu diâmetro na escala nanométrica (Figura 4B e 4C). A utilização das imagens de MFA permitiu o mapeamento topográfico 3D e planialtimétrico do material estudado (Figura 4C e 4D).



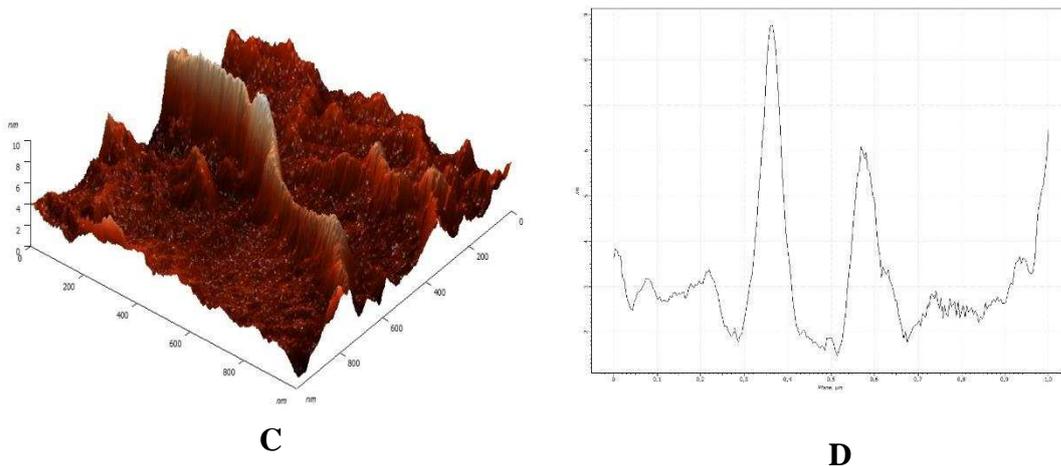
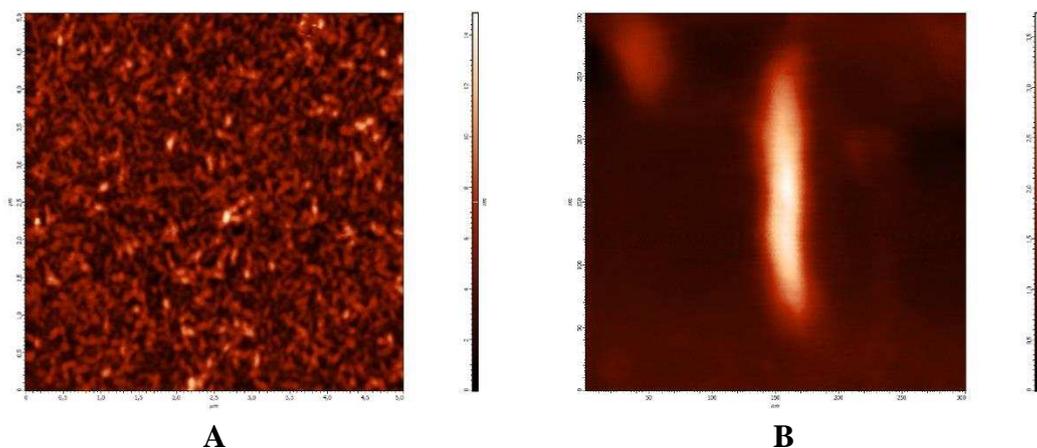


Figura 4 – Imagens de MFA de CNF, micrografia de força atômica varredura no modo de contato intermitente. A) varredura geral da área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, B) varredura de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (detalhe de uma fibrila de celulose), C) imagem 3D da superfície fibrila de celulose em B e D) perfil das fibrilas de celulose na região de corte de B.

O polímero de celulose que constitui as nanofibrilas de celulose e os nanocristais de celulose é formado por unidades de glicose que contêm três grupos hidroxílicos livres ligados aos carbonos 2, 3 e 6, que são responsáveis pelas interações intermoleculares. A partir dessas interações, sucessivas estruturas podem ser formadas (HABIBI et al., 2007).

A estrutura física dos nanocristais de celulose (Figura 5A) observados em MFA remete a um pequeno cilindro, cujas dimensões (comprimento e diâmetro) estão na escala nanométrica. Ao traçar o perfil 3D (Figura 5C e 5D) dos CNCs, observa-se claramente seu formato similar a pequenos bastonetes. Percebe-se que, comparados à CNF, os nanocristais de celulose não possuem comprimento elevado porém sua cristalinidade é elevada por se tratar apenas de regiões cristalinas do polímero original.



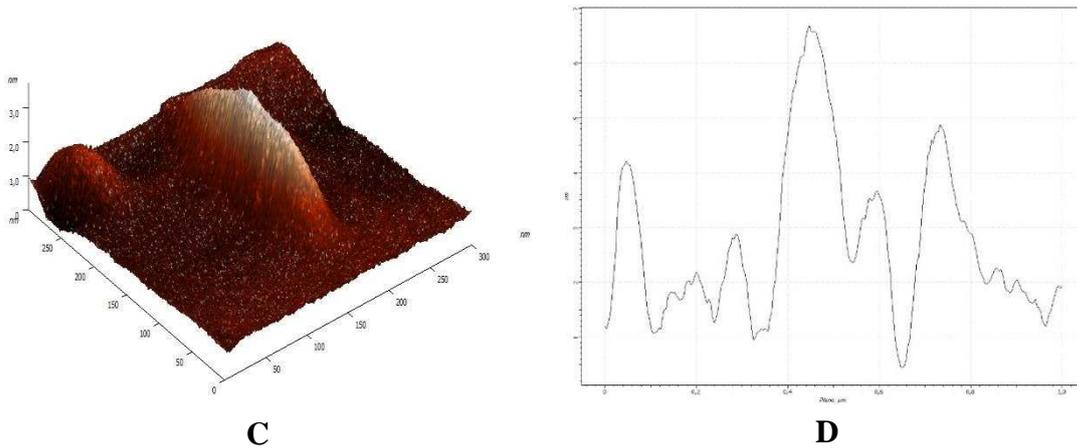
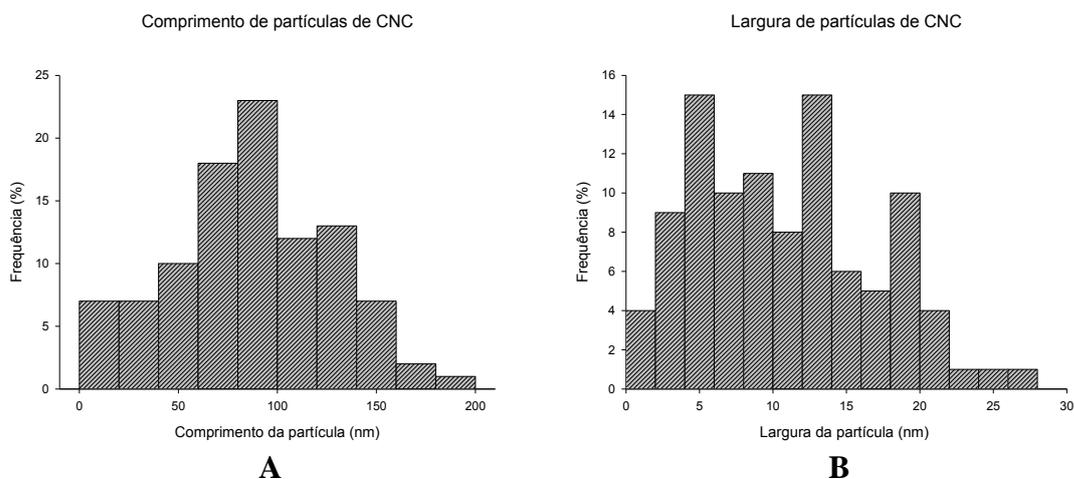


Figura 5 – Imagens de MFA de CNC, micrografia de força atômica varredura no modo de contato intermitente. A) varredura geral da área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, B) varredura de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (detalhe de um nanocristal), C) imagem 3D da superfície dos nanocristais em B e D) perfil dos nanocristais de celulose na região de corte em B.

Cao et al. (2010) afirmam que ao utilizar hidrólise com ácido forte obtêm-se nanocristais de geralmente 100 a 200 nm de comprimento e 20 a 40 nm de largura. Os nanocristais caracterizados possuem comprimento médio de 85,48 nm (Figura 6A) e largura média de 10,32 nm (Figura 6B), como mostram as distribuições. A CNF possui largura média de suas cadeias de 4,7 nm (Figura 6C) e comprimento de vários micrômetros. Quanto às dimensões, o comprimento das cadeias de celulose nanofibrilada é vários micrômetros maiores do que seu diâmetro (DUFRESNE, 2008).

As nanofibras naturais têm um módulo de elasticidade muito elevado, se comparado ao do aço, o que é particularmente relevante para diversas indústrias (DUFRESNE, 2008). Logo, o conhecimento de sua estrutura física e morfológica é importante para definir suas aplicações e o modo mais adequado de sua utilização.



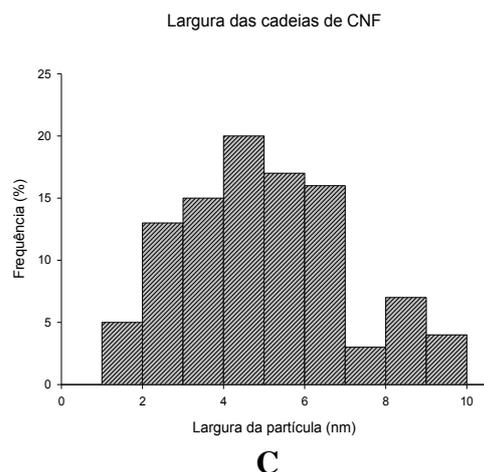


Figura 6 – Histogramas da distribuição de largura e comprimento das nanoceluloses de acordo com as imagens de MET.

3.3 Difração de raio-X

A Figura 7 mostra os difratogramas de raio-X referentes às nanoceluloses caracterizadas neste estudo. Os respectivos índices de cristalinidade foram calculados a partir dos difratogramas. Como esperado, o índice de cristalinidade da CNC apresenta-se mais elevado do que o da CNF, portanto é possível confirmar a presença de regiões amorfas na estrutura das fibrilas elementares formadoras da celulose nanonofibrilada. O valor do índice de cristalinidade da CNF foi 79,30 % e o da CNC foi 96,17 %, de acordo com a metodologia utilizada para seu cálculo após a deconvolução das curvas.

Os resultados demonstram que os valores do índice de cristalinidade calculados são diferentes, uma vez que as estruturas no final e durante o processo de obtenção também são diferenciadas. Como demonstrado por Pääkkö et al. (2007), os mecanismos de hidrólise utilizando ácidos fortes removem as regiões amorfas, o que aumenta a frequência das regiões cristalinas, ao contrário do que ocorre com a celulose nanofibrilada. Deste modo, o índice de cristalinidade sempre será maior para a CNC do que para a CNF.

Pressupõe-se que materiais com maiores índices de cristalinidade são mais resistentes à degradação térmica, o que contribuiria para diversificar a aplicação dos nanocristais de celulose. Esta hipótese é baseada em trabalhos que comprovam que as regiões amorfas da celulose são mais suscetíveis à ação do calor e possuem menor estabilidade térmica, quando comparadas às regiões cristalinas (MAJOR, 1958; CHATTERJEE & CONRAD, 1966; BASCH & LEWIN, 1973; BROIDO et al., 1973; KIM et al., 2010).

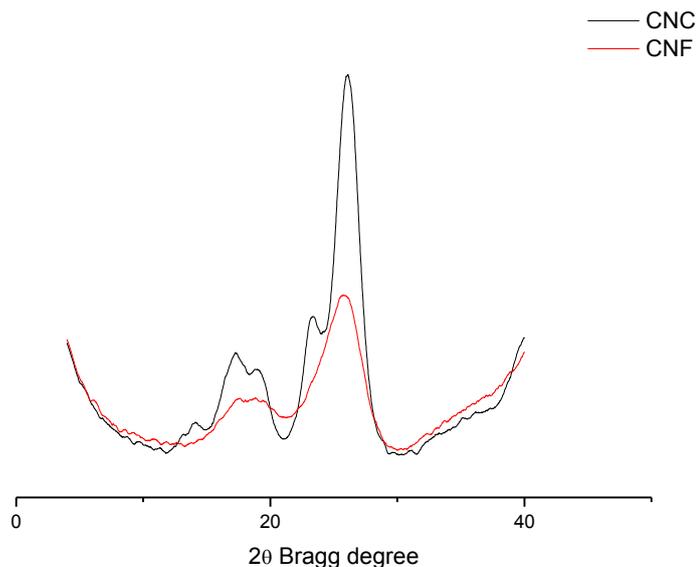


Figura 7 – Difratoogramas de raio-X de nanoceluloses tipo CNC e CNF.

3.4 Termogravimetria (TG/DTG)

Na Figura 8 estão as curvas termogravimétricas TG/DTG para as nanoceluloses, CNF e CNC. As curvas termogravimétricas TG representam a perda de massa, em porcentagem, em função da temperatura, enquanto as curvas DTG correspondem à derivada primeira das curvas TG e apresentam a variação da massa em relação ao tempo, registrada em função da temperatura.

A estabilidade térmica é essencial para que as nanoceluloses sejam utilizadas como material de reforço eficaz. A temperatura típica de processamento de materiais termoplásticos é acima de 200 °C, logo as nanoceluloses que são cada vez mais utilizadas como agentes de reforço devem ser avaliadas quanto ao seu comportamento termomecânico (ROMAN & WINTER, 2004; NETO et al., 2013).

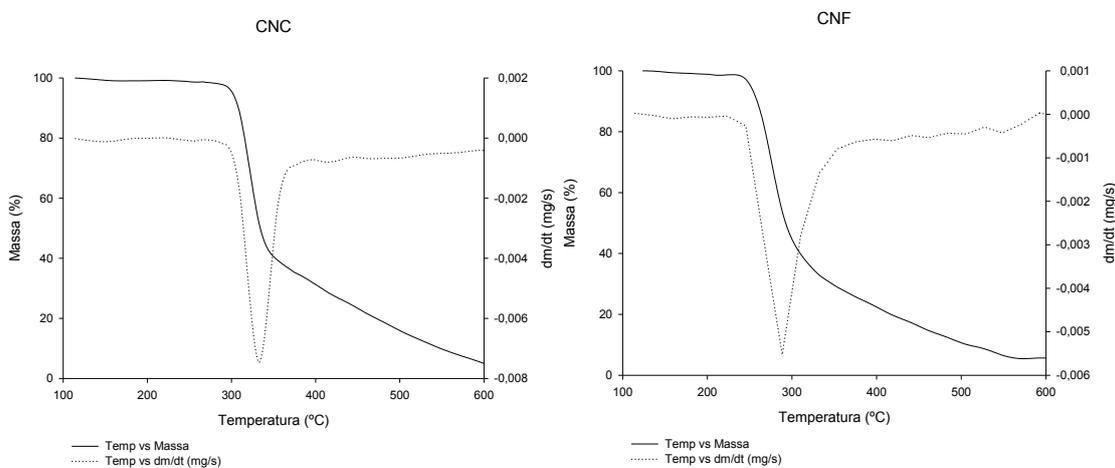


Figura 8 - Curvas de TG/DTG das amostras de nanoceluloses.

As curvas de degradação termogravimétricas são similares, uma vez que a CNF e a CNC têm composição parecida. No entanto, há presença de outros componentes que alteraram as temperaturas de degradação máxima, como os grupos sulfatos, que aceleram as reações de degradação (ROMAN & WINTER, 2004) no caso dos nanocristais de celulose. Além destes, as hemiceluloses presentes na estrutura da CNF provocam alterações nas temperaturas iniciais de degradação, o que diminui seu valor (YANG et al., 2007; MORÁN et al., 2008).

A temperatura inicial de degradação dos nanocristais de celulose (288 °C) foi superior à da CNF (245 °C), provavelmente devido à estrutura cristalina da CNC. Além disso, a presença de hemiceluloses na composição orgânica da CNF faz com que as temperaturas iniciais de degradação sejam mais baixas (NETO et al., 2013) (Tabela 5).

Tabela 5 – Picos de temperaturas marcantes durante a degradação térmica das amostras

Nanoceluloses	Intervalos de Degradação Térmica (°C)		
	Tonset	Tmax	Tendset
CNC	288	332	375
CNF	245	288	353

Moran et al. (2008) relataram que até 400 °C quase toda celulose foi completamente pirolisada. Durante a degradação dos nanocristais de celulose constatou-se que a perda de massa expressiva (56,37 %) ocorreu na faixa de 300 até 400 °C. Para a celulose nanofibrilada, a faixa em que ocorreu a máxima degradação (58,95 %) foi entre 200 e 300 °C. Apesar da sulfatação ocorrida na CNC devido ao processo de hidrólise ácida, a presença desses grupamentos não provocou grande desestabilização térmica na sua temperatura de degradação. No entanto, a presença de hemiceluloses e da estrutura amorfa em CNF fez com que a degradação térmica se iniciasse à temperatura mais baixa. Liao (2003) sugere que o pico de perda de massa para a celulose é posterior à degradação térmica das hemiceluloses, devido à maior quantidade de energia necessária para a despolimerização da cadeia de celulose e para a quebra de seus monômeros. Esses resultados são muito consistentes, de acordo com os difratogramas de raio-X encontrados para CNC e CNF.

Tabela 6 – Intervalos de temperatura para perda de massa das amostras

Amostras	Perda de Massa (%)				
	100-200 °C	200-300 °C	300-400 °C	400-500 °C	500-600 °C
CNC	0,91	10,95	56,37	16,53	3,84
CNF	1,14	58,95	17,07	12,64	4,70

3.5 Potencial zeta

Os valores médios de potencial zeta encontrados para as nanoceluloses tipo CNC e CNF foram -56,96 e -26,86 mV, respectivamente. Em relação ao potencial zeta de nanoestruturas como as nanoceluloses, deve ser levada em consideração a influência direta desse valor nas cargas superficiais que afetarão severamente o seu grau de

dispersão ou aglomeração. Lu et al. (2014) reportam que elevados valores de potencial zeta indicam alta capacidade de dispersão na água, enquanto valores mais baixos desse parâmetro indicam baixa estabilidade dessa dispersão.

A CNC apresenta valor de potencial zeta mais elevado por causa da hidrólise com ácido sulfúrico. A hidrólise com ácido sulfúrico da celulose induz à enxertia de grupos sulfatos, distribuídos aleatoriamente sobre a superfície do nanocristal, e conduz à criação de pequenas nanopartículas em que na superfície há presença de carga (PODSIADLO et al., 2005; LU et al., 2014).

Segundo Siqueira et al. (2009), os tamanhos diferenciados entre nanofibrilas e nanocristais de celulose (maior comprimento de um em relação ao outro), o que pode resultar em entrelaçamento dessas nanoceluloses, é um fator que influencia a diferença do valor do potencial zeta. Além disso, a presença de hemiceluloses residuais também pode provocar alteração da leitura desse parâmetro, devido à sua capacidade de aglutinação (TONOLI et al., 2012).

Os resultados encontrados são bastante consistentes com os teores de S (%) encontrados nessa caracterização: CNC apresentou maior teor de enxofre (Tabela 4), o que aumenta as cargas de superfície (PODSIADLO et al., 2005).

3.6 FTIR

A Figura 9 mostra os espectros de FTIR da CNF e da CNC. Os espectros avaliados são bastante similares, uma vez que se trata de materiais originados de um mesmo polímero-base. No entanto existem algumas regiões que podem ser diferenciadas, devido aos diferentes processos de obtenção. A banda larga em 3.343 cm^{-1} corresponde à vibração das ligações dos grupos -OH . Em 2.902 cm^{-1} tem-se a vibração das ligações dos grupos C-H . Essas bandas são características de materiais celulósicos e seus valores são consistentes com os encontrados por Lu et al. (2014), Liu et al. (2014) e Reddy et al. (2009).

Os nanocristais de celulose apresentam regiões sulfatadas remanescentes da hidrólise ácida sofrida para sua obtenção (PODSIADLO et al., 2005; LU et al., 2014), ao contrário das nanofibrilas de celulose. Essas regiões encontram-se na faixa de 1.205 cm^{-1} por causa da vibração da ligação $\text{S} = \text{O}$, que ocorre devido a reações de esterificação (LU & HSIEH, 2010; NETO et al., 2013). De acordo com Barbosa (2007), compostos contendo enxofre na forma de sulfatos ($\text{R-O-SO}_2\text{-OR}'$) podem apresentar vibrações assimétricas ($1.415\text{-}1.370\text{ cm}^{-1}$) e simétricas ($1.200\text{-}1.185\text{ cm}^{-1}$) que similares às encontradas para CNC neste estudo.

A banda encontrada em 1.608 cm^{-1} para a CNF representa o estiramento de ligações dos grupamentos de ácidos carboxílicos, C=O e C-O . Constata-se que essa banda é muito evidente para a CNF, enquanto para a CNC ela é pouco proeminente, o que pode ser atribuído a algum resíduo de hemiceluloses. O fato de essa banda ser mais larga para a CNF pode indicar a utilização de algum tratamento oxidativo como parte do processo de produção de celuloses nanofibriladas, como o TEMPO (SYVERUDE et al., 2011). Potanto, esse resultado está consistente com os elevados teores de sódio encontrados na composição inorgânica desse material. Barbosa (2007) afirma que um sal de ácido carboxílico (RCOO^-) pode apresentar faixas de absorção simétricas, 1.650-

1.550 cm^{-1} , mas também faixas de absorção assimétricas de 1.440-1.335 cm^{-1} . Essas faixas confirmam a hipótese da presença do grupamento COONa.

Os picos de 1.061 e 894 cm^{-1} estão associados com as vibrações de ligações do polímero de celulose, C-O e C-H, presentes na cadeia do polímero (ALEMDAR & SAIN, 2008), que apareceu em ambos os espectros. O crescimento desses picos para o espectro de CNC revelou o aumento da porcentagem de material celulósico, como também observado por Neto et al. (2013), provavelmente devido à extração de impurezas durante a hidrólise, restando apenas regiões cristalinas do polímero inicial de celulose.

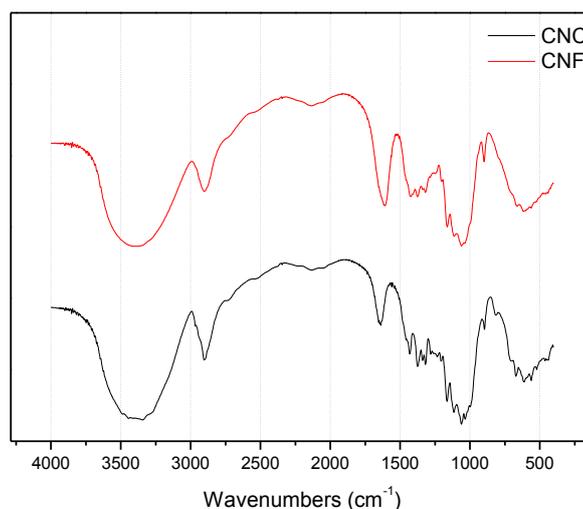


Figura 9 – Espectros de FTIR de CNF e CNC.

3.7 Taxa de crescimento micelial do fungo *Pleurotus sp.* nos diferentes meios de cultivo contendo CNF e CNC

O interesse em substituir os polímeros sintéticos por materiais biodegradáveis vem crescendo exponencialmente, uma vez que eles são muito utilizados como material na fabricação de embalagem. Tem-se hoje a necessidade de melhorar a qualidade do meio ambiente, conseqüentemente as pesquisas realizadas em todo o mundo são no sentido de incrementar e desenvolver embalagens biodegradáveis provindas de fontes renováveis. As macromoléculas biológicas mais estudadas para esse fim são as proteínas e os polissacarídeos, polímeros capazes de formar matrizes contínuas e que, por meio de diversas técnicas de produção, podem ser transformados em filmes e revestimentos comestíveis e/ou biodegradáveis (MALLI & GROSSMANN, 2003).

Sabe-se que polímeros como a celulose possuem em sua constituição química elementos como C, H, N e O, principalmente. Alguns polímeros apresentam traços de S ou maiores concentrações, devido a algum tratamento químico. Da mesma forma que a celulose é considerada um polímero biodegradável, as nanoceluloses, CNF e CNC, extraídas de sua estrutura também são classificadas como tal. Os resultados encontrados para a constituição química desses nanomateriais são consistentes com essa afirmação.

As nanoceluloses caracterizadas neste estudo apresentam grande potencial para aplicação na fabricação e no reforço mecânico de embalagens. A Figura 10 demonstra o potencial de biodegradabilidade da CNF e da CNC perante a atividade biológica de um fungo do gênero *Pleurotus* sp. em meio BDA, durante nove dias de crescimento micelial em placas de Petri. Observa-se que a degradação ocorre à medida (Figura 8) que os dias evoluem, devendo ser ressaltado que os nanocristais de celulose demonstram que são estruturas pouco mais resistentes à ação do fungo utilizado em relação à celulose nanofibrilada e à testemunha contendo apenas BDA. Essa tendência já era esperada, em virtude da estrutura altamente organizada e cristalina, com pouca acessibilidade para os micélios de *Pleurotus* sp. O contrário ocorre com a CNF, que apresenta uma estrutura amorfa e mais acessível, o que pode ser comprovado pela presença de hemiceluloses e pelo menor índice de cristalinidade.

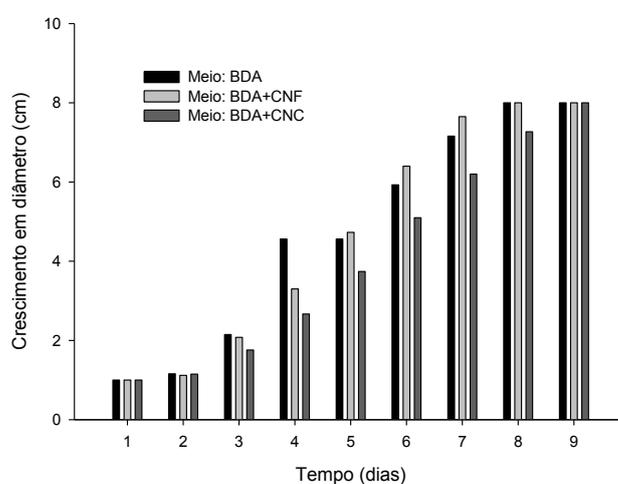


Figura 10 – Medida do crescimento micelial de *Pleurotus* sp. nos meios de cultivo contendo BDA, BDA+CNF ou BDA+CNC em sua composição.

O processo de biodegradação consiste na modificação física ou química, causada pela ação de microrganismos, sob condições estabelecidas de calor, umidade, luz, oxigênio e nutrientes orgânicos e minerais adequados (AMASS et al., 1998). De acordo com Flemming (2003), a biodegradação ou biodeterioração de materiais poliméricos é causada por microrganismos que colonizam a superfície do material, formando biofilmes ou crescimento micelial (Figura 11), que consistem de microrganismos embebidos em uma matriz de biopolímeros e enzimas excretadas por eles, que quando em contato com os polímeros causam mudanças estruturais e/ou morfológicas.

A avaliação desse parâmetro permitiu definir que mesmo que tratamentos ácidos, oxidativos e mecânicos sejam utilizados para extração de nanoceluloses do polímero de celulose, a CNF e a CNC são facilmente degradadas e não apresentam toxicidade ao crescimento de *Pleurotus* sp. (Tabela 7). Confirmou-se apenas a tendência de que nos dias 4 e 7 o crescimento micelial em CNC foi menor que nas placas contendo CNF. No entanto, com o acompanhamento do crescimento constatou-se homogeneidade na velocidade de crescimento micelial.

Tabela 7 – Valores médios do crescimento micelial de *Pleurotus* sp. nos meios de cultivo contendo BDA, BDA+CNC e BDA+CNF em sua composição

Tratamentos	Dias de Crescimento (cm)								
	1	2	4	5	6	7	8	9	11
A	1,00 ^a	1,17 ^a	2,15 ^a	3,10 ^a	4,56 ^a	5,93 ^a	7,17 ^a	8,00 ^a	8,00 ^a
B	1,00 ^a	1,15 ^a	1,77 ^b	2,67 ^a	3,74 ^a	5,10 ^b	6,20 ^a	7,27 ^a	8,00 ^a
C	1,00 ^a	1,13 ^a	2,08 ^a	3,30 ^a	4,73 ^a	6,40 ^a	7,65 ^a	8,00 ^a	8,00 ^a

Letras diferentes indicam que o teste de Scott-Knott, a 5% de significância, apresentou diferença significativa entre as médias. Médias de quatro repetições por tratamento. Tratamentos: A (BDA/Testemunha), B (BDA+CNC) e C (BDA+CNF).

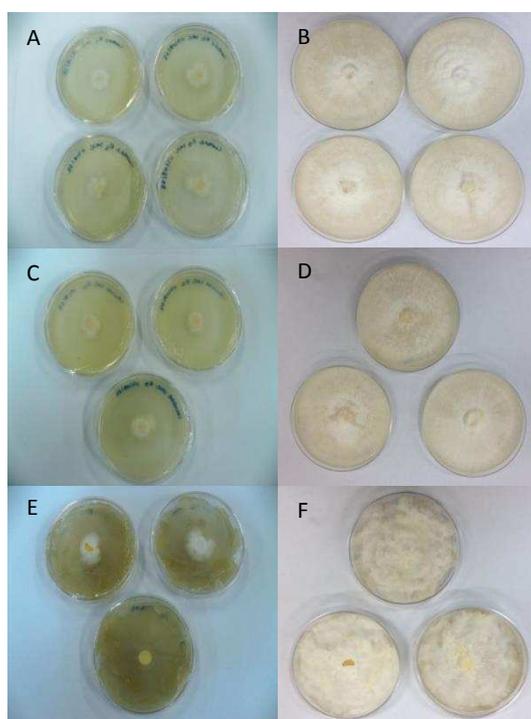


Figura 11 – Monitoramento do crescimento micelial em diferentes meios de cultura: A) e B) meio de cultura BDA; C) e D) meio de cultura BDA+CNC e E) e F) meio de cultura BDA+CNF; todos no início (esquerda) e final (direita) da colonização.

4. CONCLUSÕES

- CNF e CNC são nanomateriais que apresentam rigidez elevada e alto teor de açúcares em sua composição, devido à sua derivação da celulose.
- CNC apresenta cargas superficiais modificadas em relação ao polímero original, devido aos métodos de extração utilizados em sua produção, que permitem a estabilidade de suas suspensões em água.
- As nanoceluloses caracterizadas podem ser aplicadas na composição de compósitos/nanocompósitos, em embalagens e na composição de uma gama de

materiais termoplásticos, uma vez que suas temperaturas de degradação estão acima de 200 °C.

- CNF apresentam grande número de sítios ativos para interações intermoleculares, principalmente devido sua elevada relação de aspecto.
- CNF e CNC podem ser classificadas como biopolímeros biodegradáveis.

REFERÊNCIAS

AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. **Polymeros**, v. 47, p. 89-144, 1998.

ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – wheat straw and soy hulls. **Bioresour. Technol.**, v. 99, p. 1664–1671, 2008.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Ed. UFV, 2007.

BAUMHARDT NETO, R. Raios X. In: **TÉCNICAS de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2007. p. 41-60.

BASCH, A.; LEWIN, M. The influence of fine structure on the pyrolysis of cellulose I: Vacuum pyrolysis., **Journal of Polymer Science and Polymer Chemistry**, v.11, p. 3071-3093, 1973.

BAXTER, L. L. et al. The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences. **Fuel Processing Technology**, v. 54, n. 1-3, p. 47-78, 1998.

BECK, S.; BOUCHARD, J.; BERRY, R. Controlling the reflection wavelength of iridescent solid films of nanocrystalline cellulose. **Biomacromolecules**, v. 12, p. 167–172, 2011.

BROIDO, A.; JAVIER-SON, A.C.; BARRALL, E.D. Molecular weight decrease in the early pyrolysis of crystalline and amorphous cellulose. **Journal of Applied Polymer Science**, v.17, p.3627-3635, 1973.

BROWNING, B. L. **Methods of Wood Chemistry**. New York: Interscience Publishers, 1967. v. 2, p. 385-823.

CANDANEDO, B. S.; ROMAN, M.; GRAY, D. G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 1048-1054, 2005.

CAO, X., DING, B., YU, J., AL-DEYAB, S. S., Cellulose nanowhiskers extracted from TEMPO-oxidized jute fibers, **Carbohydrate Polymers**, 2010.

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, p. 417, 2011.

CHATTERJEE, P.K.; CONRAD, C.M. Kinetics of the pyrolysis of cotton cellulose. **Textile Research** , v.36, p.487-494, 1966.

DUFRESNE, A. **Polysaccharide nano crystal reinforced nanocomposites**. Canadian Journal of Chemistry, v. 86, p. 484–494, 2008.

ELAZZOUI-HAFRAOUI, S., Y., NISHIYAMA, Y., PUTAUX, J. L., HEUX, L., DUBREUIL, F. and ROCHAS, C. The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 1, p. 57-65, 2007.

FLEMMING, H. C. Role and levels of real time monitoring for successful anti-fouling strategies. **Water Science Technology**, v.47, n. 5, p. 1-8, 2003.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Gruyter, 1989. 613 p.

GALLIGAN, W. L.; STERN, H.; HOHENSCHU, P. Manganese distribution in wood by neutron activation analysis. **Forest Products Journal**, v. 15, n. 5, p. 185-189, 1965.

GOTHSCH, T., FINKE, J. H., BEINERT, S., LECHE, C., SCHUR, J., BUTTGENBACH, S., MULLER-GOYMANN, C., KWADE, A. Effect microchannel geometry on high-pressure dispersion and emulsification. **Chemical Engineering Technology**, v. 34, p.335-343, 2010.

HABIBI, Y., FOULON, L., AGUIÉ-BÉGHIN, V., MOLINARI, M., DOUILLARD, R. Langmuir–Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.316, p. 388-397, 2007.

HABIBI, Y.; DUFRESNE, A. (2008): Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nanocrystals. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 7, p. 1974-1980, 2008.

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

KIM, U.J.; EOM, S.H.; WADA, M. Thermal decomposition of native cellulose: Influence on crystallite size. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 778-781, 2010.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. **Angewandte Chemi International Edition**, v. 50, p. 5438–5466, 2011.

LIAO, Y. F. Mechanism study of cellulose pyrolysis. Tese de Pós Doutorado, ZheJiang University, HangZhou, China.

LIU, Y.; WANG, H.; YU, G.; YU, Q.; LI, B.; MU, X. A novel approach for the preparation of nanocrystalline cellulose by using phosphotungstic acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, p. 415–422, 2014.

LIMA, M. M. D.; BORSALI, R. D. Rodlike cellulose microcrystals: Structure, properties, and applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, p. 771–787, 2004.

LU, Q.; TANG, L.; WANG, S.; HUANG, B.; CHEN, Y.; CHEN, X. An investigation on the characteristics of cellulose nanocrystals from Pennisetum sínese. **Biomass and Bioenergy**, v. 70, p. 267-272, 2014.

LU, P.; HSIEH, Y. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network. **Carbohydr. Polym**, v. 82, p. 329–336, 2010.

MA, H.; ZHOU, B.; LI, H.; LI, Y.; OU, S. Green composite films composed of nanocrystalline cellulose and a cellulose matrix regenerated from functionalized ionic liquid solution. **Carbohydrate Polymer**, v. 84, p. 383–389, 2011.

MALLI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Effects of yam starch films on storability and quality of fresh strawberries. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 24, p. 7055-7011, 2003.

MAJOR, W.D. The degradation of cellulose in oxygen and nitrogen at high temperatures, **TAPPI**, v.41, p.530-537,1958.

MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A., CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibres. **Cellulose**, v. 15, p. 149–159, 2008.

NETO, W. P. F.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 480–488, 2013.

ORIGINLAB CORPORATION. **ORIGIN version 8.0**. Northampton: OriginLab Corporation, 2007.

PÄÄKKÖ, M.; ANKERFORS, M.; KOSONEN, H.; NYKANEN, A.; AHOLA, S.; OSTERBERG, M.; RUOKOLAINEN, J.; LAINE, J.; LARSSON, P. T.; IKKALA, O.; LINDSTROM, 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.

PODSIADLO, P.; CHOI, S.Y.; SHIM, B.; LEE, J.; CUDDIHY, M.; KOTOV, N.A. Molecularly engineered nanocomposites: layer-by-layer assembly of cellulose nanocrystals. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 6, 2914-2918, 2005.

ROMAN, M., WINTER, W.T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. **Biomacromolecules** v. 5, p. 1671–1677, 2004.

REDDY, K.O.; GUDURI, B.R.; RAJULU, A.V. Structural characterization and tensile properties of borassus fruit fibers. **J Appl Polym Sci**, v. 114, n. 1, p. 603-611, 2009.

SALAJKOVÁ, M. **Nanocelluloses-surface modification and use in functional materials**. Licentiate Thesis (Wallenberg Wood Science Center) – Department of Fibre and Polymer Technology, Royal institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2012.

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 Res**, v.29, p. 786-794, 1959.

SYVERUD, K.; CARRASCO, G.C.; TOLEDO, J.; TOLEDO, P.G. A comparative study of Eucalyptus and Pinus radiata pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, v. 84 p. 1033–1038, 2011

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulose whiskers versus microfibrils: Influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 10, p. 425–432, 2009.

SIXTA, H. **Handbook of Pulp**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, v. 1, 608 p., 2006.

SJOSTROM, E. **Wood Chemistry, Fundamentals and Applications**. Second edition. Academic Press, San Diego, 1993.

SJOHOLM, E.; GUSTAFSSON, K.; BERTHOLD, F.; COLMSJO, A. Influence of the carbohydrate composition on the molecular weight distribution of kraft pulps. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, p. 1–7, 2000.

TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Standard Methods**, Atlanta: TAPPI 2002.

TEIXEIRA, E. M.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C.; CORRÊA, A. C.; PALADIN, P. D. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, vol. 20, nº 4, p. 264-268, 2010.

TONOLI, G.H.D.; TEIXEIRA, E.M.; CORRÊA, A.C.; MARCONCINI, J.M.; CAIXETA, L.A.; PEREIRA-DA-SILVA, M.A.; MATTOSO, L.H.C. Cellulose micro/nanofibras from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 80– 88, 2012.

WALLIS, A. F. A.; WEARNE, R. H.; WRIGHT, P. J. Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps. **Tappi Journal**, v. 49, n. 4, p. 258-262, 1996.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781-1788, 2007.

CAPÍTULO 3

PROPRIEDADES DO PAPEL NANOESTRUTURADO DE FIBRA CURTA BRANQUEADA

RESUMO

Papéis nanoestruturados são um produto muito atraente quanto às suas aplicações tecnológicas. A rede de nanofibras que compõem os papéis nanoestruturados permite o controle de propriedades físicas como a porosidade e as propriedades de resistência mecânica, por exemplo, o módulo de elasticidade. O objetivo deste estudo foi avaliar o potencial de incorporação de CNF freeze-dried na produção de papel nanoestruturado como um aditivo industrial. Para isso, dosagens de 6 e 12% de CNF foram adicionadas em polpa de celulose branqueada kraft de fibra curta não refinada e refinada a 2.000, 3.000 e 5.000 rpm em moinho PFI e, em seguida, as propriedades físicas, mecânicas, ópticas e morfológicas dos papéis produzidos foram determinadas. As microscopias eletrônicas de varredura e de força atômica foram realizadas para o estudo da nanoestrutura da CNF e do papel produzido. As imagens de MEV dos papéis produzidos mostraram uma estrutura mais fechada para os papéis contendo CNF como aditivo. Para as polpas não refinadas, a adição de CNF na formação dos papéis nanoestruturados permitiu maiores valores de resistência à drenabilidade, à passagem de ar (RPA), à tração e ao arrebatamento e maior módulo de elasticidade (MOE). Como exemplo podem ser citados os aumentos de até 27 % para MOE, 80 % para índice de arrebatamento e 232 % RPA em papéis contendo 12 % de CNF. À medida que a polpa foi refinada e a CNF foi adicionada durante a formação, houve a mesma tendência de crescimento dessas propriedades. No entanto, devido às alterações provocadas pelo refino, esse aumento foi prejudicado para algumas propriedades mecânicas. Os valores de MOE para os níveis de refino de 2.000, 3.000 e 5.000 aumentaram em 21, 15 e 7 % quando 12 % de CNF foi adicionada. Já o índice de arrebatamento cresceu 28, 21 e 18 % nas mesmas condições. Vislumbrar menores gastos energéticos com operações de refinação na fabricação de papel torna-se uma realidade para seus fabricantes. Além disso, a possibilidade de controlar importantes propriedades físicas e mecânicas com a nanoestruturação dos papéis torna-se uma ferramenta tecnológica de valor diferenciado.

Palavras-chave: Nanocelulose, celulose nanofibrilada, CNF, papel nanoestruturado.

PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED PAPER BLEACHED SHORT FIBER

ABSTRACT

Nanostructured papers are a very attractive product for technological applications. The nanofiber network that comprise nanostructured roles permits control of physical properties such as porosity and mechanical strength properties such as modulus of elasticity. Thus, the aim of this study was to evaluate the potential of incorporating freeze-dried CNF in nanostructured paper production as an industrial additive. 6 and 12% NFC were added inunrefined and refined hardwood kraft pulp at 2000, 3000 and 5000 rpm PFI mill, and the physical, mechanical, optical and morphological properties of the paper produced was determined. Scanning electron microscopy and atomic force were performed to study the nanostructure of the NFC and the paper produced. The SEM images of the resulting paper showed a more closed structure for paper containing NFC as an additive. For the pulps, unrefined adding NFC in the formation of nanostructured roles allowed the drainability greater resistance values, the passage of air (RPA), traction, to burst and higher modulus of elasticity (MOE). The increments increased to 27% for MOE, 80% to burst index and 232% RPA on paper containing 12% of NFC. The extent to which the pulp was refined and NFC added during the formation hears the same growth trend of these properties however due to changes caused by refining this increase was hampered to some mechanical properties. The MOE values for refining levels 2000, 3000 and 5000 showed 21, 15 and 7% while 12% NFC was added. Have burst index increased by 28, 21 and 18% under the same conditions. Thus, glimpse lower energy costs with refining operations in paper-making becomes a reality for their manufacturers. Besides the possibility to control important physical and mechanical properties with the nanostructuring of papers becomes a technological tool differentiated value.

Keywords: nanocellulose, nanofibrillated cellulose, NFC, nanostructured paper

1. INTRODUÇÃO

As nanoceluloses são derivadas do polímero de celulose e possuem características vantajosas, como biocompatibilidade, transparência e alta reatividade, devido à presença dos grupos hidroxílicos (ZIMMERMANN et al., 2010). Uma alternativa adequada para sua utilização é a aplicação na forma de suspensão no processo de formação de papel, produzindo-se assim papéis nanoestruturados. A capacidade de as nanoceluloses formar películas transparentes fortes e densas além de aerogéis porosos (KHALIL et al., 2014) está atualmente atraindo a atenção de diversos setores.

A celulose nanofibrilada (CNF) é um tipo de nanocelulose que pode ser obtida por diferentes tratamentos, no entanto o principal dentre eles é o mecânico. Segundo Fujisawa et al. (2010), até o momento as nanoceluloses podem ser divididas em três grandes grupos. A CNF representa um deles e pode ser preparada utilizando a combinação da oxidação química por meio do radical 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxy (TEMPO), seguida da desintegração mecânica em água, ou somente pelo método de desintegração mecânica.

Durante o processo de desfibrilação mecânica para obtenção de CNF ocorrem a diminuição significativa no tamanho das fibras e o conseqüente aumento de sua área específica, devido à constante exposição das microfibrilas de celulose componentes da parede celular. Uma área específica maior permite o maior número de ligações entre as nanofibrilas e menor espaço vazio ou menor tamanho dos poros entre elas, resultando em maior densidade e maior transparência (JONOOBI et al., 2009; VIANA, 2013). Por causa dessas características a CNF apresenta potencial para ser utilizada na produção de papéis nanoestruturados.

O uso de CNF na produção de papéis nanoestruturados é atrativo, pois permite adequar a porosidade e a resistência desses papéis (KHALIL et al., 2014). Papéis nanoestruturados de celulose podem ser definidos como uma rede construída por nanofibrilas com elevada relação de aspecto (maior que 100) que se entrelaçam de forma aleatória na superfície das fibras (HENRIKSSON et al., 2008). Esses papéis apresentam maior transparência, resistência mecânica e expansão térmica (WANG et al., 2013). Henriksson et al. (2008) afirmam que as características de resistência mecânica mais elevada exibidas pelos papéis nanoestruturados estão relacionadas com a maior força de adesão interfibrilas. Gonzalez et al. (2012) concluíram que a intensidade de refino pode ser diminuída, sem redução nas propriedades mecânicas, com o acréscimo de um aditivo como a CNF na nanoestruturação do papel.

A CNF aproxima as fibras no processo de formação do papel, devido ao aumento da frequência de ligações de hidrogênio, mas também devido ao maior enfiletramento causado pela sua forma alongada e flexível, portanto espera-se o aumento das propriedades físicas e mecânicas do papel produzido. O objetivo deste estudo foi avaliar o potencial da incorporação de celulose nanofibrilada freeze-dried, como um aditivo industrial, na produção de papel nanoestruturado.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Polpa celulósica de fibra curta branqueada industrial foi utilizada para produção dos papéis contendo CNF como aditivo no preparo de massa.

A celulose nanofibrilada freeze-dried (Figura 1), originária de um mix de softwoods, foi fornecida pelo United States Department of Agriculture (USDA) - Forest Products Laboratory - dos Estados Unidos.

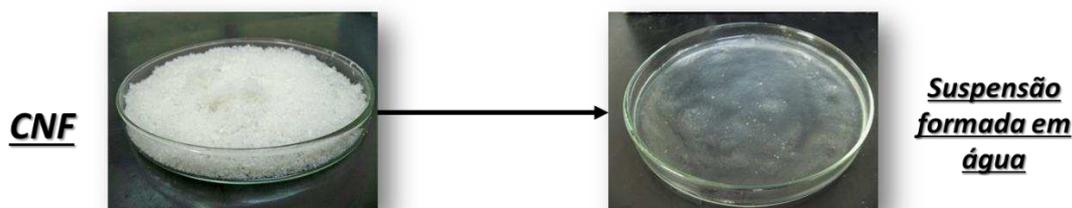


Figura 1 – Aspecto da CNF freeze-dried e em suspensão

2.2 Plano de trabalho

Inicialmente a CNF freeze-dried foi dispersa em água, para que sua distribuição no preparo de massa fosse homogênea. Para isso, ela foi hidratada e homogeneizada por 1 minuto, em um misturador de bancada com lâminas cegas, de modo a produzir uma suspensão. O fluxograma a seguir ilustra a ordem das operações e a proporção da suspensão de nanofibras que foi adicionada na produção de papel refinado e não refinado. Neste estudo foram utilizados três níveis de refino diferentes para a polpa celulósica, com base no número de revoluções: 2.000, 3.000 e 5.000 rpm. A adição de CNF foi realizada nos níveis de 6 e 12% em relação à massa de polpa no preparo de massa (Figura 2). Foi também realizado experimento de referência sem a adição de CNF (0%).

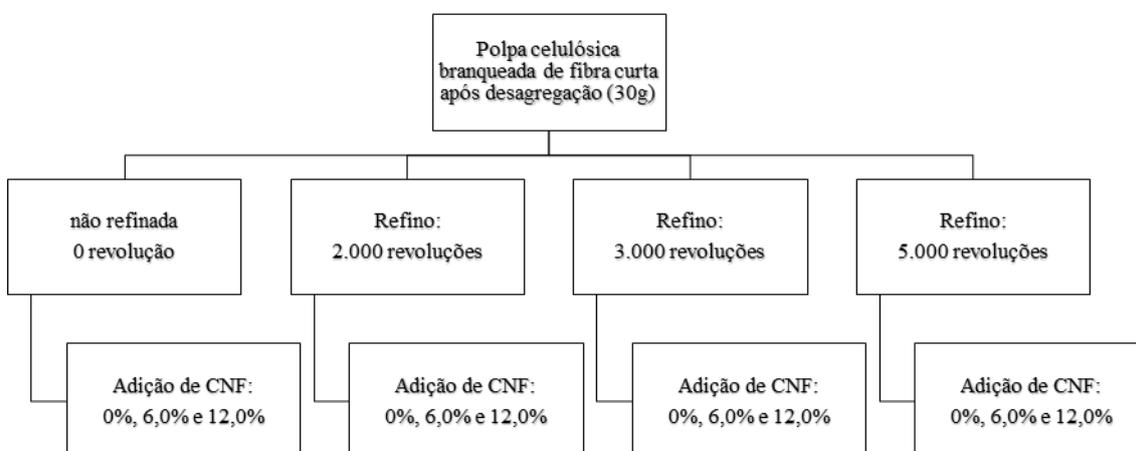


Figura 2 - Fluxograma da adição de CNF na produção de papel.

A suspensão de CNF foi adicionada no preparo de massa após o procedimento de refino. A suspensão contendo as CNF foi dispersa na massa de fibras do preparo de massa durante um tempo de reação estabelecido de 10 minutos. Para dispersão da CNF na massa de fibras após a operação de refino, utilizou-se um misturador de bancada em uma intensidade de agitação média.

A confecção das folhas laboratoriais foi feita em uma formadora de folhas, obedecendo à metodologia estabelecida pela TAPPI 205 om-81. As folhas formadas na gramatura de 60 g/m² foram acondicionadas em ambiente com umidade relativa do ar de 50 ± 2% e temperatura de 23 ± 1°C, estabelecidos pela norma.

2.3 Caracterizações da CNF

2.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A observação da CNF foi por meio de microscópio eletrônico de transmissão modelo Zeiss EM 109 a 80 kV, no Núcleo de Microscopia e Microanálise (NMM) da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

Em grids de cobre de 300 mesh, recobertos com Formvar (0,5 % em clorofórmio), foi depositada uma gota da suspensão contendo CNF. Solução de acetato de uranila 2% foi gotejada, para contraste, sobre o material para permitir a observação da estrutura.

2.3.2 Microscopia de força atômica (MFA)

As medições em microscópio de força atômica das amostras de nanoceluloses estudadas foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa-MG, Brasil. A topografia da celulose nanofibrilada foi estudada usando microscopia de força atômica (AFM, NT-MDT, Rússia). As imagens de AFM foram adquiridas em um modo contato intermitente em áreas aleatórias de 5 × 5 μm². As amostras foram analisadas à temperatura ambiente (25 °C).

2.3.3 Potencial zeta

O potencial zeta da CNF aplicada foi determinado pela técnica de espalhamento de luz dinâmico (Dynamic Light Scattering – DSL) utilizando o equipamento Zetasizer, Nano Series da Malvern Instruments. Foram retiradas alíquotas de 3 mL de cada amostra de suspensão de CNF, acondicionadas em cubeta de vidro, a 20 °C, realizando-se diluição das amostras mais concentradas para leitura no equipamento.

2.4 Análises no papel

2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras de papel secas foram montadas diretamente em stubs e metalizadas em equipamento de metalização modelo FDU-010, Balzers, Alemanha, acoplado a um conjunto de pulverização catódico modelo SCA-010. O material foi observado em um microscópio eletrônico modelo LEO 1430 VP (Zeiss, Alemanha), do NMM-UFV.

2.4.2 Testes físicos, mecânicos e ópticos

Após a confecção e a climatização das folhas de papel produzidas com adição de CNF, as propriedades ópticas, físicas e mecânicas foram determinadas de acordo com os procedimentos analíticos descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Procedimentos analíticos para caracterização das folhas produzidas

Parâmetros	Procedimentos
Refino em moinho PFI	T248 sp-08
Formação de folhas para testes físicos	T205 sp-06
Resistência à drenabilidade - °SR	T227 om-09
Espessura	T551 om-06
Gramatura	T410 om-08
Peso específico aparente	TAPPI 220 sp-01
Volume específico aparente	T220 sp-06
Alvura	T452 om-08
Opacidade	T1214 sp-07
Resistência à passagem de ar	T536 om-07
Resistência ao arrebentamento	T403 om-02
Resistência ao rasgo	T414 om-04
Índice de tração, módulo de elasticidade específico, alongamento e energia de deformação	T494 om-06

2.5 Análises estatísticas

As análises estatísticas dos resultados dos testes físicos, mecânicos e ópticos dos papéis produzidos utilizando diferentes níveis de adição de CNF foram realizadas utilizando o software RStudio versão 3.1.2.

Para avaliação do efeito da adição de celulose nanofibrilada, os resultados obtidos para cada propriedade do papel foram avaliados dentro do mesmo grau de refino empregado de acordo com o esquema de delineamento inteiramente casualizado (DIC). As médias foram comparadas dentro de cada grupo de refino, a fim de observar o efeito da adição de CNF. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e quando a existência de diferença significativa entre os tratamentos para o mesmo grau de refino foi constatada, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey, adotando-se o nível de significância igual a 5 %.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterizações da CNF

A estrutura da celulose nanofibrilada pode ser comparada à estrutura de pequenos tubos cilíndricos, como pode ser observado nas imagens de microscopia na Figura 3. Esse tipo de nanocelulose apresenta comprimento alongado e diâmetro na escala de nanômetros. Esse aspecto da celulose nanofibrilada quanto à sua semelhança com os nanotubos de carbono cilíndricos pode ser visualizado claramente na Figura 3.

A imagem em microscópio de força atômica em 3B permite observar como essas nanoestruturas apresentam-se sobre uma superfície em forma de uma grande teia.

De acordo com Zimmermann et al. (2010), há inúmeros grupamentos hidroxílicos expostos ao longo de toda a cadeia da celulose nanofibrilada, portanto inúmeras ligações de hidrogênio e aproximações físicas podem ser realizadas de modo a conferir o aspecto de teia observado nas imagens.

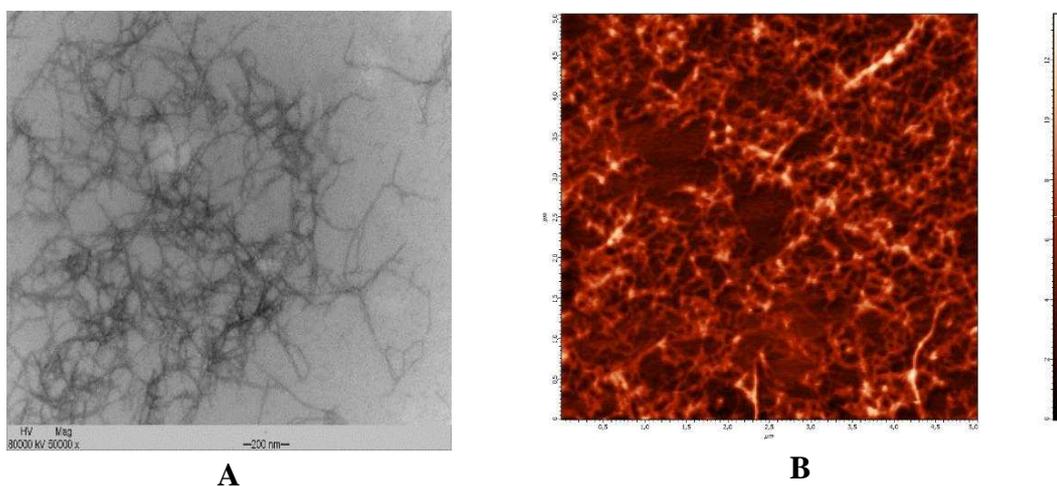


Figura 3 – A) Micrografia eletrônica de transmissão aumento de 50.000x e B) micrografia de força atômica varredura de 5x5 μm^2 .

A análise de mensuração das dimensões da celulose nanofibrilada apresentada nessas micrografias revelou que a CNF possui diâmetro médio normalmente distribuído de 4,7 nm (Figura 4) e comprimento de vários micrômetros. Kumar et al. (2014), ao isolarem nanofibrilas de celulose de bagaço de cana, madeira de folhosas e coníferas, encontraram diâmetros de 12 a 75 nm, 16 a 80 nm e 21 a 97 nm, respectivamente. Essa grande diferença é devido principalmente aos processos de isolamento utilizados e à natureza das fibras vegetais empregadas.

Segundo Pääkkö et al. (2007), o comprimento das cadeias de celulose nanofibrilada é vários micrômetros maior que o dos nanocristais de celulose, potencializando grandes zonas de redes de fibrilação que garantem inúmeras ligações de hidrogênio a essas nanofibras, como mencionado anteriormente. Assim, de acordo com Dufresne et al. (1997), a adição desses nanomateriais permite a formação de nanorredes como fator de grande importância para a alta eficiência de reforço.

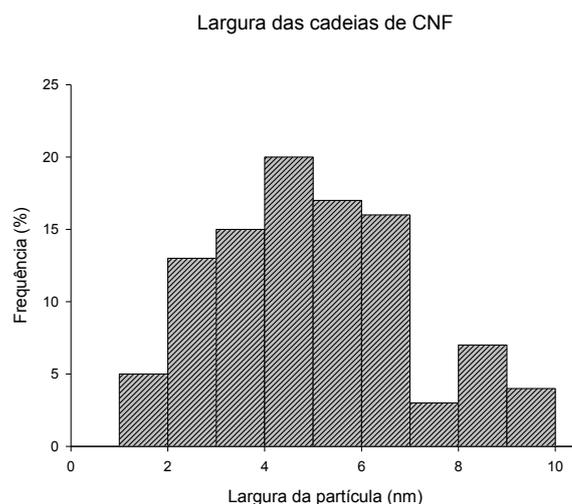


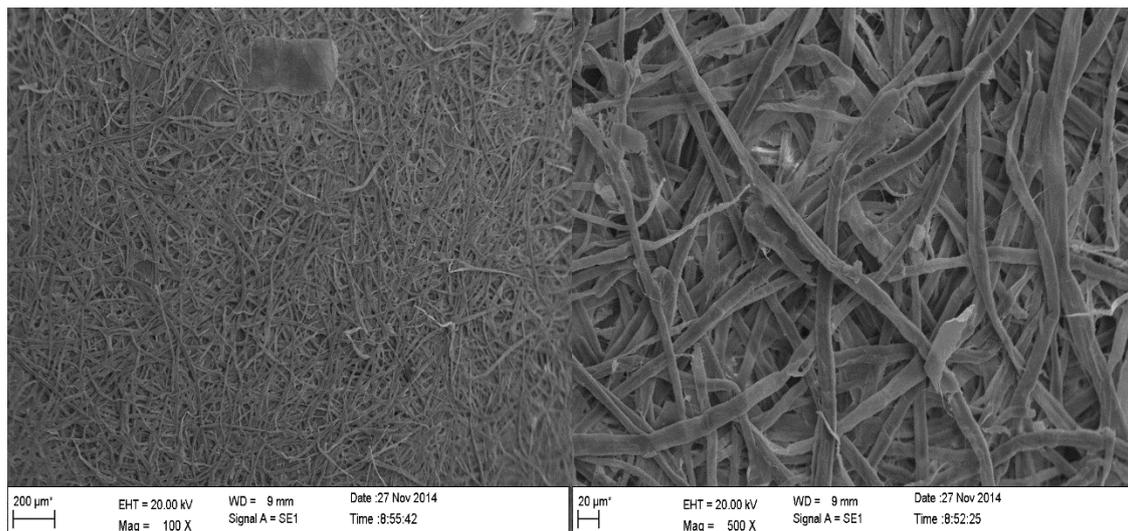
Figura 4 - Distribuição da largura encontrada para a CNF.

As características morfológicas dessas nanoceluloses são de grande importância para entender seu comportamento, quando aplicadas em diferentes matrizes. Entretanto, torna-se necessário estimar as cargas superficiais, uma vez que estas podem ser a causa de fenômenos físico-químicos como a agregação ou dispersão. A repulsão entre as partículas em uma suspensão permite a sua dispersão no meio em que estão solubilizadas (TEIXEIRA et al., 2010). A CNF utilizada neste estudo apresenta uma carga residual superficial de caráter aniônico medido pelo seu potencial zeta de -26,86 mV.

3.2 Microscopia eletrônica de varredura do papel nanoestruturado

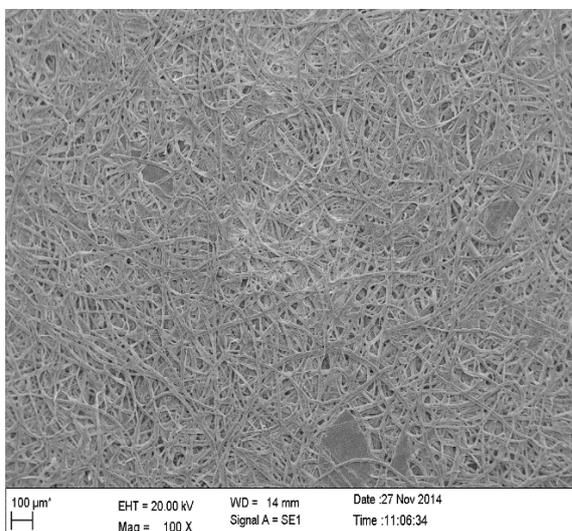
As imagens obtidas por meio de um microscópio eletrônico de varredura (Figura 5) mostram como a CNF proporciona a promoção do fenômeno físico de aproximação das fibras devido aos diversos sítios reativos hidroxílicos presentes na superfície dessas nanofibras, como descrevem Zimmermann et al. (2010). Os sítios reativos expostos na superfície da celulose nanofibrilada realizam ligações de hidrogênio com as fibras no sistema aquoso em que se encontram. Por causa da escala nanométrica em que a CNF se encaixa, a frequência e o número dessas ligações são potencializados pela maior superfície de contato das nanofibras com as fibras na produção do papel.

A Figura 5 ilustra o efeito dos diferentes níveis de adição de CNF na estruturação física do papel. À medida que a quantidade de celulose nanofibrilada é adicionada à massa de fibras no preparo de massa, verifica-se a diminuição das regiões em que não há porosidade. Portanto, a estrutura do papel apresenta-se mais fechada devido às interações intermoleculares entre a CNF e as fibras. Da mesma forma como ocorreu significativa diminuição da porosidade para o papel nanoestruturado neste estudo, Kumar et al. (2014) reportam que o aumento da densidade aparente com a diminuição da porosidade das folhas indica que o papel produzido utilizando nanofibras torna-se mais resistente à passagem de ar. Esse fato ocorre principalmente por causa da efetivação de um maior número de ligações de hidrogênio, pois há maior superfície específica e presença de grupamentos ligantes (ZIMMERMANN et al., 2010).

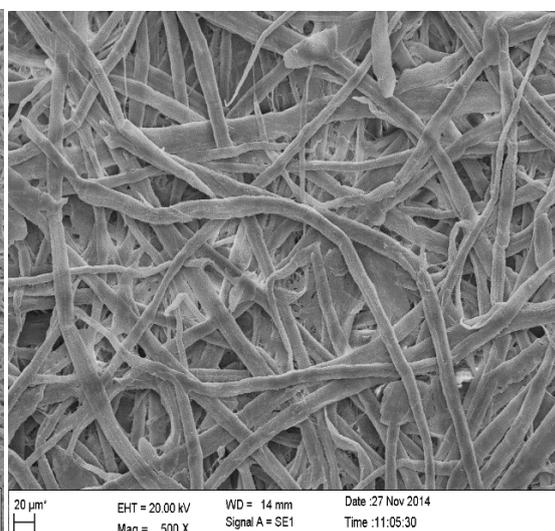


0% de CNF (aumento de 100X)

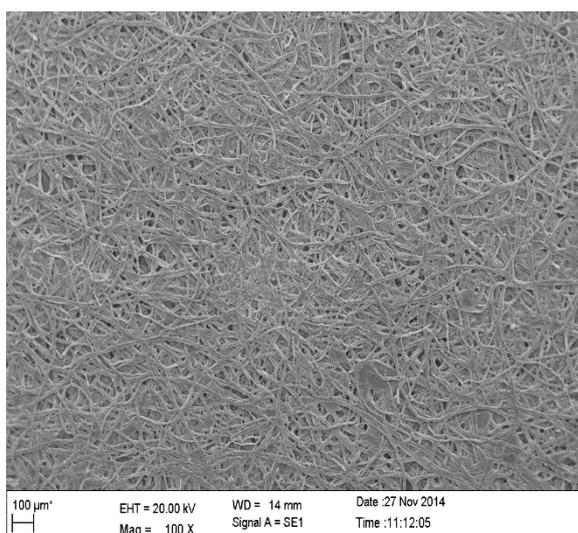
0% de CNF (aumento de 500X)



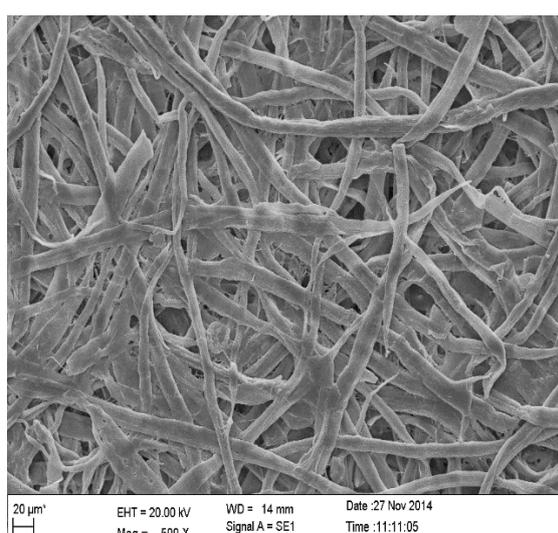
6% de CNF (aumento de 100X)



6% de CNF (aumento de 500X)



12% de CNF (aumento de 100X)



12% de CNF (aumento de 500X)

Figura 5 – Imagens de microscopia de varredura do papel não refinado produzido com diferentes proporções de CNF (0, 6 e 12%).

Para o tratamento em que foi adicionada 12 % de CNF, observou-se na micrografia que a estrutura do papel está mais fechada do que no tratamento em que havia ausência de nanofibras. O mesmo ocorre para o tratamento em que 6% de CNF foi adicionada. Sehaqui et al. (2011) afirmam que a superfície do papel nanoestruturado contendo CNF possui um acabamento mais suave, mais adequado tecnicamente para impressões. Além disso, reportam que a CNF reveste a microporosidade formada pela interação da rede de fibras, sendo também adsorvida pela superfície da fibra celulósica. A criação dessa rede de ligações com as fibras produz um efeito similar ao do refino, como demonstrado por González et al. (2012).

Assim, à medida em que celulose nanofibrilada é adicionada durante o preparo de massa na produção do papel, o contato entre as superfícies ligantes de ambas, fibras e CNF, é potencializado e inicia o fenômeno de aproximação física entre os constituintes do papel, garantindo, assim, maior enfiletramento e constituição da rede de fibras.

3.3 Propriedades de resistência físicas e mecânicas

Os gráficos a seguir descrevem o efeito da adição de CNF nas proporções estudadas (0; 6; e 12%), em relação às propriedades físicas e mecânicas do papel branqueado produzido. Essas propriedades são parâmetros de controle e avaliação da qualidade do papel para diferentes aplicações finais desse material composto.

A adição de um novo componente com uma grande área superficial, devido ao seu grau de desfibrilação, permite que durante a reação de incorporação da CNF ocorra grande número de ligações entre as fibras e a CNF. Essas ligações do tipo interações intermoleculares formadas influenciam muito as propriedades físicas de resistência à drenabilidade, resistência à passagem de ar, peso específico aparente e volume específico aparente.

O grau Schopper Riegler (SR°) apresentou crescimento devido à adição de CNF à massa de polpa celulósica em todos os pontos de refino efetuados (Figura 6A). No grupo em que houve ausência de refino com a adição de 12 % de CNF, o SR° apresentou ganho de 48 % em relação à adição de 0 %. Nos grupos com refino de 2.000, 3.000 e 5.000 rpm, a adição de 12 % de CNF aumentou 78, 89 e 34 % o SR° em relação ao ponto de 0 %, respectivamente. Kumar et al. (2014) constataram decréscimo do Freeness quando utilizaram nanofibras de diferentes fontes com o aumento do grau de fibrilação, devido à água embebida na cavidade celular e também à própria fibrilação interna, o que está consistente com o comportamento do SR° neste estudo. González et al. (2012) também confirmam a tendência de aumento da resistência à drenabilidade com o aumento da CNF adicionada na polpa, principalmente por causa da elevada área superficial desse material.

Neste estudo, para refinar a polpa e atingir 35 °SR foram despendidos 38 Wh de energia, sem a adição de CNF. Adicionando CNF a 6 e 12 %, o consumo de energia para atingir 35 °SR diminuiu para 22 e 5 Wh, respectivamente, devido ao efeito provocado pela adição de CNF. Dessa forma, verifica-se uma economia de cerca de 40 % de energia ao adicionar 6 % de CNF e de 85 % ao adicionar 12 % de CNF à polpa, o que reflete as vantagens de utilizar CNF como aditivo industrial.

A adição de 6 e 12 % de CNF aumentou a resistência à passagem de ar em mais de 71 e 200%, respectivamente, em todos os níveis de refino (Figura 6B). As médias apresentaram diferenças estatísticas em todos os grupos de refino entre os níveis de adição, como mostra os dados apresentados. Fator de grande relevância em função da utilização do papel produzido, a resistência à passagem de ar é uma importante propriedade mensurada, por exemplo, no caso de embalagens e sacarias. O preenchimento dos espaços vazios ao adicionar CNF na formação do papel ocasiona esse aumento devido à criação de redes ou superfícies de ligação (GONZÁLEZ et al., 2012).

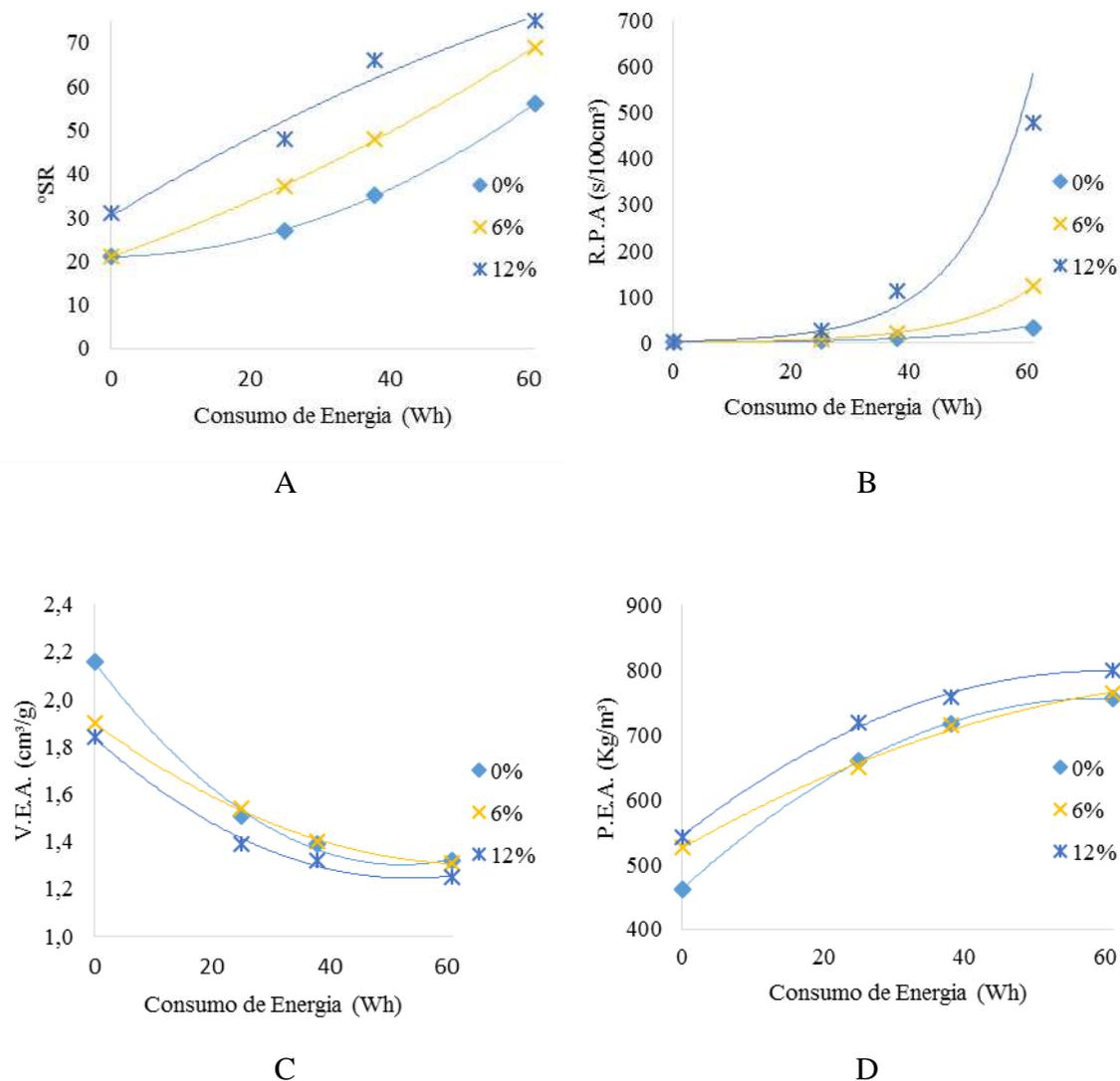


Figura 6 – Valores médios: A) grau Schopper Riegler (° SR), B) resistência à passagem de ar (R.P.A.), C) volume específico aparente (V.E.A.) e D) peso específico aparente (P.E.A) devido à adição de CNF.

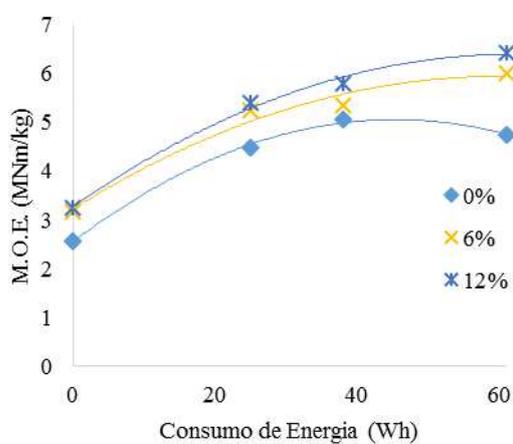
O peso específico aparente e o volume específico aparente, que são propriedades que dependem da gramatura das folhas, são inversamente proporcionais (Figura 6C e

6D, respectivamente). O peso específico aumentou em todos os grupos de refino, mas foi estatisticamente diferente entre os níveis de CNF utilizados. O volume específico em caminho inverso apresentou queda em todos os grupos de refino, mas também apresentou diferença estatística entre os níveis de adição de CNF. Neste estudo, a adição de 12 % de celulose nanofibrilada foi a que provocou maior ganho e redução nas propriedades de peso e no volume específico aparente, respectivamente.

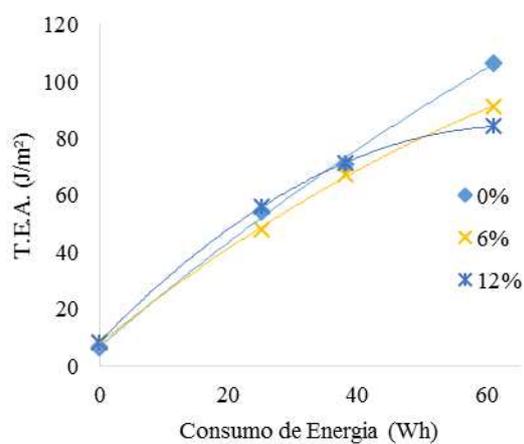
O valor médio do peso específico aparente do papel apresentou crescimento de 18 % ao adicionar 12 % de CNF no grupo em que a polpa não foi refinada. Ainda referindo-se a esse mesmo grupo e teor de celulose nanofibrilada adicionada, o volume específico aparente apresentou queda de 15 %. Sehaqui et al. (2011) também constataram que ao adicionar CNF a densidade variou de 937 a 970 kg/m³ em relação ao papel com 0 % de CNF (830 kg/m³), o que é consistente com os dados reportados neste estudo. Esse fato ocorre uma vez que a CNF induz à formação de redes compactas juntamente com as fibras.

Portanto, é possível confirmar que durante a formação do papel ocorrem modificações da estrutura de enfiamento das fibras devido à maior frequência e ao número de ligações intermoleculares entre os sítios ativos presentes na CNF.

Conhecidas por apresentarem elevada rigidez e, conseqüentemente, elevado módulo de elasticidade, as nanoceluloses atuam no papel também como agente de reforço.



A



B

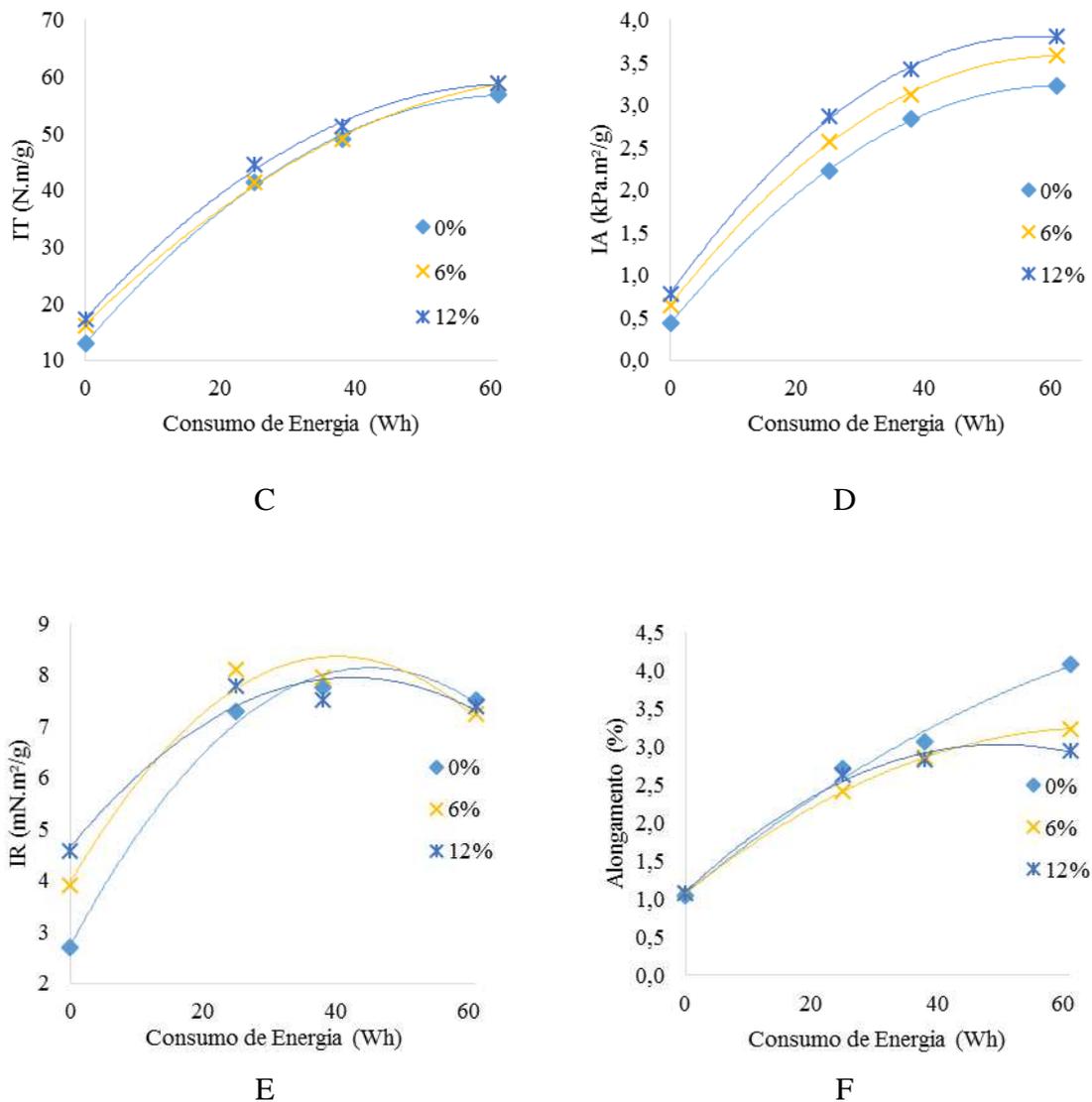


Figura 7 – Valores médios: A) módulo de elasticidade (MOE), B) energia de deformação (T.E.A.), C) índice de tração (IT), D) índice de arrebentamento (IA), E) índice de rasgo (IR) e F) alongamento devido à adição de CNF.

Zimmermann et al. (2010) afirmam que todos os materiais fibrilados de laboratório mostraram módulo de elasticidade (MOE) e tração em nível elevado, se comparados com os produtos comerciais fibrosos. Ao incorporar nanomateriais com essas características na produção de papel, a alteração nos valores médios das propriedades avaliadas pode ser explicada.

Os valores médios das propriedades do papel de MOE (Figura 7A) e o índice de tração (IT) (Figura 7C) para os níveis de adição com ausência de refino apresentaram ganhos de 27 e 33 % com a adição de 12 % de celulose nanofibrilada, quando comparado a 0 % de adição. Potulski et al. (2014) adicionaram celulose microfibrilada e também obtiveram ganhos na propriedade de resistência à tração, devido à alta capacidade de formação de ligações dessas nanofibras, que produzem um papel mais resistente e homogêneo. Os ganhos devido ao crescimento dos valores médios de

ambas as propriedades ocorrem também nos outros grupos de refino estudados, com diferenças estatísticas entre os níveis de adição.

O MOE é uma propriedade que está relacionada diretamente com a rigidez apresentada pelo material. Logo, constata-se que à medida que houve adição de celulose nanofibrilada seu valor foi aumentado, obtendo-se, assim, um papel final mais rígido. Além disso, os valores médios para o IT têm aumento diretamente proporcional a esse crescimento. Assim, com a garantia de maiores valores de MOE e IT, um papel mais rígido e resistente foi produzido.

Os valores médios para a propriedade de energia de deformação (Figura 7B) para o grupo em que não houve refino tiveram crescimento máximo de 32 %. No entanto, esses valores foram menores e até mesmo ocorreu decréscimo porcentual para os grupos em que o refino foi realizado a 2.000, 3.000 e 5.000 rpm. Diferenças estatísticas para os valores médios dessa propriedade também foram encontrados, em virtude da adição de CNF.

O índice de arrebentamento (IA) (Figura 7D) apresentou diferença estatística em todos os níveis de refino e também em sua ausência. O índice de arrebentamento nas adições de 12 % de CNF em que não houve refino obteve ganho de 80 %, enquanto para o mesmo porcentual de adição nas diferentes rotações de refino de 2.000, 3.000 e 5.000 rpm foram constatados ganhos de 28; 21; e 18 %, respectivamente. Esse comportamento não ocorreu ao acaso e está diretamente relacionado à influência da resistência à passagem de ar oferecida pelo papel, que após a adição de celulose nanofibrilada apresentou ganho exponencial (Figura 6B). A provável justificativa para que a tendência observada para a resistência ao arrebentamento tenha sido semelhante à observada para a resistência à tração é que as duas propriedades sejam afetadas pelos mesmos fatores, principalmente a capacidade de ligação entre as fibras, o principal entre eles (POLTUSKI et al., 2014).

O aumento encontrado para os índices de tração e arrebentamento pode ser explicado primeiramente pela elevada área de superfície específica da CNF em contato com as fibras. Por causa dessa superfície elevada ocorrem alta frequência de interações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares (KUMAR et al., 2014).

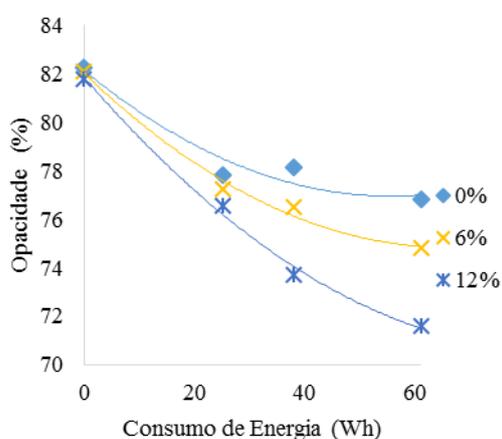
Ao contrário das outras propriedades, o índice de rasgo (IR) não apresentou diferença estatística e tampouco crescimento significativo quando a polpa com CNF foi refinada (Figura 7E). Entretanto, quando a polpa não foi refinada, ao adicionar 6 e 12 % de CNF obteve-se crescimento de 45 e 70 % em relação ao papel com ausência de refino e celulose nanofibrilada. O mesmo comportamento foi observado por Potulski et al. (2014), que com o aumento do grau de refino constataram que o crescimento nos valores de algumas propriedades como IR não foi significativo devido à geração de finos em excesso, pela combinação do refino mais a adição de CNF.

As médias encontradas para a propriedade de alongamento (Figura 7F), apesar de não demonstrarem comportamento de queda inicialmente, decaíram no grupo em que a polpa foi refinada a 5.000 rpm. A queda porcentual chegou a 28 % no ponto em que 12 % de CNF foi adicionada. Este fato pode ser explicado, uma vez que o papel produzido com maior teor de celulose nanofibrilada apresenta maior rigidez, consequentemente a deformação sofrida por ele até sua ruptura será menor. Além disso,

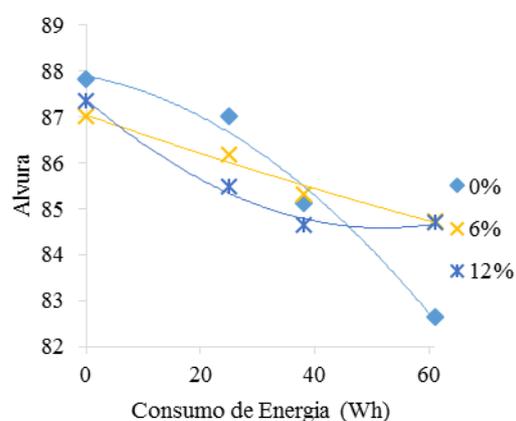
Potulski et al. (2014) reportam que a queda nos valores de algumas propriedades se deve ao fato de a combinação dos tratamentos de refino e incorporação e de adição de nanofibras gerar grande quantidade de finos, não permitindo aumento de maior significância na resistência. Portanto, a combinação desses dois elementos na produção de papéis nanoestruturados deve ser estudada, a fim de encontrar o equilíbrio entre a realização da etapa de refino e a adição de celulose nanofibrilada.

3.4 Propriedades ópticas

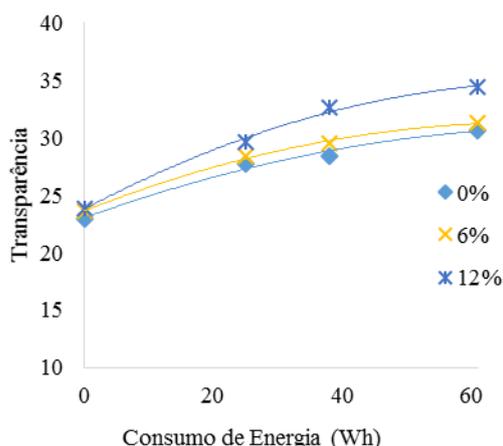
As propriedades ópticas são fortes indicadores de qualidade para polpas branqueadas. O aumento de nanofibras na composição do papel faz com que ocorra redução significativa no coeficiente de dispersão de luz da polpa. A opacidade também apresenta redução em seus valores devido à diminuição do coeficiente de dispersão de luz, com o aumento da transparência. O coeficiente de dispersão de luz depende da estrutura do papel, por isso o comportamento das propriedades ópticas é alterado (KUMAR et al., 2014). Neste estudo, o efeito em conjunto do refino e da adição de CNF provocou diminuição da opacidade e aumento da transparência maior que para os tratamentos que não sofreram refino. Mesmo assim, os tratamentos em que foi adicionada somente CNF com ausência de refino apresentaram diferenças no valor dessas propriedades. González et al. (2012) não encontraram diferença entre os valores de opacidade para o papel com 0; 3; e 6 % de CNF adicionada. Os autores afirmaram que esse valor se manteve constante, uma vez que não ocorreram modificações na estrutura da fibra, como as causadas pelo processo de refino.



A



B



C

Figura 8 – Valores médios: A) opacidade, B) alvura e C) transparência devido à adição de CNF.

A alvura (Figura 8B) não apresentou diferença estatística entre os grupos de refino e adições estudadas neste trabalho, portanto pode-se inferir que ela não é um fator que é afetado pela adição de celulose nanofibrilada durante o preparo de massa para produção de papel.

Os valores médios encontrados para as propriedades de opacidade (Figura 8A) e transparência (Figura 8C) estão inversamente relacionados, uma vez que menores valores de opacidade significam maior transparência do papel. Os valores médios encontrados para opacidade do papel indicaram redução máxima de 7 % nessa propriedade, devido à adição de 12 % de CNF no grupo de refino de 5.000 rpm. Enquanto isso, a transparência apresentou crescimento de 4, 7, 15 e 12 % a 0, 2.000, 3.000 e 5.000 rpm de refino, quando 12% de CNF foi adicionada no preparo de massa. Esse comportamento, como reporta Kumar et al. (2014), ocorre devido à diminuição do espalhamento de luz na superfície do papel, causada pelo aumento da interação entre fibras, devido às ligações potencializadas pela utilização das nanofibras.

4. CONCLUSÃO

- A adição de celulose nanofibrilada à polpa celulósica branqueada tem efeito substancial nas propriedades físicas, mecânicas e ópticas do papel produzido.
- A dosagem de 12 % foi a que produziu melhores resultados, quando os aspectos econômicos foram desconsiderados.
- As características importantes do papel, como peso específico aparente, grau Schopper Riegler, módulo de elasticidade, índice de tração, índice de arrebentamento, índice de rasgo, resistência à passagem de ar e transparência, cresceram com o aumento da dosagem de celulose nanofibrilada.
- O volume específico aparente, a espessura, o alongamento e a opacidade, por outro lado, decresceram com o aumento da dose de CNF.

- A dose de 6 % de CNF aplicada promoveu economia cerca de 40 % de energia, enquanto a dose de 12 % reduziu em 85 % o gasto energético, em relação à testemunha, para produzir polpas a 35 °SR.
- Recomenda-se a aplicação de CNF na produção de embalagens e papéis de imprimir e escrever, devido suas propriedades de resistência físico-mecânicas avaliadas nesse estudo.

REFERÊNCIAS

DUFRESNE, A., CAVAILLE, J. Y.; HELBERT, W. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. **Polymer Composites**, v. 18, p. 198–210, 1997.

FUJISAWA, S.; OKITA, Y.; FUKUZUMI, H.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups **Carbohyd Polym**, 84:579–583, 2011.

GONZÁLEZ, I.; BOUFI, S.; PÈLACH, M. A.; ALCALÀ, M.; VILASECA, F.; MUTJÉ, 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 nanopaper structures of high toughness. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 1579–1585, 2008.

JONOBI, M.; HARUN, J.; SHAKERI, A.; MISRA, M.; OKSMAND, K. Chemical composition, crystallinity, and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*) pulp and nanofibers. **BioResources**, v. 4, n. 2, p. 626-639, 2009.

KUMAR, A.; SINGH, S. P.; SINGH, A. K. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from bleached pulp using a mechanical treatment method. **Tappi Journal**, v. 13, n. 5, p. 25-31, 2014.

PÄÄKKÖ et al., 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.

POTULSKI, D. C.; MUNIZ, G. I. B.; KLOCK, U.; ANDRADE, A. L. The influence of incorporation of microfibrillated cellulose on mechanical strength properties of paper. **Sci. For.**, v. 42, n. 103, p. 345-351, 2014.

SEHAQUI, H.; ALLAIS, M.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. **Composites Science and Technology**, nº 71, p. 382–387, 2011.

TAPPI standard (2002) T403 om-02, Bursting strength of pulp.

TAPPI standard (2004) T414 om-04, Internal tearing resistance of paper (Elmendorftype method).

TAPPI standard (2006) T205 sp-06, Forming handsheets for physical tests of pulp.

TAPPI standard (2006) T220 sp-06, Physical testing of pulp handsheets.

TAPPI standard (2006) T494 om-06, Tensile properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus).

TAPPI standard (2006) T551 om-06, Thickness of paper and paperboard (Soft platen method).

TAPPI standard (2008) T410 om-08, Grammage of paper and paperboard (Weight per unit area).

TAPPI standard (2007) T1214 sp-07, Interrelation of reflectance, R_0 ; Reflectivity, R_∞ ; Opacity, $C_{0.89}$; Scattering, s ; and Absorption, k .

Technical association of the pulp and paper industry. **Tappi standard methods**. Atlanta: TAPPI, 2000.

TEIXEIRA, E. M.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C.; CORRÊA, A. C.; PALADIN, P. D. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, vol. 20, nº 4, p. 264-268, 2010.

VIANA, L. C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da madeira de Pinus sp.** Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2013. 124p.

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.

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, 2010.

CAPÍTULO 4

NANOCOMPÓSITOS ESTRUTURADOS DE CNF UTILIZANDO CNC COMO AGENTE DE REFORÇO MECÂNICO

RESUMO

O desenvolvimento de nanocompósitos que formem filmes a partir de celulose nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC) é uma alternativa sustentável para aplicação em inúmeros materiais industrializados, devido às suas características mecânicas e ópticas diferenciadas. O objetivo deste estudo foi avaliar o potencial da CNF e da CNC na produção de nanocompósitos transparentes de elevada resistência mecânica. Os nanocompósitos CNF-CNC foram produzidos de acordo com a técnica de casting, utilizando CNF como a matriz polimérica de dispersão para diferentes dosagens de CNC como reforço mecânico. A base polimérica utilizada de CNF empregou 10 g/m² dessa nanocelulose em sua forma suspensa, enquanto CNC foi aplicada nas doses de 3; 6; e 12 %, após sua suspensão em água. A adição de nanocristais de celulose permitiu a diminuição da rugosidade da superfície dos nanocompósitos produzidos. A tensão máxima de ruptura aumentou 103 e 287 %, para as aplicações de CNC de 3 e 12 %, respectivamente, enquanto o módulo de elasticidade aumentou 591 % para a dose de 12 % de CNC. A resistência à tração aumentou 61% com a adição de 12 % de CNC. Da mesma forma, as propriedades físicas de peso e volume específico aparente apresentaram ganhos significativos. A incorporação de CNC permitiu redução da opacidade em até 53 %, com consequentes ganhos de transparência dos nanocompósitos. Os nanocompósitos contendo CNC apresentaram maior estabilidade térmica, com menor perda de massa, que a referência contendo apenas CNF. A incorporação de CNC à base polimérica de CNF na formação de nanocompósitos de elevada resistência mecânica e transparência é uma alternativa tecnológica viável.

Palavras-chave: Celulose nanocristalina, celulose nanofibrilada, nanocompósitos, nanofilmes.

NFC NANOCOMPOSITES STRUCTURED USING CNC AS MECHANICAL AGENT FOR REINFORCED STRENGTH PROPERTIES

ABSTRACT

The development of nanocomposites forming films from nanofibrillated cellulose (NFC) and nanocrystalline cellulose (CNC) present as a sustainable alternative for application in many industrial materials, due to their different mechanical and optical characteristics. Thus the aim of this study was to evaluate the potential of NFC and CNC in the production of transparent nanocomposites with high mechanical resistance. The NFC-CNC nanocomposites were produced according to casting technique, using as the polymeric matrix CNF dispersion for different dosages CNC as mechanical reinforcement. The base polymer NFC used 10 g/m² for this nanocelulose that in its suspended form as CNC was applied in doses of 3%, 6% and 12% after suspension in water. The addition of cellulose nanocrystals allowed the reduction of the surface roughness of the resulting nanocomposites. The maximum load increased 103 and 287% for CNC applications 3 and 12% respectively. While the modulus increased 591% to 12% of the dose CNC. The tensile strength increased from 61% with the addition of 12% CNC. Likewise the physical properties of apparent specific volume and weight showed significant gains. Due to CNC incorporation allowed reducing the opacity to 53% with consequent increased in transparency of nanocomposites. Nanocomposites containing CNC showed higher thermal stability with less weight loss compared to references containing only CNF. The CNC incorporated into the NFC polymeric matrix, results in the nanocomposite formation with high strength and transparency, is a viable alternative technology

Keywords: Nanocrystals, nanofibrillated cellulose, nanocomposites, nanofilms.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de biopolímeros tem sido uma alternativa importante em substituição a materiais de origem fóssil, como os plásticos, na produção de nanocompósitos (ESPITIA et al., 2013). Portanto, as fibras vegetais tornaram-se o alvo da indústria de biorrefinaria moderna, uma vez que em sua composição há uma série de componentes químicos estruturais de grande interesse para o emprego na formulação e constituição de diversos novos produtos.

Porém, grande parte dos biopolímeros utilizados na confecção de compósitos e nanocompósitos geralmente possui menor resistência mecânica que os polímeros de origem não naturais (TUNC & DUMAN, 2011). Os recentes avanços ocorridos com o emprego de ferramentas como a nanotecnologia permitem a utilização de biopolímeros, bem como sua produção e dispersão em diversas matrizes, com o objetivo de aumentar as propriedades de resistência mecânica do material. Recentemente muitos pesquisadores passaram a aplicar fibras celulósicas como uma fase do material de enchimento ou de reforço, no lugar de fibras sintéticas (JOSHI et al., 2004), devido às suas características de biodegradabilidade, menor peso, menor custo, maior rigidez e resistência (GEORGE et al., 2001; LI et al., 2007; DUFRESNE, 2010; KHALIL et al., 2014).

As nanoceluloses (CNC e CNF) são nanopartículas que podem ser utilizadas em uma série de aplicações tecnológicas, a fim de promover modificações na estrutura física do material que induzem a ganhos de resistência mecânica e transparência à matriz à qual são aplicadas. Os nanocompósitos são produtos geralmente multifásicos, em que pelo menos uma fase é composta por partículas que possuem uma dimensão nanométrica, na faixa de 1 a 100 nm (MANOCHA et al., 2006). As propriedades dos nanocompósitos dependem da natureza da matriz polimérica, da interação entre a matriz e as nanopartículas e da estrutura de interface entre as nanopartículas e os grandes elementos (RAMAZANOV et al., 2010). Os compósitos contendo nanorreforços possuem maior área de superfície e menos defeitos (SEYDIBEYOGLU & OKSMAN, 2008)

A CNF e a CNC são nanoceluloses que possuem a capacidade de percolação e entrelaçamento, quando bem dispersas na matriz em que são aplicadas. O fenômeno físico de aproximação ocorre devido à formação de ligações de hidrogênio (NAKAGAITO et al., 2009). A formação dessas ligações garante maior interação entre a matriz e as nanoceluloses, aumentando, assim, a resistência mecânica do material. Além disso, de acordo com Yu et al. (2006), o caráter natural hidrofílico é uma grande vantagem para o desenvolvimento de compósitos com base nos materiais miscíveis em água, como os derivados da celulose.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial da CNF e da CNC na produção de nanocompósitos transparentes de elevada resistência mecânica. Para isso, foi realizada a completa caracterização dos nanocompósitos (CNF-CNC) produzidos, utilizando essas nanoceluloses. A crescente utilização de biopolímeros com características capazes de substituir os polímeros sintéticos motivou a produção dos nanocompósitos caracterizados neste estudo, que podem ser aplicados na composição de

equipamentos eletrônicos e revestimentos especiais para alimentos e embalagens transparentes.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

As nanoceluloses CNF e CNC foram utilizadas neste estudo a fim de produzir um nanocompósito diferenciado, nanoestruturado e transparente. Nanocristais de celulose de polpa celulósica original de um mix de espécies coníferas também foram utilizados neste estudo. Os CNC aqui utilizados foram fornecidos pelo United States Department of Agriculture (USDA) - Forest Products Laboratory. A celulose nanofibrilada original de polpa celulósica de fibra curta branqueada industrial foi originária de uma planta-piloto de uma empresa tradicional do setor de celulose e papel brasileiro.

2.2 Plano de trabalho

A Figura 1 ilustra as etapas realizadas neste estudo, desde a produção de nanocompósitos até sua completa caracterização. Após produzidos os nanocompósitos CNF-CNC, eles foram caracterizados em relação a suas (1) características morfológicas, (2) suas características mecânicas e ópticas e (3) suas características térmicas.

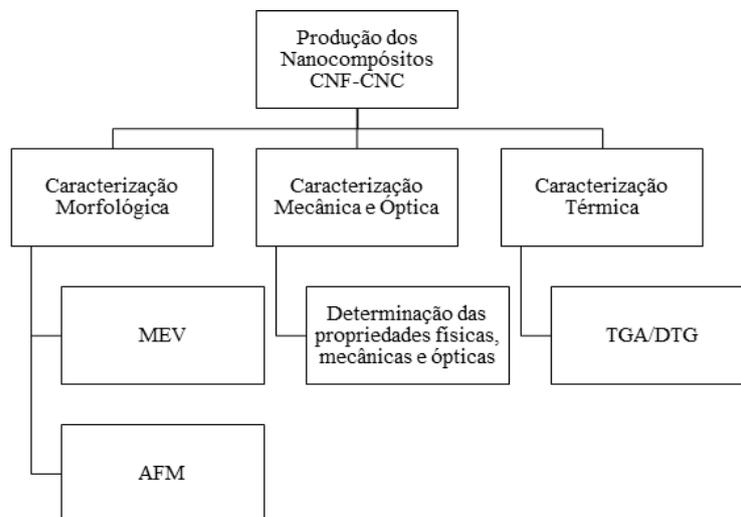


Figura 1 – Fluxograma do plano de trabalho deste estudo.

2.3 Produção de nanocompósitos CNF-CNC

O esquema ilustrado na Figura 2 exemplifica como os nanocompósitos foram produzidos neste estudo, utilizando a técnica de casting, a fim de avaliar o potencial de reforço mecânico oferecido por diferentes dosagens de CNC aplicadas em sua composição. As dosagens variáveis de CNC (0, 3, 6 e 12% m/m) foram utilizadas juntamente com 10 g/m² de CNF, para a confecção do nanocompósito na placa de formação (Tabela 1).

Tabela 1 – Proporções de nanoceluloses utilizadas para a confecção dos nanocompósitos CNF-CNC

Tratamento	CNF	CNC
T0	10 g/m ²	0%
T1	10 g/m ²	3%
T2	10 g/m ²	6%
T3	10 g/m ²	12%

A CNC freeze-dried e a CNF em suspensão foram submetidas à agitação mecânica por um tempo de reação de 10 minutos, em um béquer. Para melhorar e garantir que os nanocristais utilizados estivessem inteiramente dispersos no meio, foram adicionados 100 mL de água destilada a cada béquer contendo a proporção em massa de CNC utilizada em cada tratamento, em relação à gramatura de CNF escolhida (Tabela 1). Após o preparo inicial da quantidade da massa requerida de ambas as nanoceluloses e seu tempo de reação completado, a mistura foi vertida em placas de Petri, para iniciar a secagem. As condições de secagem seguiram a temperatura de 30 ± 1 °C durante 72 horas, utilizando a técnica de casting para formação dos nanocompósitos.

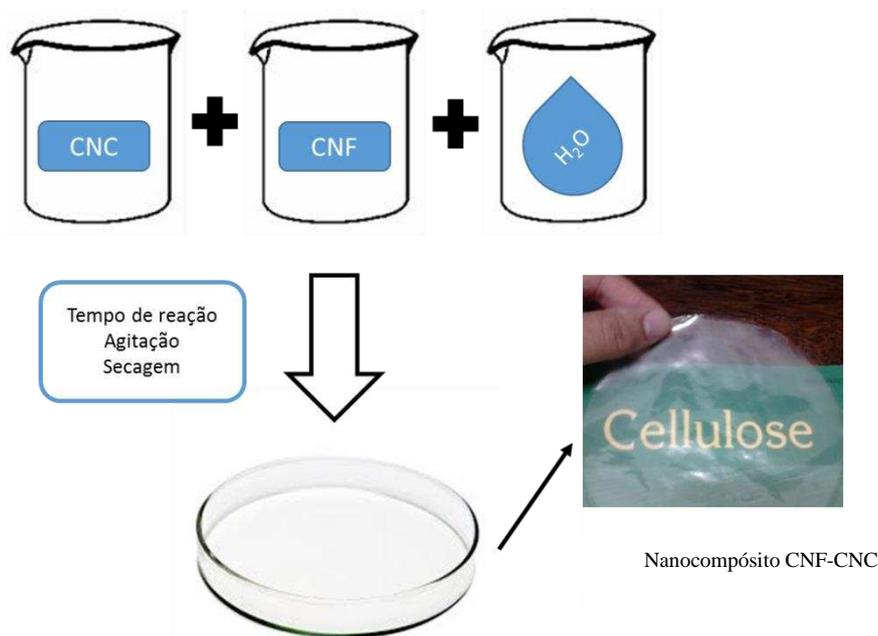


Figura 2 – Produção de nanocompósitos estruturados de CNF-CNC.

2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras secas foram montadas diretamente em stubs e metalizadas em equipamento de metalização modelo FDU-010, Balzers, Alemanha, acoplado a um conjunto de pulverização catódico modelo SCA-010. O material foi observado em um microscópio eletrônico modelo LEO 1430 VP (Zeiss, Alemanha), do NMM-UFV.

2.5 Microscopia de força atômica (AFM)

As medições em microscópio de força atômica dos nanocompósitos de CNF-CNC estudados foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa-MG, Brasil. A topografia dos nanocompósitos foi estudada usando microscopia de força atômica (AFM, NT-MDT, Rússia). Além disso, a rugosidade dos filmes produzidos foi calculada utilizando o software NOVA 1.0.26.1443. Imagens de AFM foram adquiridas em um modo contato intermitente em áreas aleatórias de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. As amostras foram analisadas à temperatura ambiente (25°C).

2.6 Propriedades físicas, mecânicas e ópticas

Após a confecção e a climatização dos nanocompósitos CNF-CNC, as propriedades ópticas, físicas e mecânicas foram determinadas de acordo com os procedimentos analíticos descritos na Tabela 2.

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos desenvolvidos foram determinadas pelo método ASTM D882-09 padrão (ASTM, 2009), que foi adaptado usando um modelo de máquina universal de ensaios Instron 3367 (Instron Corporation, de Norwood, MA, EUA), equipado com uma célula de carga de 1 kN. As amostras de nanocompósitos CNF-CNC foram cortadas em tiras retangulares ($100 \times 15 \text{ mm}$). A separação inicial entre garras foi de 100 mm, e a velocidade de cruzeta foi fixada em 25 mm/min. Esse teste foi repetido várias vezes para cada tratamento, para confirmar sua reprodutibilidade.

Tabela 2 – Procedimentos analíticos para caracterização dos nanocompósitos produzidos

Parâmetros	Procedimentos
Espessura	T551 om-06
Gramatura	T410 om-08
Peso específico aparente	T220 sp-01
Volume específico aparente	T220 sp-06
Índice de tração, módulo de elasticidade específico, carga máxima e alongamento - Adaptação	ASTM D882-09
Opacidade e Transparência	T1214 sp-07

2.8 Análises térmicas

A análise foi efetuada em um analisador termogravimétrico (TGA-1000, instrumentos Navas, Conway, SC, EUA). As amostras de nanocompósitos CNF-CNC (1 g, aproximadamente) foram aquecidas de 25 a 700°C , a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera de nitrogênio. As perdas de peso das amostras foram mensuradas em função da temperatura. A partir da derivada primeira da perda de massa foi gerada a segunda curva (DTG), que permite a determinação das temperaturas de onset, máxima e endset, para caracterização dos eventos de degradação térmica.

2.9 Análises estatísticas

As análises estatísticas dos resultados dos testes físicos, mecânicos e ópticos dos nanocompósitos produzidos utilizando diferentes níveis de adição de CNC foram realizadas utilizando o software RStudio versão 3.1.2. Os gráficos foram plotados utilizando o software SigmaPlot 11.0.

Para avaliação do efeito da adição dos nanocristais de celulose, os resultados obtidos para cada propriedade do nanocompósito foram avaliados de acordo com o esquema de delineamento inteiramente casualizado (DIC). Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e quando constatada a existência de diferença significativa entre os tratamentos, as médias foram comparadas de acordo com o teste de Skot Knot, adotando o nível de significância de 5 %.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

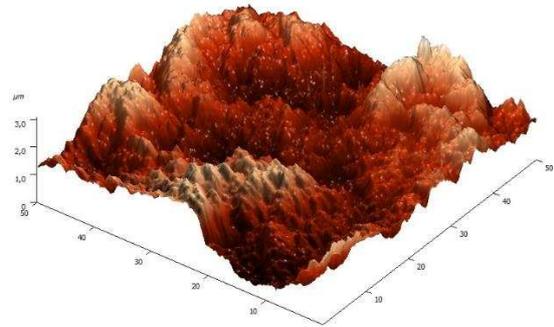
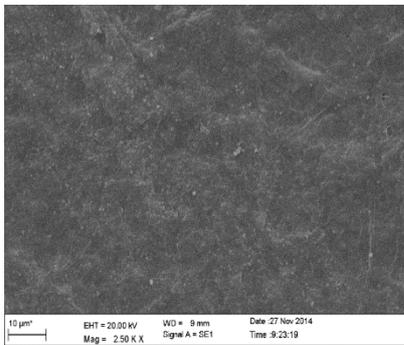
3.1 Caracterização da superfície dos nanocompósitos CNF-CNC

A Figura 3 ilustra as imagens de MEV e AFM da topografia da superfície dos nanocompósitos de CNF e CNC produzidos. As imagens de MEV mostram que à medida que CNC é adicionado na composição dos nanocompósitos a superfície e a rugosidade em relação a T0 diminuem. Este fato indica que há modificação na organização e estruturação desses nanomateriais devido ao potencial de auto-organização que os nanocristais de celulose apresentam durante a formação dos nanofilmes.

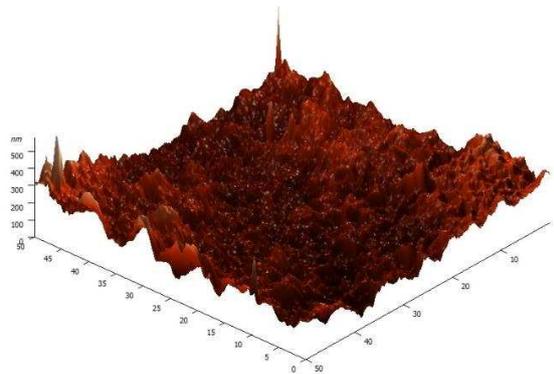
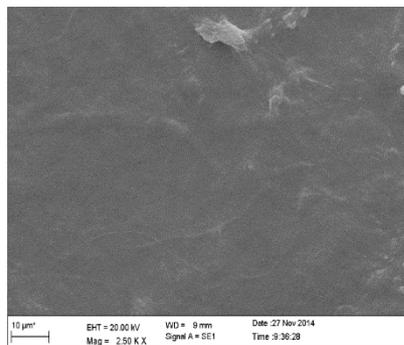
De acordo com Habibi et al. (2010), os nanocristais de celulose, quando em suspensão e submetidos à remoção contínua da fase aquosa, evaporação, tendem a adotar configurações que minimizem as interações eletrostáticas existentes. Os padrões de auto-organização desse nanomaterial iniciam-se quando eles estão em suspensão e crescem com a elevação da concentração. Logo, ao iniciar o contato com a CNF presente em suspensão no meio reacional, constata-se a influência desses padrões de organização na formação dos nanofilmes. A “impressão digital” exibida por esses padrões se mantém durante a formação dos filmes e permite estudos de seu comportamento diferencial, que apresenta valiosas aplicações. Dentre as aplicações de importância têm-se a confecção de componentes de revestimento para materiais decorativos e documentos de segurança (porque as propriedades ópticas não podem ser reproduzidas por impressão ou fotocópia).

Ao adicionar os CNC na produção de nanocompósitos para produção de nanofilmes com características diferenciadas, observou-se maior rugosidade para T0 (320,74 nm); T1 e T2 apresentaram queda desse parâmetro com o aumento de 3 e 6 % de adição de CNC, o que resultou em 42,15 e 33,36 nm de rugosidade. Ao adicionar 12 % de CNC a rugosidade aumentou, em relação a T1 e T2, para 130,40 nm. Constatou-se que a topografia da superfície dos nanofilmes é modificada com as diferentes concentrações de CNC, o que pode ser comprovado pela mudança nos valores da rugosidade superficial. Em T3 a adição de 12 % de nanocristais pode ter causado a geração em excesso de materiais de dimensões pequenas, o que causou uma ligeira elevação no valor médio da rugosidade encontrada para as superfícies.

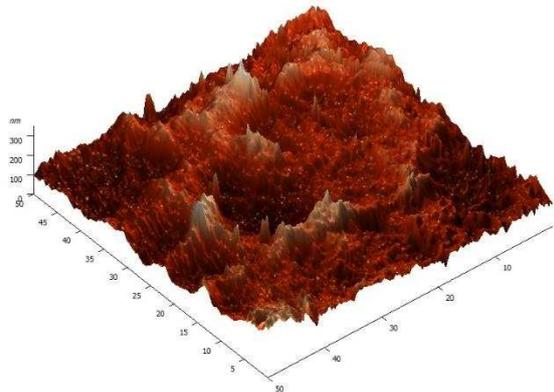
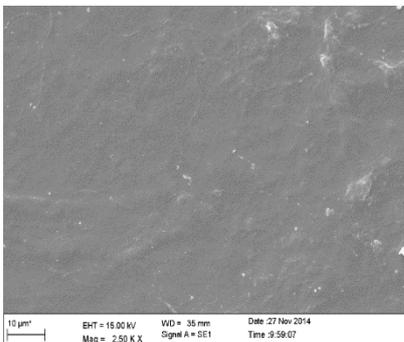
O excesso de nanopartículas na produção dos nanocompósitos pode causar a formação de alguns pontos de tensões e aglomerados (ESPITIA et al., 2013), como ocorreu nos nanofilmes produzidos neste estudo, com maior teor de CNC. Pontos de tensão são regiões que facilmente são rompidas, ocorrendo, conseqüentemente, decréscimo das propriedades mecânicas do nanofilme; esse comportamento pode ser observado na determinação das propriedades mecânicas a seguir.



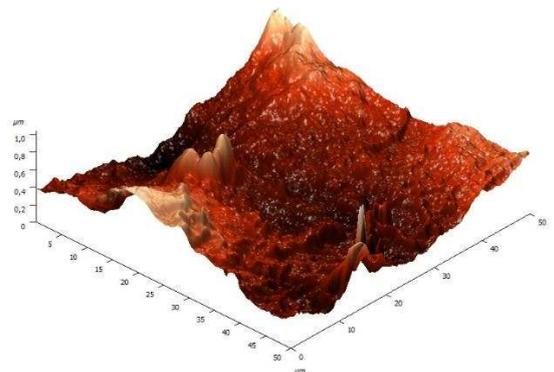
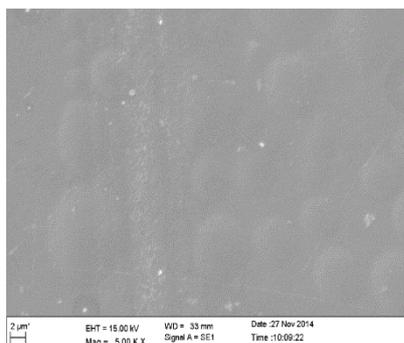
T0



T1



T2



T3

Figura 3 – Micrografias eletrônicas de varredura à esquerda e micrografias de força atômica à direita da superfície dos nanocompósitos CNF-CNC, em que T0 (0% CNC), T1 (3% CNC), T2 (6% CNC) e T3 (12% CNC).

3.2 Resistência físico-mecânica dos nanocompósitos

Os gráficos a seguir descrevem o efeito da adição de CNC nas proporções estudadas (0, 3, 6 e 12%), em relação às propriedades físicas e mecânicas dos nanocompósitos CNF-CNC produzidos em uma matriz de CNF. Essas propriedades são parâmetros de controle e avaliação da qualidade de nanomateriais para diferentes aplicações finais desse material nanocompósito.

De acordo com Chun et al. (2011), a adição de um novo componente com grande área superficial devido ao seu tamanho permite que durante a reação de incorporação da CNC ocorra grande número de ligações na interface da matriz de percolação CNF-CNC, que distribuem melhor o estresse formado pela rede de CNF-CNC. Essas ligações do tipo interações intermoleculares formadas influenciam muito as propriedades de resistência física e mecânica.

A Figura 4a e 4b demonstram que à medida que ocorre aumento no percentual de CNC na composição dos nanocompósitos o peso específico aparente (PEA) sofre crescimento em seus valores médios, enquanto o volume específico aparente (VEA) sofre decréscimo. Ao adicionar CNC na matriz de CNF para formação dos nanocompósitos, o número de interações intermoleculares e o fenômeno de percolação dos nanocristais no meio reacional contendo água e a matriz polimérica (CNF) resultam em uma estrutura compacta do nanocompósito produzido. Portanto, em relação a T0 para peso específico aparente ocorre aumento de 61; 101; e 156 % para T1, T2 e T3, o que é inversamente proporcional à queda apresentada pelo volume específico aparente, que em relação a T0 resulta em 38; 51; e 61 %, para T1, T2 e T3, respectivamente.

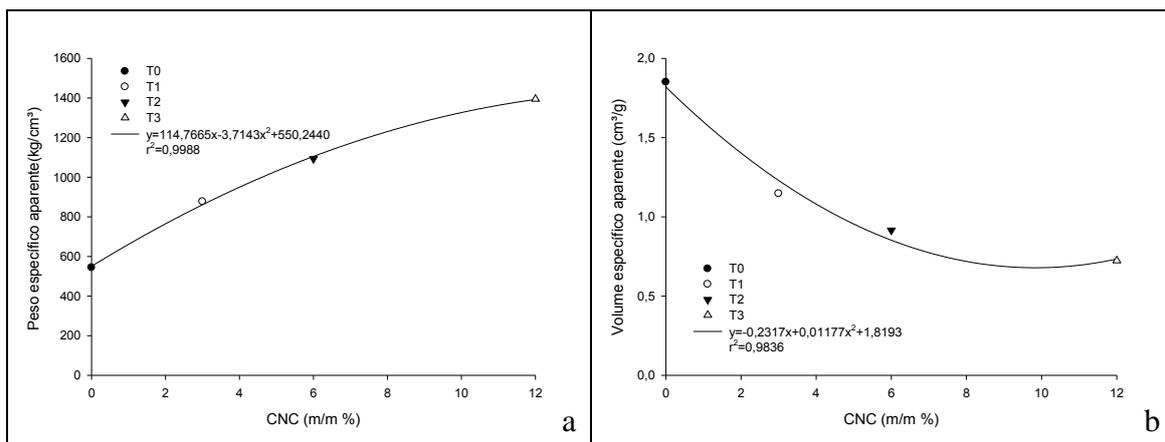


Figura 4 – Comportamento de propriedades físicas e ópticas para os tratamentos estudados, T0 (0% CNC), T1 (3% CNC), T2 (6% CNC) e T3 (12% CNC). a) peso específico aparente e b) volume específico aparente.

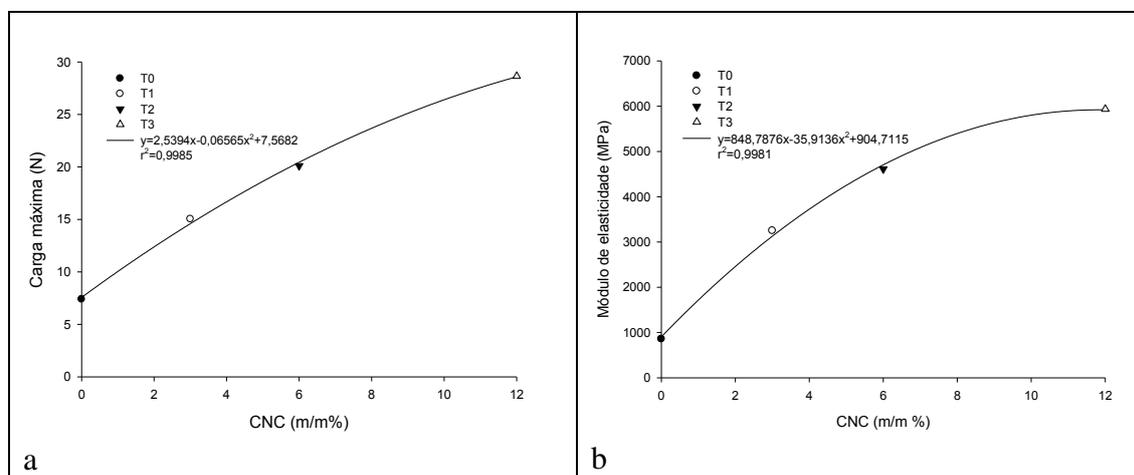
A Tabela 3 mostra os valores encontrados para essas propriedades e que todos eles são estatisticamente diferentes, o que significa que os tratamentos realizados possuem efeito diferenciado. Logo, a dosagem de CNC utilizada em nanocompósitos CNF-CNC provocará respostas diferenciadas de acordo com as propriedades avaliadas. De modo geral, ocorrerão ganhos nas propriedades de resistência e a maior transparência estará atrelada ao material final.

Tabela 3 – Valores médios das propriedades físicas e ópticas do nanocompósito produzido

Tratamento	Propriedades Físicas e Ópticas			
	PEA (kg/cm ³)	VEA (cm ³ /g)	Opacidade (%)	Transparência (%)
T0	544,13 ^d	1,85 ^a	10,35 ^a	90,67 ^c
T1	877,42 ^c	1,15 ^b	6,20 ^b	94,54 ^b
T2	1092,90 ^b	0,92 ^c	5,14 ^c	95,54 ^a
T3	1394,62 ^a	0,72 ^d	4,88 ^c	95,82 ^a

* Letras diferentes indicam que o teste de Scott-Knott, a 5% de significância, apresentou diferença significativa entre as médias. PEA (peso específico aparente) e VEA (volume específico aparente).

Na Figura 5 está o comportamento das principais propriedades de resistência mecânica dos nanocompósitos produzidos, representados por T0, T1, T2 e T3. Dentre as principais propriedades aqui estudadas, estão a carga máxima para ruptura (5a), o módulo de elasticidade (5b), o alongamento até a ruptura (5c) e a tração (5d).



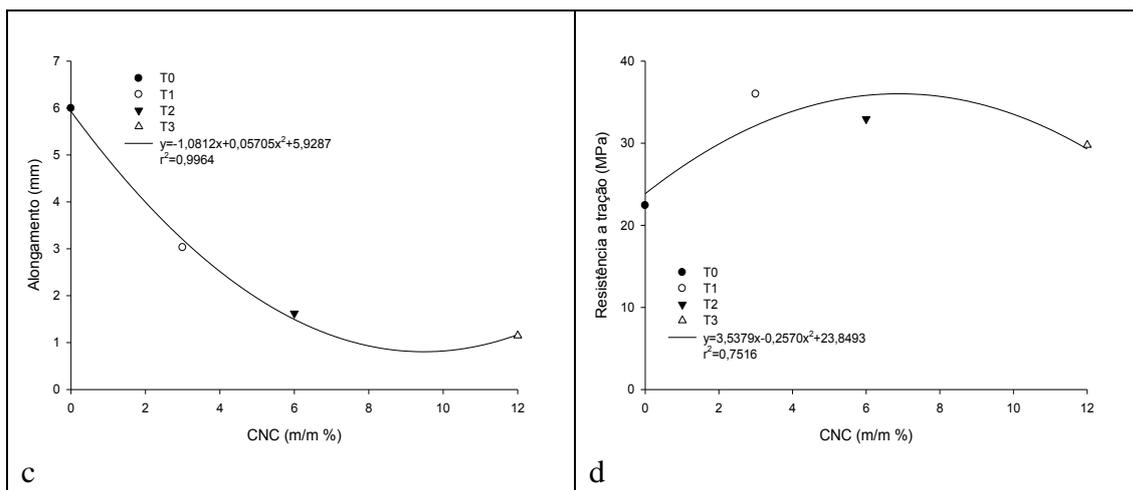


Figura 5 - Comportamento das propriedades mecânicas para os tratamentos estudados, T0 (0% CNC), T1 (3% CNC), T2 (6% CNC) e T3 (12% CNC). a) carga máxima, b) módulo de elasticidade, c) alongamento e d) tração.

As médias da carga máxima suportada pelos nanocompósitos CNF-CNC diferiram significativamente entre si ($p < 0,05$), pelo teste de Scott-Knott. O tratamento T3 apresentou a maior resistência à carga máxima, observado na Tabela 4.

A adição de diferentes quantidades de CNC promoveu influência significativa ($p < 0,05$) na carga máxima suportada pelos nanocompósitos CNF-CNC. Em relação a T0, foram obtidos incrementos de 103 a 287 % para os nanocompósitos produzidos. Algumas propriedades mecânicas, em especial a carga máxima de ruptura, estão diretamente relacionadas com as ligações de hidrogênio formadas entre as estruturas, e não necessariamente com a resistência das nanoceluloses em si (ABE & YANO, 2009). Diretamente proporcional a esse crescimento, o módulo de elasticidade também apresentou crescimentos estatisticamente significativos em seu valor. O módulo de elasticidade chegou a ganhos de mais de 500 % em T3 (12 % de CNC), quando comparado a T0. Iwamoto et al. (2007) reportam que o módulo de elasticidade é a propriedade relacionada à rigidez dos materiais e que a elasticidade da celulose depende principalmente de sua cristalinidade. A elevação dos valores de ambas as propriedades torna-se coerente, uma vez que na composição da matriz dos nanocompósitos o teor de nanocristais, material com elevada cristalinidade e rigidez, aumenta consideravelmente.

O vertiginoso crescimento dessas propriedades mecânicas permitiu, com a adição de CNC, a confecção de nanocompósitos de elevada rigidez. A rigidez é uma importante característica a ser considerada na confecção de embalagens, portanto ela deve ser modificada utilizando artifícios da nanotecnologia para sua alteração e adequação.

Em relação ao alongamento, ao comparar os nanocompósitos em T0 constata-se que houve decréscimo de 49, 73 e 81 % para T1, T2 e T3, respectivamente. Esse fato pode ser explicado por Iwamoto et al. (2007), que relataram menor resistência à tração para os filmes produzidos, especialmente para a propriedade de alongamento na ruptura devido ao excesso de componentes com menor razão de aspecto, que geralmente são

rígidos e de fácil desprendimento da matriz. Fica evidente que os tratamentos que possuem 12 % de CNC apresentaram decréscimo no valor da tração e do alongamento para ruptura.

A resistência à tração é uma das principais propriedades mecânicas para avaliação do potencial de aplicação e utilização de materiais. Os nanocompósitos produzidos apresentaram 20,67 Mpa para T0, enquanto para os demais tratamentos esse valor foi superior a 26,53 Mpa (T4). Os nanocompósitos produzidos com 3 e 6 % de CNC apresentaram os maiores valores para essa propriedade: T1 (39,65 Mpa) e T2 (39,66 Mpa). Dessa forma, a dispersão de nanocristais na matriz polimérica de CNF para formação dos nanocompósitos influenciará os valores das propriedades de resistência, sendo necessária a observação da dosagem em que serão utilizados.

Tabela 4 – Valores médios das propriedades mecânicas do nanocompósito produzido

Tratamento	Propriedades Mecânicas			
	Carga Máxima (N)	Módulo de Elasticidade (Mpa)	Alongamento (mm)	Resistência à Tração (MPa)
T0	7,40 ^d	858,70 ^d	5,99 ^a	20,67 ^b
T1	15,04 ^c	3250,55 ^c	3,03 ^b	39,65 ^a
T2	20,11 ^b	4612,52 ^b	1,62 ^c	39,66 ^a
T3	28,64 ^a	5933,94 ^a	1,15 ^c	26,53 ^b

* Letras diferentes indicam que o teste de Scott-Knott, a 5% de significância, apresentou diferença significativa entre as médias. Média das propriedades calculadas com base em cinco repetições para cada tratamento.

3.3 Propriedades ópticas

A Figura 6 ilustra o comportamento das propriedades ópticas avaliadas neste estudo, a opacidade (6a) e transparência (6b). A elevada transparência está relacionada não somente com as dimensões nanométricas apresentadas pelas nanoceluloses (SIRÓ et al., 2011; HASSAN et al., 2012; BARDET et al., 2013), mas também com a maior uniformidade dessa propriedade morfológica (WANG & ZHANG, 2013).

À medida que o teor de CNC presente na formulação dos nanocompósitos aumenta, ocorre a diminuição nos valores médios da opacidade. Inversamente proporcional a esse decréscimo, há o ganho nos valores de transparência. A opacidade chega a quedas de 53 % para T3 e 50 e 40 % para T2 e T1, respectivamente. Por outro lado, com a diminuição desses valores ocorrem ganhos nos valores da propriedade de transparência de 6, 5 e 4 % em T3, T2 e T1, respectivamente, em relação a T0.

Algumas aplicações desses nanocompósitos na forma de filmes exigem uma certa opacidade, no entanto para a indústria de aparatos eletrônicos a alta transparência é vantajosa (SIRÓ & PLACKETT, 2010).

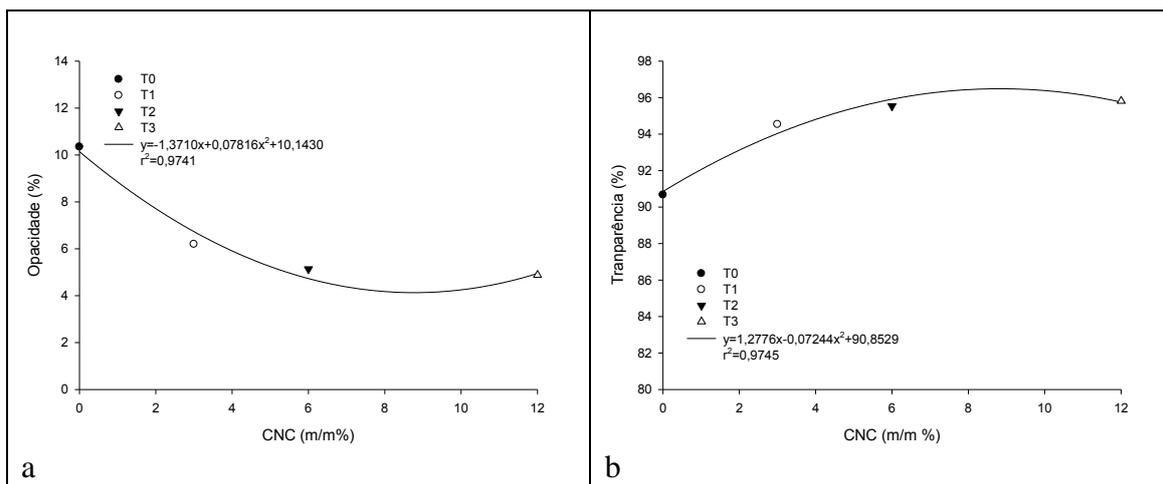


Figura 6 – Comportamento de propriedades ópticas para os tratamentos estudados, T0 (0% CNC), T1 (3% CNC), T2 (6% CNC) e T3 (12% CNC). a) opacidade e b) transparência.

3.4 TGA/DTG

A Figura 7 ilustra o comportamento térmico e as curvas de TGA (Figura 7a) e de DTG (Figura 7b). A partir das análises dos eventos térmicos que acontecem durante a degradação dos nanocompósitos, podemos dividi-los em três principais: liberação da água aderida às regiões amorfas e superficiais; degradação das regiões amorfas e liberação de voláteis; e degradação das regiões cristalinas e quebra dos monômeros que formam o polímero.

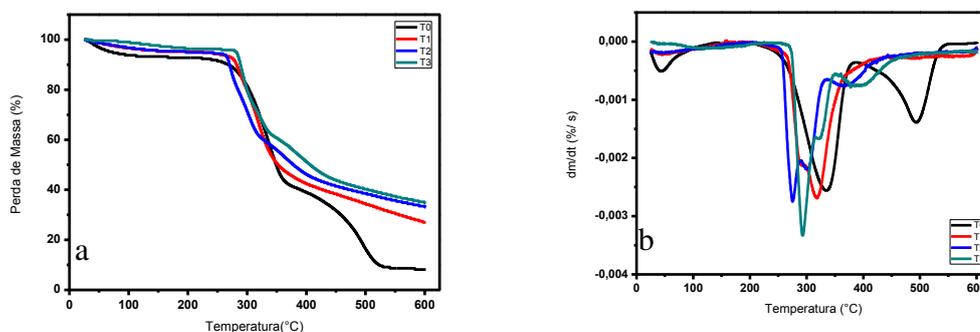


Figura 7 – Curvas do comportamento de degradação térmica TGA e DTG dos nanocompósitos CNF-CNC

O primeiro evento térmico, que ocorreu entre as temperaturas de 30 e 130 °C, pode ser caracterizado como a perda de umidade superficial ou de água não ligada quimicamente à nanoestrutura. Mandal e Chakrabarty (2014), ao avaliarem nanocompósitos baseados em poli (álcool vinílico) e nanocelulose de bagaço de cana, constataram que a perda de água ocorreu na faixa de 30 a 140 °C, o que está consistente com os dados obtidos neste trabalho. Esse evento térmico ocorre devido à retirada de água, que muitas vezes aderida somente à superfície necessita de energia para

evaporação, caracterizando um processo endotérmico. Na Figura 7b verifica-se que os nanocompósitos formados somente por CNF são os que apresentam as características dessa primeira fase endotérmica. A hipótese de essa fase ser bastante evidente em T0 é devido às regiões amorfas presentes na nanoestrutura, que podem estar associadas à maior presença de umidade em relação a T1, T2 e T3. De acordo com Randriamantena et al. (2009), essa é a chamada zona de estabilidade térmica, uma vez que é limitada pela temperatura inicial de degradação térmica dos principais componentes da madeira. Vale ressaltar que esses componentes são termicamente estáveis nessa faixa de temperatura, desde que não sejam expostos ao calor por períodos prolongados (RAAD et al., 2006).

Tabela 5 – Temperatura e perda de massa dos principais eventos térmicos

Tratamento	Temperatura do Pico (°C)	Perda de Massa Total (%)
T0	330	91
T1	287	73
T2	273	67
T3	265	64

Os próximos dois eventos de degradação são responsáveis pela perda de massa significativa para os nanocompósitos. Teixeira et al. (2010) e Tonoli et al. (2012) constataram diminuição da temperatura de degradação devido à presença de grupamentos sulfatos na superfície dos nanocristais de celulose (Tabela 5), que neste estudo são formadores dos nanocompósitos. A substituição de grupos OH por grupos sulfatos diminui a energia de ativação de degradação das cadeias de celulose (WANG et al., 2007). A influência da sulfatação em nanocristais pode ser observada na Figura 7b, em que os picos de maior região de perda de massa para os nanocompósitos contendo 3, 6 e 12 % de CNC (T1, T2 e T3) estão situados abaixo de 330 °C, enquanto para o nanocompósito contendo somente CNF está em 330 °C. No entanto, ao adicionar nanocristais de celulose, apesar da temperatura de início da degradação térmica (Tonset) diminuir, devido à sulfatação superficial em CNC, a expansão térmica é menor e logo a perda de massa final é menor à medida que a concentração de CNC aumenta (Tabela 5). Enquanto em T0 91 % da massa dos nanocompósitos é degradada, apenas 64 % da massa é degradada em T3. Porém, com o aumento dos CNC tem-se maior formação de cinzas.

Dessa forma, a faixa de temperatura de 230 a 414 °C caracteriza o segundo evento térmico como aquele em que as regiões amorfas e os possíveis outros componentes como as hemiceluloses residuais na superfície são degradados. Normalmente as hemiceluloses apresentam sua degradação na faixa de 225 a 325 °C e a celulose no intervalo de 305 a 375 °C, como relatado por Prins et al. (2006). O último evento neste estudo foi caracterizado como a degradação das regiões cristalinas e a quebra dos monômeros, que para os nanocompósitos contendo nanocristais ocorreu de 325 a 443 °C, enquanto para aqueles contendo apenas CNF foi de 388 a 550°C. Deve ser

ressaltado que nenhum evento foi observado acima da temperatura de 550 °C. Provavelmente o deslocamento do pico do terceiro evento de degradação dos nanocompósitos em T0 foi devido à presença de vários pontos de ligação entre as flexíveis nanofibrilas de celulose, que por causa de sua elevada relação de aspecto formaram diversos pontos de ligação e possivelmente aumentaram a temperatura de degradação.

Pelos resultados obtidos, conclui-se que os nanocompósitos desenvolvidos neste estudo possuem estabilidade térmica viável para diversas aplicações, como no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, nos quais as temperaturas em torno de 150 °C são rotineiras (NOGI et al., 2013)

4. CONCLUSÃO

- A incorporação de CNC à CNF, na formação de nanocompósitos de elevada resistência mecânica e transparência, é uma alternativa tecnológica viável.
- A topografia da superfície dos filmes formados pelos nanocompósitos CNF-CNC é diretamente influenciada pela dosagem de CNC na matriz, o que promove diferentes valores de rugosidade para os nanofilmes produzidos.
- Os nanocompósitos CNF-CNC podem ser empregados em embalagens na confecção de alimentos, aparatos eletrônicos, bem como revestimentos de embalagens ou camadas de papéis cartões.
- A dosagem de CNC na composição do nanocompósito deve ser definida em função da matriz polimérica utilizada, para sua dispersão e formação dos nanofilmes.

REFERÊNCIAS

ASTM. (2009). ASTM D 882-09 Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. West Conshohocken, PA: ASTM International.

ABE, K.; YANO, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber. *Cellulose*, v. 16, n. 6, p. 1017-1023, 2009.

BARDET, R.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Different strategies for obtaining high opacity films of MFC with TiO₂ pigments. *Cellulose*, v. 20, n. 6, p. 3025-3037, 2013.

CHUN, S.; LEE, S.; DOH, G.; LEE, S.; KIM, J. H. Preparation of ultrastrength nanopapers using cellulose nanofibrils. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 17, n. 13, p. 521-526, 2011.

DUFRESNE, A. Processing of polymer nanocomposites reinforced with polysaccharide nanocrystals. *Macromolecules*, v. 15, p. 4111-4128, 2010.

ESPITIA, P. J. P., SOARES, N. F. F., TEÓFILO, R. F., COIMBRA, J. S. R., VITOR, D. M., BATISTA, R. A., FERREIRA, S. O., ANDRADE, N. J., MEDEIROS, E. A. A. Physical–mechanical and antimicrobial properties of nanocomposite films with pediocin and ZnO nanoparticles. **Carbohydr Polym**, 94:199-208, 2013.

GEORGE, J.; SREEKALA, M. S.; THOMAS, S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, n. 9, p. 1471–1485, 2001.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, vol. 110, n° 6, p. 3479-3500, 2010.

HASSAN, M. L.; MATHEW, A. P.; HASSAN, E. A.; EL-WAKIL, A. N.; OKSMAN, K. Nanofibers from bagasse and rice straw: process optimization and properties. **Wood Sci Technol**, v. 46, p. 193–205, 2012.

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.

JOSHI, S. V.; DRZAL, L. T.; MOHANTY, A. K.; ARORA, S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? **Composite Part A**, v. 35, p. 371–376, 2004.

KHALIL, H. P. S. A.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, 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.

LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. D. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber–reinforced composites: A review. **Journal of Polymer Environment**, v. 15, p. 25–33, 2007.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Studies on the mechanical, thermal, morphological and barrier properties of nanocomposites based on poly(vinyl alcohol) and nanocellulose from sugarcane bagasse. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 462–473, 2014.

MANOCHA, L. M.; VALAND, J.; PATEL, N.; WARRIER, A.; MANOCHA, S. Nanocomposites for structural applications. **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, v. 44, p. 135–142, 2006.

NAKAGAITO, A.N.; FUJIMURA, A.; SAKAI, T.; HAMA, Y.; YANO, H. 2009. Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA)

nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process. **Compos Sci Technol** 69:1293–7, 2009.

NOGI, M. et al. High thermal stability of optical transparency in cellulose nanofiber paper. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 108, p. 102-106, 2013.

PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. Torrefaction of wood. Part 1. Weight loss kinetics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 77, p. 28–34, 2006.

RAMAZANOV, M. A.; ALI-ZADE, R. A.; AGAKISHIEVA, P. B. Structure and magnetic properties of nanocomposites on the basis PE+Fe₃O₄ и PVDF+ Fe₃O₄. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 5, n. 3, p. 727–733, 2010.

RAAD, T.J.; PINHEIRO, P.C.C.; YOSHIDA, M.I. Equação geral de mecanismos cinéticos da carbonização do Eucalyptus spp. **Cerne**, Lavras, v. 12, n. 2, p. 93-106, 2006.

RANDRIAMANANTENA, T.; RAZAFINDRAMISA, F.L.; RAMANANTSIZEHENA, G.; BERNES, A.; LACABANE, C. Thermal behaviour of three woods of Madagascar by thermogravimetric analysis in inert atmosphere. In: **Proceedings of the Fourth High-Energy Physics International Conference**, 2009, Antananarivo, Madagascar.

SEYDIBEYOGLU, M. O.; OKSMAN, K. Novel nanocomposites based on polyurethane and microfibrillated cellulose. **Composite Science and Technology**, v. 68, p. 908–914, 2008.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D.; HEDENQVIST, M.; ANKERFORS, M.; LINDSTROM, T. Highly Transparent Films from Carboxymethylated Microfibrillated Cellulose: The Effect of Multiple Homogenization Steps on Key Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, n. 5, p. 2652–2660, 2011.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new composite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459-464, 2010.

TAPPI standard (2006) T220 sp-06, Physical testing of pulp handsheets.

TAPPI standard (2006) T551 om-06, Thickness of paper and paperboard (Soft platen method).

TAPPI standard (2008) T410 om-08, Grammage of paper and paperboard (Weight per unit area).

TAPPI standard (2007) T1214 sp-07, Interrelation of reflectance, R_0 ; Reflectivity, R_∞ ; Opacity, $C_{0.89}$; Scattering, s ; and Absorption, k .

Technical association of the pulp and paper industry. **Tappi standard methods**. Atlanta: TAPPI, 2000.

TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; MANZOLI, A.; LEITE, F. L.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, v. 17, p. 595–606, 2010.

TONOLI, G.H.D.; TEIXEIRA, E.M.; CORRÊA, A.C.; MARCONCINI, J.M.; CAIXETA, L.A.; PEREIRA-DA-SILVA, M.A.; MATTOSO, L.H.C. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 80– 88, 2012.

TUNC, S., & DUMAN, O. Preparation of active antimicrobial methyl cellulose/ carvacrol/montmorillonite nanocomposite films and investigation of carvacrol release. **LWT - Food Science and Technology**, 44(2), 465–472, 2011.

WANG, H.; LI, D.; ZHANG, R. Preparation of ultralong cellulose nanofibers and optically transparente nanopapers derived from waste corrugate paper pulp. **BioResources**, v. 8, n. 1, p. 1374-1384, 2013.

WANG, N.; DING, E.; CHENG, R. Thermal degradation behaviours of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. **Polymer**, v. 48, p. 3486–3493, 2007.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources. **Prog. Polymer Sci.**, 31(6), 576-602, 2006.

CONCLUSÃO GERAL

Nanocelulose é um material de características únicas e que possuem aplicações diferenciadas e muito diversificadas devido suas características físico-químicas e morfológicas como avaliado nesse estudo.

Nanomaterial inovador e de fronteira, nanoceluloses (CNF e CNC), tem grande potencial de mercado a partir da funcionalização de diversos processos de biorrefinaria sobretudo em plataformas que integrem rotas bioquímicas e termoquímicas ao qual podem estar acoplados.

As aplicações estudadas em detalhe nesse trabalho mostraram que existem alterações consideráveis em diversas propriedades mecânicas, físicas e ópticas dos diferentes materiais utilizados como matriz de dispersão.

São incontáveis o número de aplicações existentes para CNF e CNC. Nesse estudo setores de grande importância como o de embalagens de uso geral e embalagens para alimentos, o de papéis para impressão e escrita bem como setores de aparatos eletrônicos representam mercados que grande potencial para o emprego de nanoceluloses na composição de diversos produtos.

ANEXO I

Tabela 1 – Propriedades físicas do papel produzido com adição de CNF a 0, 6 e 12 %

Propriedades Físicas do Papel Produzido com Adição de CNF								
Rotação do Refinador (rpm)	Adições de CNF (%)	Gasto Energético (Wh)	°SR	G (g/m ²)	E (µm)	P.E.A. (kg/m ³)	V.E.A. (cm ³ /g)	R.P.A (s/100cm ³)
0	0	0	21	66,69	144,39a	461,87b	2,16a	0,78c
0	6	0	21	67,04	127,20b	527,04a	1,90b	1,33b
0	12	0	31	65,14	120,00c	542,83a	1,84b	2,59a
2.000	0	25	27	65,95	99,79b	660,88b	1,51a	4,40c
2.000	6	25	37	66,87	103,00a	649,22b	1,54a	8,16b
2.000	12	25	48	65,72	91,40c	719,04a	1,39b	25,59a
3.000	0	38	35	66,73	93,06a	717,06b	1,39a	10,42b
3.000	6	38	48	66,50	93,00a	715,05b	1,40a	22,17b
3.000	12	38	66	67,13	88,60b	757,67a	1,32b	113,45a
5.000	0	61	56	65,54	86,66a	756,28b	1,32a	33,49c
5.000	6	61	69	66,50	87,00a	764,37b	1,31a	124,04b
5.000	12	61	75	66,55	83,20b	799,88a	1,25b	477,54a

* Médias por grau de refino seguidas pela mesma letra na vertical não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5 % de probabilidade. ° SR = grau Schopper Riegler; G = gramatura; P.E.A. = peso específico aparente; V.E.A. = volume específico aparente e R.P.A = resistência a passagem de ar.

G

Tabela 2 – Propriedades mecânicas do papel produzido com a adição de CNF a 0, 6 e 12 %

Propriedades Mecânicas do Papel Produzido com Adição de CNF								
Rotação do Refinador (rpm)	Adições de CNF (%)	Gasto Energético (Wh)	T.E.A. (J/m ²)	M.O.E. (MNm/kg)	IT (N.m/g)	Alongamento (%)	IA (kPa.m ² /g)	IR (mN.m ² /g)
0	0	0	6,46b	2,56b	12,88c	1,04a	0,43c	2,69b
0	6	0	8,27ab	3,18a	16,18b	1,07a	0,64b	3,89a
0	12	0	9,00a	3,25a	17,17a	1,07a	0,77a	4,57a
2.000	0	25	54,00a	4,48b	41,42a	2,71a	2,23c	7,30a
2.000	6	25	48,00a	5,24a	41,30a	2,40b	2,57b	8,11a
2.000	12	25	56,00a	5,41a	44,40a	2,62ab	2,86a	7,78a
3.000	0	38	71,00a	5,05b	48,99a	3,06a	2,83c	7,76a
3.000	6	37	67,00a	5,34b	48,87a	2,86a	3,12b	7,97a
3.000	12	38	71,00a	5,79a	51,09a	2,83a	3,42a	7,52a
5.000	0	61	107,00a	4,74b	56,86a	4,08a	3,22b	7,52a
5.000	6	61	91,00a	5,99a	58,73a	3,23b	3,58ab	7,25a
5.000	12	61	84,00b	6,42a	58,82a	2,94c	3,80a	7,40a

* Médias por grau de refino seguidas pela mesma letra na vertical não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5 % de probabilidade. T.E.A. = Energia de deformação; M.O.E. = módulo de elasticidade; IT = índice de tração; IA = índice de arrebentamento; e IR = índice de rasgo.

Tabela 3 – Propriedades ópticas do papel produzido com a adição de CNF a 0, 6 e 12 %

Propriedades Ópticas do Papel Produzido com Adição de CNF							
Rotação do Refinador (rpm)	Adições de CNF (%)	Gasto Energético (Wh)	Opacidade (%)	Coef. Disp. Luz (kg/m ²)	Coef. Abs. Luz (kg/m ²)	Transparência	Alvura
0	0	0	82,27a	49,18a	0,15b	22,93c	87,82a
0	6	0	82,10b	46,95c	0,18a	23,59b	87,01c
0	12	0	81,80c	47,69b	0,18a	23,85a	87,36b
2.000	0	25	77,84a	38,66a	0,15c	27,72c	87,02a
2.000	6	25	77,24a	36,90b	0,16b	28,36b	86,19b
2.000	12	25	76,53b	35,26c	0,18a	29,61a	85,48c
3.000	0	38	78,15a	36,62a	0,21a	28,40c	85,13a
3.000	6	37	76,49b	34,98b	0,16b	29,55b	85,33a
3.000	12	38	73,71c	30,07c	0,17b	32,59a	84,64b
5.000	0	61	76,84a	33,18a	0,28a	30,67b	82,64b
5.000	6	61	74,79b	32,29a	0,16b	31,27b	84,74a
5.000	12	61	71,57c	28,01b	0,15b	34,43a	84,70a

* Médias por grau de refino seguidas pela mesma letra na vertical não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5 % de probabilidade. Coef. Disp. Luz = coeficiente de dispersão de luz; Coef. Abs. Luz = coeficiente de absorção de luz; T = transparência; e A = alvura.