



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN  
18 a 22 de outubro de 2015

## ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE NANOFIBRA DE CELULOSE POR FIBRILAÇÃO MECÂNICA

Vinícius de Macedo<sup>1\*</sup>(M), Alessandra Lavoratti (M), Matheus V. G. Zimmermann<sup>2</sup>(D), Lisete C. Scienza<sup>2</sup>, Ademir J. Zattera<sup>1</sup>

1 - Universidade de Caxias do Sul – UCS, Caxias do Sul – RS, vmacedo@ucs.br

2 - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Campus do Vale, Porto Alegre – RS

**Resumo:** Ciência e tecnologia continuam na busca por materiais, processos e fontes renováveis e sustentáveis. Neste sentido o desenvolvimento de nanofibras de celulose atrai muito interesse devido as suas propriedades únicas e possíveis usos. O Processo de fibrilação mecânica foi utilizado para obtenção de nanofibras de celulose de *Pinus* e avaliou-se a degradação sofrida através da análise de tempos de moagem de 0,5 h; 3 h e 5 h. Pela análise do tamanho de partícula com o uso do equipamento Horiba foi evidenciado que as fibras de celulose submetidas ao processo de fibrilação mecânica sofrem degradação com o aumento do tempo de moagem. Micrografias de MEV evidenciam a obtenção de nanofibras de celulose.

**Palavras-chave:** *fibrilação mecânica, Horiba, nanofibra de celulose, Pinus*

### *Degradation study of cellulose nanofiber by mechanical*

**Abstract:** Science and technology still searching for materials, process and renewal sources. In this manner, the cellulose nanofiber development attract a lot of interest due its unique properties and uses. The mechanical process of fibrillation were employed to obtain *Pinus* cellulose nanofibers and it was evaluated its degradation through specific grinding process times (0,5 h; 3h e 5 h). Through the Horiba Particle analyser it was found that the fibrillation process degraded cellulose fibers. Cellulose Nanofibers were found in the MEV micrographs, as proof of the cellulose in nano scale.

**Keywords:** *mechanical fibrillation, Horiba, cellulose nanofiber, Pinus*

### **Introdução**

A diminuição do tamanho da fibra de celulose pelo processo top-down (micro até nano) ocorre com a fibrilação da parede celular, rompendo os emaranhados de fibras e liberando as nanofibras. Métodos como tratamento mecânico, térmico, químico e biológico permitem a obtenção de diferentes tipos de nanofibra, dependendo da matéria-prima e do pré-tratamento utilizado [1]. Nanofibra é um termo geral que classifica a celulose que possui pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica [2]. A nanofibra é classificada em nanofibra de celulose (NFC), celulose nanocristalina (NC) e celulose microbiana. A NC também é chamada de nanowhiskers, nanofibra de celulose whiskers, nanocristais ou monocristais. O nome é derivado da aparência de longos bastonetes destas fibras inteiramente cristalinas. A NC é composta de regiões cristalinas presentes na MFC, as quais são liberadas por processos mecânicos, ultrassônicos e químicos que eliminam as regiões amorfas, suas dimensões são de 5 a 20 nm de diâmetro e de 100 a 500 nm de comprimento. A NFC também é chamada de celulose microfibrilada, microfibrila, nanofibras de celulose, celulose nanofibrilar ou microfibras que são agregados de fibras longas e flexíveis composta de regiões amorfas e cristalinas com diâmetro de 10 a 100 nm e comprimento de vários micrometros, possuem elevada área superficial, elevada razão de aspecto com grande potencial para uso em compósitos poliméricos [2-6]. A celulose microbiana é produzida pela biossíntese do microorganismo *Gluconaceto bacter xylinus* [7-8]. As nanofibras de celulose tem potencial de aplicação em diversas

áreas como na área biomédica, cosmética, na obtenção de espumas, pois possuem elevada cristalinidade e boas propriedades mecânicas [4, 9-11].

Frente ao exposto, o objetivo deste trabalho é avaliar a degradação de fibras de celulose submetidas ao processo de fibrilação mecânica com a utilização de moinho de fricção ultrafina.

## Experimental

### *Moagem da celulose*

A celulose (*Pinus elliottii*) foi oriunda da indústria de papel Trombini S. A. de Fraiburgo em forma de folhas com 66,5% de umidade (determinado através de uma termobalança).

A fibra de celulose após secagem em estufa, foi submetida a uma moagem em um moinho Marconi modelo MA580 para separação das fibras que estavam agrupadas na forma de papelão. Após a separação, a celulose foi submetida a um processo de moagem por fricção ultrafina com auxílio do equipamento Super Masscolloider MKCA6-2 marca Masuko® (Fig. 1). Foi preparada uma suspensão de 3% de fibras em água destilada e submetida por 5 horas ao processo de moagem. As pedras de moagem foram mantidas a uma rotação de 2500 rpm e separação entre elas de 0 e -0,05 mm durante todo o processo. Utilizou-se uma bomba Famac Motobombas, modelo XKm 75-1 para promover a circulação e refluxo do sistema.



Figura 1. Esquema de funcionamento e montagem do moinho Super Masscolloider MKCA6-2 Masuko®.

### *Caracterização*

O tamanho médio e distribuição granulométrica das partículas de celulose em determinados tempos de moagem (0,5 h; 3 h e 5 h) foi analisado pelo medidor de partículas da marca Horiba, modelo LA-950 *laser scattering particle size distribution analyzer* que se baseia na teoria de espalhamento de Mie, utilizando um laser tipo diodo com comprimento de onda do feixe em 650 nm e um LED em 405 nm com faixa de medição de 0,01 a 3000  $\mu\text{m}$ . Antes de colocar no equipamento as amostras foram diluídas em água destilada, agitadas manualmente. Para verificar o efeito da dispersão das fibras em suspensão, amostras retiradas nos mesmos tempos de moagem anteriores (0,5 h; 3 h e 5 h) foram sonificadas (S) em equipamento Sonics Vibra-cell com amplitude de 30% por 10 min para posterior análise granulométrica no equipamento Horiba. As amostras foram nomeadas conforme período de moagem e as sonificadas receberam o acréscimo da letra S, exemplo: 3 h (celulose de *Pinus* moída por 3 horas) e 3 hS (celulose de *Pinus* moída por 3 horas com sonificação antes da análise).

Para a análise de MEV foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura marca Shimadzu modelo Superscan SS-500. Os corpos de prova foram recobertos com uma fina camada de ouro antes de serem analisadas. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 5 kV e 15 kV. Para obtenção da micrografia da amostra após processo de moagem foi necessário a secagem de um filme de

celulose em estufa e após foi realizado um rasgo manual do filme. A dimensão das fibras foi calculada empregando a ferramenta *measure* do *software ImageJ*.

## Resultados e Discussão

Na Fig. 2 estão as curvas granulométricas referentes aos diferentes tempos de moagem. É possível verificar que o tempo de moagem diminui o tamanho das partículas de celulose com ou sem o uso de sonificação antes da realização do ensaio.

Na Tabela 1 observa-se que o tempo de moagem promove a redução do diâmetro médio das fibras de celulose com desvios padrões muito altos, característicos de amostras polidispersas, conforme observado nos gráficos da Fig. 2. O valor da mediana também diminui com o aumento do tempo de moagem.

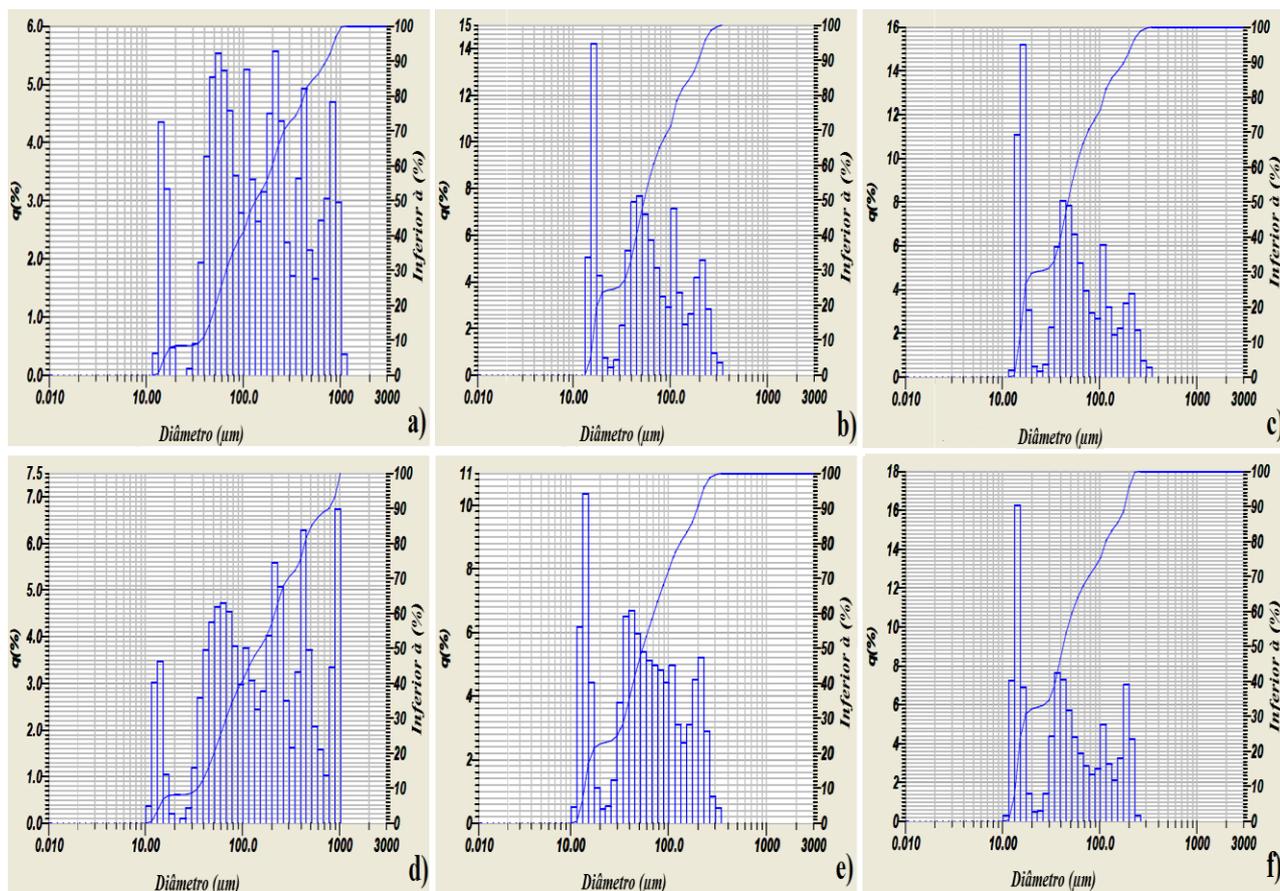


Figura 2. Curvas granulométricas das amostras celulósicas: a) 0,5 h, b) 3 h, c) 5 h, d) 0,5 hS, e) 3 hS e f) 5 hS.

Pela análise da Tabela 1 não percebe-se diferenças entre as amostras sonificadas e as não sonificadas. No entanto, analisando os gráficos da Fig. 2, observa-se que a sonificação diminui o diâmetro de cada amostra, pois a sonificação pode estar influenciando negativamente na capacidade de aglomeração das fibras, verificado pelo aumento da frequência percentual em diâmetros inferiores.

Como esta técnica de análise verifica o comprimento das fibras, o resultado é a transformação de seu comprimento em um diâmetro de partícula.

O processo de fibrilação mecânica realiza a degradação das fibras celulósicas caracterizado pela diminuição de seu tamanho após transcorridos 3 h e 5 h de processo.

Tabela 1. Resultados obtidos com a análise das curvas granulométricas.

Amostra	Média ( $\mu\text{m}$ )	Desvio Padrão ( $\mu\text{m}$ )	Mediana ( $\mu\text{m}$ )
0,5 h	239,6	239,3	140,6
0,5 hS	258,5	271,9	149,8
3 h	78,9	67,9	53,8
3 hS	79,3	68,7	54,4
5 h	69,5	64,1	47,2
5 hS	66,6	61,3	41,9

As análises via Horiba não foram conclusivas e desta forma foi realizado a caracterização das fibras via MEV que é apresentado na Fig. 3. Analisando as micrografias obtidas, a Fig. 3(a) (antes fibrilação) e a Fig. 3(b) (após fibrilação) observa-se que a moagem por fricção ultrafina promove a fibrilação das fibras de celulose, verificado pela diminuição de seu tamanho, originalmente em torno de 50  $\mu\text{m}$ . Após o processamento o diâmetro da fibra ficou em valores próximos a 50 nm caracterizando uma NFC, porém não foi possível medir seu comprimento uma vez que a celulose de *Pinus* se caracteriza por possuir fibras longas.

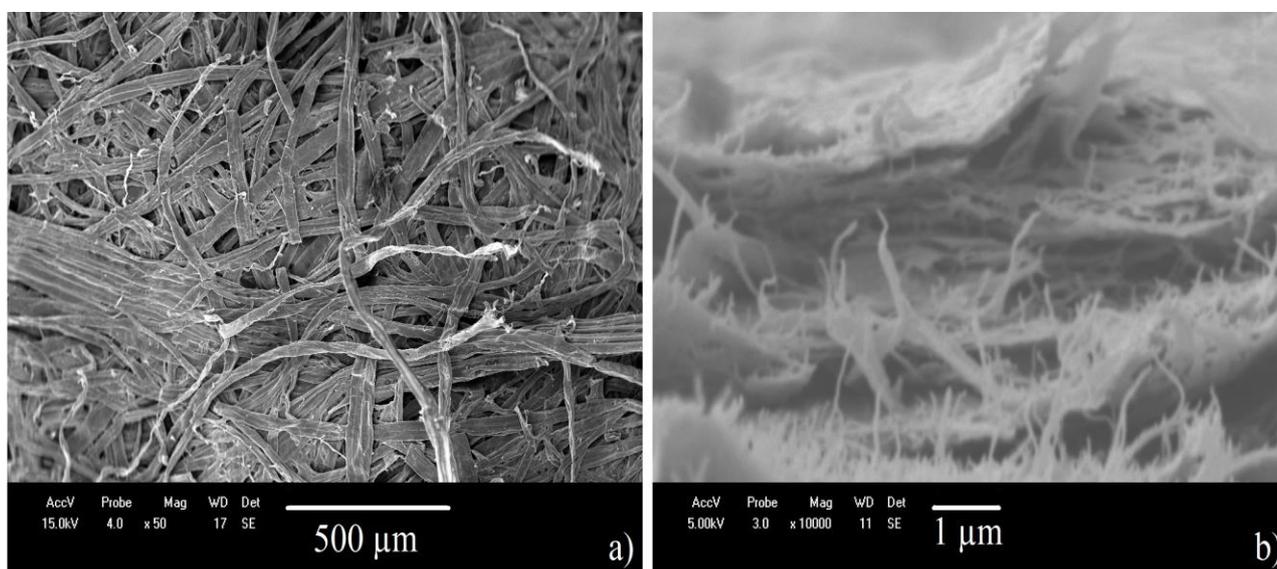


Figura 3. Micrografia de MEV das amostras de celulose utilizadas neste trabalho: a) Celulose de *Pinus* com ampliação de 50x original sem nenhum tratamento, b) Celulose de *Pinus* com ampliação de 10000x após processo de fibrilação mecânica, seca em estufa e rasgada manualmente antes de sua fixação no suporte.

### Conclusões

O processo de fibrilação mecânica para obtenção de nanofibra de celulose por fricção ultrafina é um método eficaz para obtenção deste tipo de fibra. Com o processamento durante 3 h obteve-se uma redução média do comprimento de 67,1 % em relação a 0,5 h de processamento e após 5 h obteve-se redução de 71% no tamanho da fibra. Observou-se que não é necessário aplicar sonificação na solução antes de submetê-la à análise granulométrica no equipamento Horiba.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à Trombini S/A pelo fornecimento do material utilizado ao Governo do Estado do Rio Grande do Sul (SCiT) e à Universidade de Caxias do Sul e ao PGPROTEC pelo apoio tecnológico.

### Referências Bibliográficas

1. X. Chen; J. Yuc; Z. Zhang; C. Lu *Carbohydr. Polym.* 2011, 85, 245.

2. H. P. S. A. Khalil; A. H. Bhat; A. F. I. Yusra *Carbohydr. Polym.* 2012, 87, 963.
3. K. Abe; H. Yano *Carbohydr. Polym.* 2011, 85, 733.
4. M. Jonoobi; A. P. Mathew; K. Oksman *Ind. Crops Prod.* 2012, 40, 232.
5. N. Lavoine; I. Desloges; A. Dufresne; J. Bras *Carbohydr. Polym.* 2012, 90, 735.
6. K. Missoum; F. Martoia; M. N. Belgacem; J. Bras *Ind. Crops Prod.* 2013, 48, 98.
7. M. Floros; L. Hojabri; E. Abrahama; J. Jose; S. Thomas; L. Pothan; A. L. Leao; S. Narine *polym. Degrad. Stabil.* 2012, 97, 1970.
8. D. Klemm; F. Kramer; S. Moritz; T. Lindström; M. Ankerfors; D. Gray; A. Dorris *Angew. Chem. Int. Edit.* 2011, 50, 5438.
9. R. Dash; Y. Li; A. J. Ragauskas *Carbohydr. Polym.* 2012, 88, 789.
10. M. Deng; Q. Zhou; A. Du; J. van Kasteren; Y. Wang *Mater. Lett.* 2009, 63, 1851.
11. P. Gemeiner; M. Polakovič; D. Mislovicová; V. Štefuca *J. chromatogr. B* 1998, 715, 245.