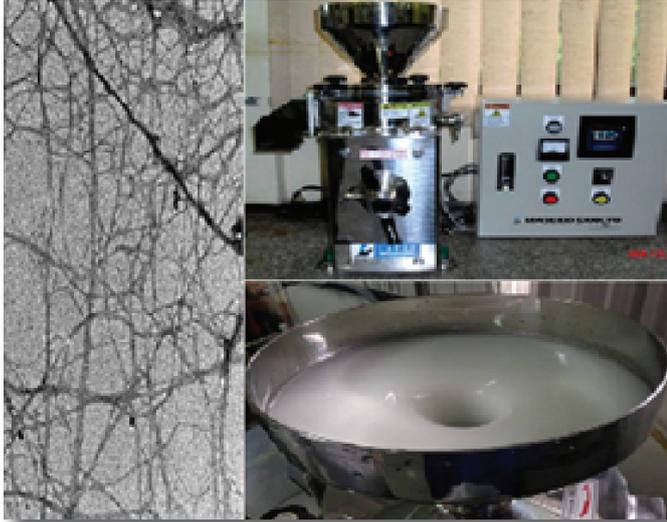


Fotos: Francine Ceccon Claro



Produção de nanofibrilas de celulose por desfibrilação mecânica em moinho coloidal

Washington Luiz Esteves Magalhães¹
Francine Ceccon Claro²
Mailson de Matos³
Elaine Cristina Lengowski⁴

O uso de nanoestruturas a partir de matérias-primas renováveis e biodegradáveis, como fibras lignocelulósicas, apresentam benefícios ecológicos e ambientais, além de apresentarem excelentes propriedades mecânicas e vantagens econômicas (EL NASCHIE, 2006).

A matéria-prima para produção de nanocelulose pode ter origem em madeira de reflorestamento, sobras de madeira, bagaços como o da cana-de-açúcar, cascas de coco e arroz, resíduos da agroindústria ricos em celulose ou ainda na matéria-prima para a fabricação do papel (ALTERNATIVAS..., 2017).

As nanofibrilas podem ser obtidas por processos químicos, enzimáticos e físicos. No processo físico, a formação de nanofibrilas ocorre pela desfibrilação da celulose submetida a um processo mecânico de homogeneização, onde é cisalhada, promovendo a exposição e abertura das superfícies anteriormente situadas no interior das fibras, as fibrilas e as

nanofibrilas (ANDRESEN et al., 2006; KOLAKOVIC et al., 2011). Este processo ocasiona um aumento da superfície externa, possibilitando uma maior área de contato e melhor ligação entre as fibrilas, conferindo-lhes aumento das propriedades de resistência.

Para a fibrilação de fibras vegetais por tratamentos mecânicos, utilizam-se principalmente, homogeneização, moagem e refinação (ABE et al., 2007). Todos estes métodos levam à produção de uma suspensão, com aspecto de gel, com elevado teor de água, que pode ainda ser transformado em pó por secagem, por aspersão ou liofilização (KOLAKOVIC et al., 2011).

Em trabalhos recentes, pesquisadores isolaram nanofibrilas de celulose a partir da polpa celulósica, por meio de processo mecânico de moagem, permitindo a obtenção de nanofibrilas com largura média de 15 nm e alguns micrometros de

¹ Engenheiro químico, doutor em Ciências e Engenharia de Materiais, pesquisador da Embrapa Florestas, Colombo, PR

² Química, doutoranda em Engenharia e Ciência dos Materiais na Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR

³ Engenheiro químico, doutorando em Engenharia e Ciência dos Materiais na Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR

⁴ Engenheira industrial madeireira, doutora em Engenharia Florestal, professora da Universidade do Contestado, Canoinhas, SC

comprimento (ABE et al., 2007; IFUKU et al., 2010; VARTIAINEN et al., 2011; WANG et al., 2013).

A nanocelulose é utilizada em nanocompósitos, fabricação de papel, fármacos, cosméticos, aditivos de revestimentos e embalagens de alimentos (ABDUL KHALIL et al., 2014).

O equipamento utilizado neste trabalho, para a produção das nanofibrilas, consiste de um moinho de pedras (Figura 1A) contendo um disco rotatório e um disco fixo (Figura 1B) com uma abertura ajustável entre eles, para que, por meio do contato mecânico, as fibras de celulose sejam desfibriladas por forças de cisalhamento geradas pelas pedras de moagem.

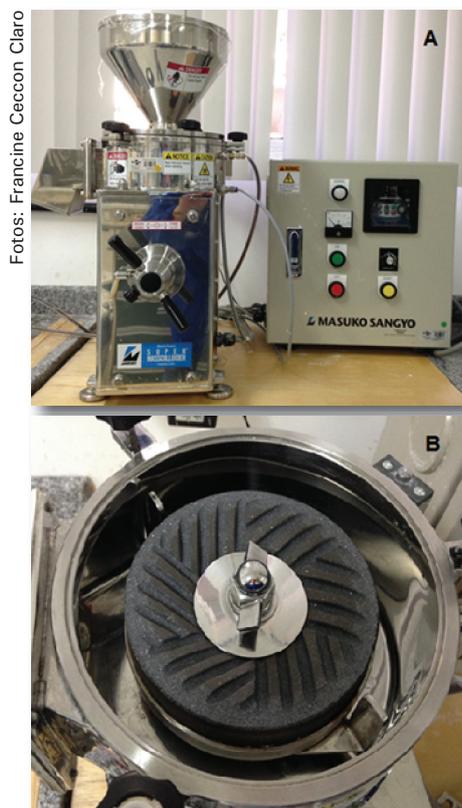


Figura 1. A) Moinho Super Masscolloider MKCA6-2J (Masuko Sangyo). B) Pedra de moagem inferior móvel do Moinho Super Masscolloider.

Material

- Moinho Super Masscolloider Masuko Sangyo modelo MKCA6-2J (Figura 2).
- Polpa celulósica branqueada (Figura 2).
- Água destilada.
- Liquidificador laboratorial.



Figura 2. Polpa celulósica branqueada.

Ajuste do moinho com água

O moinho é composto por duas partes físicas, o moinho propriamente dito (Figura 3A-1), onde ocorre o processamento da amostra, e uma caixa de comando elétrico central (Figura 3A-2).

Inicialmente, deve-se fechar as roscas do moinho (Figura 3b), evitando o vazamento de água. O moinho deve ser ajustado com água até que a corrente elétrica consumida no motor seja, no máximo, de 3 A, que pode ser verificado no medidor de corrente localizado na caixa de comando elétrico.

O ajuste entre os elementos de moagem do moinho é realizado por meio de uma rosca na parte frontal do moinho (Figura 3C-5). Para efetuar o ajuste, a trava lateral deve estar liberada (Figura 3C-4), puxando-a para cima. Ao movimentar a rosca para a direita, o disco móvel do moinho irá subir, diminuindo o espaço entre as pedras de moagem, ou ao movimentar a rosca para a esquerda o disco móvel irá descer, aumentando a distância entre as pedras.

Para o ajuste do moinho os seguintes passos devem ser seguidos, lembrando que o moinho não deve ser ligado sem água:

- Abrir a caixa de comando por meio da chave frontal (Figura 3D-7) e ligar a chave geral localizada dentro da caixa de comando (Figura 3E-12).

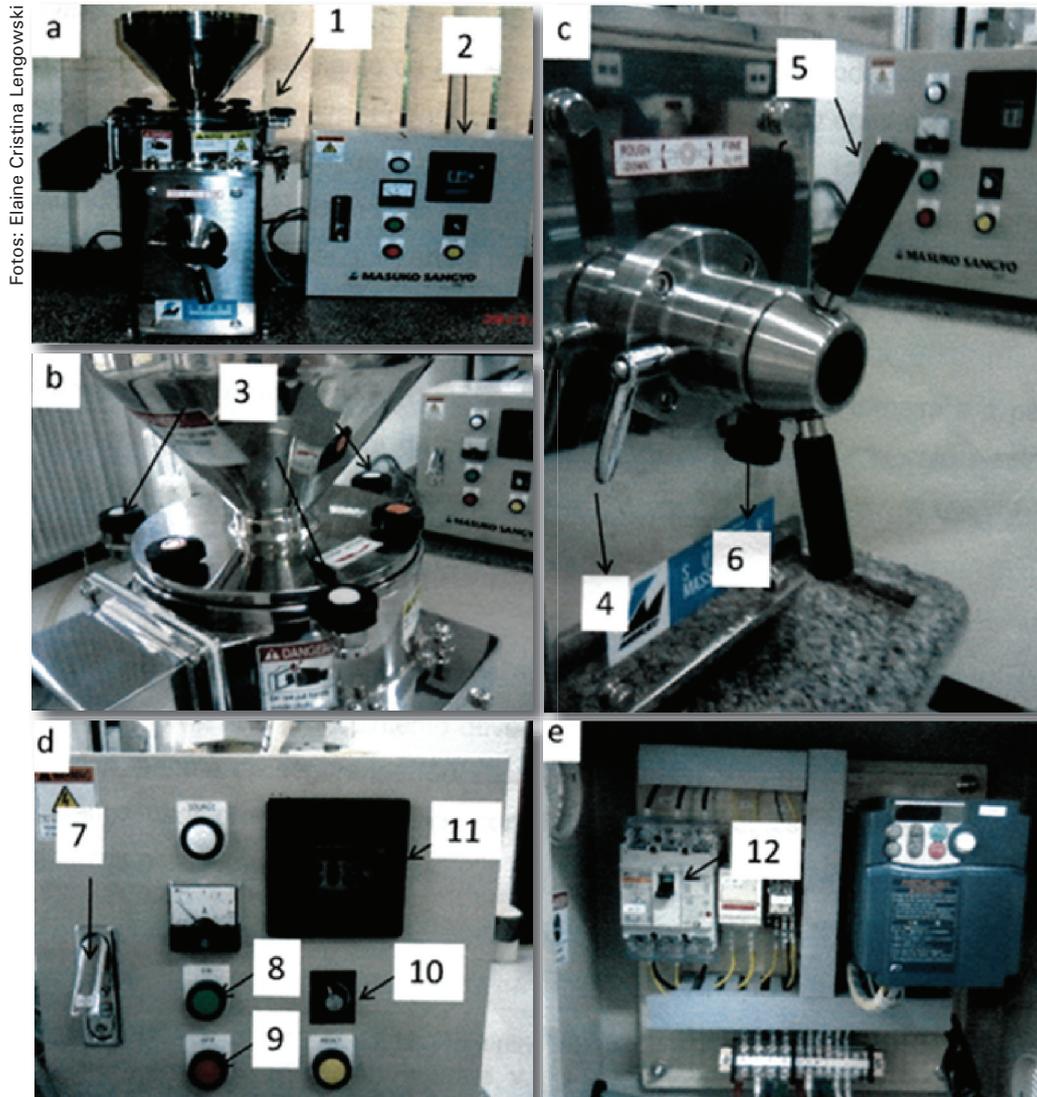


Figura 3. Moinho Super Masscolloider MKCA6-2 (Masuko Sangyo).

- Adicionar 1 L de água destilada no moinho.
- Ligar o moinho pelo botão externo da caixa de comando (Figura 3D-8).
- Avaliar o escoamento da água pelo moinho, que deve ser lento, observando que a amperagem não deve ultrapassar 3 A. A água que sai do sistema deve ser retroalimentada manualmente no moinho. Ao ligar o moinho, sempre manter água no sistema, evitando o contato entre as pedras.
- Caso a água esteja escoando rapidamente, aumentar o ajuste girando a rosca para a direita, diminuindo o espaço entre as pedras. Caso a amperagem esteja acima de 3 A, diminuir o ajuste, girando a rosca para a esquerda, aumentando o espaço entre as pedras.

Preparo da celulose

Pesar a polpa celulósica branqueada seca, de modo a se obter uma concentração de 2 - 3% em massa, em 2 L de água destilada, homogeneizando-a em liquidificador laboratorial.

Ajuste do moinho com amostra

Inserir a suspensão no moinho Super Masscolloider MKCA6-2J, ligado e ajustado para a moagem, sob rotação de 1.500 rpm (Figura 3D-11) - o ajuste é feito no botão de comando (figura 3D-10) -. Devem ser realizados de 15 a 20 passes até obter uma suspensão com aspecto de gel (Figura 4), sendo o passe equivalente a um ciclo completo de passagem

Foto: Mailson de Matos



Figura 4. Suspensão de nanocelulose de *Eucalyptus* sp.

da suspensão de celulose pelo moinho. Cada passe é realizado manualmente, realimentando o sistema, entretanto sempre mantendo uma quantidade de suspensão no moinho, evitando o contato entre as pedras e a contaminação da amostra.

Ao iniciar o processamento da amostra (Figura 5), observar o comportamento da corrente no amperímetro, na caixa de comando. A mesma não deve ultrapassar 3 A, devido à possibilidade de contato entre as pedras de moagem e a consequente contaminação da amostra.

Foto: Francine Ceccon Claro



Figura 5. Suspensão de celulose branqueada sendo alimentada no moinho para desfibrilação das fibras.

Caso a amperagem aumente com o início do processamento da amostra, destravar o moinho na trava lateral (Figura 3C-4) e girar a rosca para esquerda (Figura 3C-5), movendo o disco para baixo e diminuindo o atrito entre as pedras de moagem. Travar novamente o ajuste na trava lateral do moinho.

Cuidados a serem tomados

Ao terminar o processamento da amostra, sem desligar o moinho, realizar a limpeza do mesmo com água corrente até completa eliminação de resíduos da amostra.

Desligar o moinho na caixa de comando (Figura 3D-9). Abrir a caixa de comando por meio da chave frontal (Figura 3D-7) e desligar a chave geral (Figura 3E-12).

Abrir as roscas (Figura 3B-3). Remover a parte móvel superior do moinho e lavar com água corrente. A limpeza da parte fixa inferior deve ser realizada com água e escova macia. Recolocar a parte superior (Figura 3B) e fixar as roscas (Figura 3B-3).

Determinação do teor de nanofibrilas de celulose na suspensão produzida

Em triplicata, pesar aproximadamente 5g da suspensão de nanocelulose (M_i) em cadinho previamente seco, o qual deverá ser previamente pesado (M_c). Secar em estufa a 105 °C, por 12 horas. Pelo método gravimétrico, determinar o teor de celulose (TC) na suspensão, conforme a equação (1):

$$TC (\%) = \frac{(M_f - M_c)}{M_i} \times 100 \quad (1)$$

Sendo:

M_c = Massa do cadinho.

M_i = Massa inicial da suspensão de nanocelulose.

M_f = Massa final após a secagem (amostra seca + cadinho).

Nanofibrilas de celulose

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão permite avaliar as dimensões das nanofibrilas de celulose produzidas no moinho Super Masscolloider MKCA6-2J.

Para a microscopia é necessário diluir a amostra: cerca de uma gota da suspensão de nanocelulose 2% em 50 mL de água destilada e ultrassonicará-la durante 20 minutos. Após a diluição, depositar sobre uma grade de cobre (artefato destinado à análise no microscópio eletrônico de transmissão) uma gota

dessa diluição. Deixar em estufa a 35 °C até secar completamente.

O processo de desfibrilação mecânica resultou na fibrilação da parede celular das fibras da polpa celulósica, obtendo-se nanofibrilas com diâmetros a partir de 4 nm (Figura 6). A largura das fibras diminuiu de dezenas de micrômetros para nanômetros.

Foto: Francine Ceccon Claro

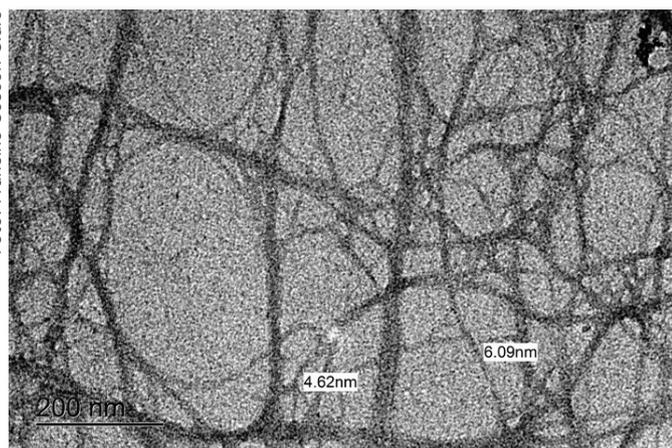


Figura 6. Micrografia de transmissão eletrônica de nanocelulose de *Eucalyptus* sp. obtida por desfibrilação mecânica.

Conclusão

O método de desfibrilação mecânica em moinho Super Masscolloider MKCA6-2J foi eficiente para a produção de nanofibrilas de celulose, produzindo fibrilas com diâmetro menores que 100 nm, característica de um nanomaterial. As nanofibrilas obtidas podem ser utilizadas na produção de nanopapel, aditivos de revestimento, fármacos, cosméticos entre outros.

Referências

- ABDUL KHALIL, H. P. S.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, Md N.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649-665, 2014. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.08.069.
- 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. DOI: 10.1021/bm700624p.
- ALTERNATIVAS de uma fibra vegetal: empresas brasileiras investem em nanocelulose, material com uso promissor para reforçar plástico, cimento e compor próteses e sensores. **Pesquisa FAPESP**, n. 253, p. 70-79, 2017.
- ANDRESEN, M.; JOHANSSON, L. -S.; TANEM, B. S.; STENIUS, P. Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. **Cellulose**, v. 13, n. 6, p. 665-677, 2006. DOI: 10.1007/s10570-006-9072-1.
- EL NASCHIE, M. S. Nanotechnology for the developing world. **Chaos, Solitons and Fractals**, v. 30, n. 4, p. 769-773, 2006. DOI: 10.1016/j.chaos.2006.04.037.
- IFUKU, S.; NOGI, M.; YOSHIOKA, M.; MORIMOTO, M.; YANO, H.; SAIMOTO, H. Fibrillation of dried chitin into 10-20 nm nanofibers by a simple grinding method under acidic conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 1, p. 134-139, 2010. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.02.006.
- KOLAKOVIC, R.; PELTONEN, L.; LAAKSONEN, T.; PUTKISTO, K.; LAUKKANEN, A.; HIRVONEN, J. Spray-dried cellulose nanofibers as novel tablet excipient. **AAPS PharmSciTech**, v. 12, n. 4, p. 1366-1373, 2011. DOI: 10.1208/s12249-011-9705-z.
- VARTIAINEN, J.; PÖHLER, T.; SIROLA, K.; PYLKKÄNEN, L.; ALENIUS, H.; HOKKINEN, J.; TAPPER, U.; LAHTINEN, P.; KAPANEN, A.; PUTKISTO, K.; HIEKKATAIPALE, P.; ERONEN, P.; RUOKOLAINEN, J.; LAUKKANEN, A. Health and environmental safety aspects of friction grinding and spray drying of microfibrillated cellulose. **Cellulose**, v. 18, n. 3, p. 775-786, 2011. DOI: 10.1007/s10570-011-9501-7.
- 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.

Comunicado Técnico, 404

Embrapa Florestas
Endereço: Estrada da Ribeira Km 111, CP 319
CEP 83411-000 - Colombo, PR
Fone: 41 3675-5600
www.embrapa.br/florestas
www.embrapa.br/fale-conosco/sac/

Embrapa

MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO



1ª edição
Versão digital (2017)

Comitê de Publicações

Presidente: *Patrícia Póvoa de Mattos*
Vice-Presidente: *José Elidney Pinto Júnior*
Secretária-Executiva: *Neide Makiko Furukawa*
Membros: *Álvaro Figueredo dos Santos, Gizelda Maia Rego, Guilherme Schnell e Schühli, Ivar Wendling, Luis Cláudio Maranhão Froufe, Maria Izabel Radomski, Marilice Cordeiro Garrastazu, Valderês Aparecida de Sousa*

Expediente

Supervisão editorial: *José Elidney Pinto Júnior*
Revisão de texto: *José Elidney Pinto Júnior*
Normalização bibliográfica: *Francisca Rasche*
Diagramação: *Neide Makiko Furukawa*