

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES NANONITROCELULÓSICOS A PARTIR DE
POLPA CELULÓSICA DE *Pinus* sp. E *Eucalyptus* sp.**

**Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso de Engenharia Industrial Madeireira,
Setor de Ciências Agrárias, Universidade
Federal do Paraná, como requisito parcial para
a obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Industrial Madeireira.**

Orientadora: Prof.^a Dr^a Mayara Elita Carneiro.

CURITIBA

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANNA LUISA FRANCO BAUMEL DE ANDRADE

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES NANONITROCELULÓSICOS A PARTIR DE
POLPA CELULÓSICA DE *Pinus* sp. E *Eucalyptus* sp.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Industrial Madeireira, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Industrial Madeireira.

Orientadora: Prof.^a Dr^a Mayara Elita Carneiro.

CURITIBA

2016

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	V
RESUMO.....	VI
ABSTRACT.....	VII
1 INTRODUÇÃO	8
2 OBJETIVO	9
3 REVISÃO DE LITERATURA	10
3.1 SETOR DE CELULOSE E PAPEL	10
3.2 NANOTECNOLOGIA.....	11
3.3 NITROCELULOSE	14
3.4 NANOCELULOSE	17
4 MATERIAIS E MÉTODOS	19
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	22
6 CONCLUSÕES	26
REFERÊNCIAS.....	27

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - FÓRMULA ESTRUTURAL NITROCELULOSE	14
FIGURA 2 - FÓRMULA REAÇÃO DE NITRAÇÃO	14
FIGURA 3 - FÓRMULA ESTRUTURAL B-D – GLUCOSE	17
FIGURA 4 - SUSPENSÃO NANOCELULÓSICA	19
FIGURA 5 - FLUXOGRAMA DO ESQUEMA EXPERIMENTAL	21
FIGURA 6 - FILMES A. NITRONANOCELULÓSICOS E B. NANOCELULÓSICOS	22
FIGURA 7 - ESPECTRO FTIR PARA AS AMOSTRAS DE NANOCELULOSE E NANONITROCELULOSE	23
TABELA 1 - RESULTADOS – ENSAIO DE TRAÇÃO (N/mm ²) – (n=10 POR CADA AMOSTRAGEM)	24
TABELA 2 - RESULTADOS – TESTE ABSORÇÃO (G/m ²) – (n=7 POR CADA AMOSTRAGEM)	25

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE FILMES NANONITROCELULÓSICOS A PARTIR DE POLPA CELULÓSICA DE *Pinus* sp. E *Eucalyptus* sp.

O objetivo deste trabalho foi produzir filmes nanonitrocelulósicos a partir de nanofibrilas da mistura de madeiras de *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp., que foram obtidas por processo de desfibrilação mecânica. Foram realizadas as nitrações das nanoceluloses e verificada a influência da nitração nas características dos filmes nanoestruturados obtidos. Após a desintegração das fibras através do uso do moinho desfibrilador, a suspensão celulósica transforma-se numa suspensão nanocelulósica. Essa suspensão sofreu um processo de nitração a partir de uma determinada relação (1,56ml de HNO_3 ; 4,68ml de H_2SO_4 ; 7,02g de $NaOH$ e 100g de nanocelulose). Para cada tratamento foram produzidas dez repetições (filmes), totalizando 20 filmes. Estes filmes foram filtrados à vácuo, e posteriormente secos na máquina formadora de papel. A caracterização dos filmes foi realizada através dos testes de tensão e absorção e posterior obtenção dos espectros FTIR. O filme nitronanocelulósico apresentou-se mais enrugado e o nanocelulósico mais liso, similares aos resultados descritos na literatura. A nanonitrocelulose mostrou-se mais eficiente do teste de absorção, porém no ensaio de tensão mostrou-se inferior.

Palavras-Chave: Nano materiais; Nanocelulose; Nitração; *Pinus*; *Eucalyptus*; Desfibrilação; Filmes; Nitronanocelulósico; Nanocelulósico; Absorção; Tensão.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF NITRONANOCELLULOSICS FILMS FROM THE PULP OF *Pinus sp.* AND *Eucalyptus*

The aim of this work was to produce nitronanocelulosics films from nanofibrils mixtures of *Pinus sp.* and *Eucalyptus sp.*, woods were obtained by mechanical defibrillation process. The nanocellulosics nitrations were done and finally verified the influence of nitration in the characteristics of nanostructured films. After the disintegration of the fibers by defibrillator mill, the pulp suspension becomes a nanocellulosic suspension. This suspension then under went a process of nitration from a predetermined relationship (1,56ml of HNO_3 ; 4,68ml of H_2SO_4 ; 7,02g of $NaOH$ and 100g of nanocellulosic). For each treatment were produced ten repetitions, in a total of 20 films. Films were filtered by vacuum and dried in the forming machine paper. The characterization of films was made by tension and absorption and FTIR spectra. The nitronanocellulosic film presented is more wrinkled and smoother nanocellulosic present are similar to those described in the literature. The nano nitro cellulose was more efficient in absorption test, in tension results were low.

Keywords: Nano materials; Nanocellulose; Nitration; *Pinus*; *Eucalyptus*; Desfibrillation; Films; Nitronanocellulosics; Nanocellulosics; Absorption; Tension.

1 INTRODUÇÃO

A produção de celulose tem grande participação na Economia Mundial, sendo o Brasil, atualmente, o quarto maior produtor mundial, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, Canadá e China. Em 2013, o Brasil chegou a produzir 14 milhões de toneladas de celulose. O *Eucalyptus* sp., ao lado do *Pinus* sp., é a principal matéria prima desta indústria no Brasil,

A partir dela, desenvolveu-se então a nanocelulose, que é um produto que promete revolucionar a indústria de base florestal e outros setores que compõem a economia mundial. Se torna tão promissora por ser um produto forte, leve, reativo, elétrico, renovável, biodegradável e barato.

A nanocelulose tem muitas aplicações, como por exemplo o papel para escrever, embalagens, impressões, cartão, tintas, revestimentos, recipientes para produtos farmacêuticos, indústria têxtil, cimento, adesivos e até no tratamento de água.

Filmes nanocelulósicos podem servir como materiais para embalagens mostrando-se também com boas propriedades de barreira contra oxigênio e a gordura, ao contrário dos plásticos sintéticos. Contudo a natureza hidrofílica dos filmes de polímeros naturais resulta em materiais higroscópicos, fato que reduz as propriedades de barreira dos mesmos a níveis elevados de umidade (AULIN *et al.*, 2010).

A nitrocelulose é um polímero derivado da celulose, utilizado na fabricação de lacas, de coberturas de alta flexibilidade para papéis de embalagens, de tintas de impressão, de adesivos e explosivos (TEMMING *et al.*, 1973). Desta maneira, o intuito desta pesquisa é produzir um nano material de celulose e nitrado para verificar possíveis propriedades e potencialidades.

2 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho foi produzir filmes nanonitrocelulósicos a partir de nanofibrilas da mistura de madeiras de *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp., obtidas por processo de desfibrilação mecânica.

Os objetivos específicos foram:

1. Obter nanocelulose a partir de polpa deslignificada;
2. Realizar a nitração das nanoceluloses;
3. Verificar a influência da nitração nas características dos filmes nanoestruturados.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 SETOR DE CELULOSE E PAPEL

No Brasil, as duas principais fontes de madeira utilizadas para a produção de celulose são as florestas plantadas de pinus e de eucalipto, responsáveis por mais de 98% do volume produzido. A celulose também pode ser obtida de outros tipos de plantas, não-madeiras, como bambu, babaçu, sisal e resíduos agrícolas (bagaço de cana-de-açúcar). Após o cultivo, crescimento e colheita das florestas plantadas, a madeira é descascada e picada em pequenos pedaços, chamados cavacos. Em seguida, os cavacos são selecionados para remoção de lascas e serragens e, depois, submetidos a processos mecânicos e químicos para a produção da celulose (BRACELPA, 2010).

Na primeira etapa desse processo, os cavacos são submetidos a um cozimento, em um equipamento chamado digestor, com a utilização de água, produtos químicos, pressão e temperaturas da ordem de 150°C. O objetivo é separar as fibras de celulose da lignina – substância que une essas fibras, aumentando a rigidez da parede celular vegetal, e que constitui, juntamente com a celulose, a maior parte da madeira das árvores e arbustos. Depois da separação, as fibras celulósicas formam uma pasta marrom que, na próxima etapa do processo, passa por uma série de processos e reações químicas, responsáveis por depurar, lavar e branquear essa polpa até a alvura desejada (IBA, 2014).

Após essas etapas, a celulose seguirá, basicamente, dois caminhos distintos:

1 - Será bombeada para uma máquina de papel – no caso de fábricas integradas (que têm base florestal e produzem celulose e papel);

2 - Passará por um processo de secagem e será estocada em fardos, para posterior comercialização para fábricas de papel, como celulose de mercado.

A lignina, após a separação das fibras não é descartada. Ela passa por outro processo que gera energia e, ao mesmo tempo, recupera os reagentes químicos usados no cozimento (IBA, 2014).

Dois tipos de celulose, com diferentes características físicas e químicas, são utilizados na produção de papel, sendo elas:

Fibra longa: A celulose de fibra longa, originária de espécies coníferas como o pinus – plantada no Brasil –, tem comprimento entre 2 e 5 milímetros. É utilizada na fabricação de papéis que demandam mais resistência, como os de embalagens, e nas camadas internas do papel cartão, além do papel jornal.

Fibra curta: A celulose de fibra curta, com 0,5 a 2 milímetros de comprimento, deriva principalmente do eucalipto. Essas fibras são ideais para a produção de papéis de imprimir e escrever e de fins sanitários (papel higiênico, toalhas de papel, guardanapos). As fibras do eucalipto também compõem papéis especiais, entre outros itens. Elas têm menor resistência, com alta maciez e boa absorção (BRACELPA, 2013).

Altos investimentos da indústria e o desenvolvimento econômico do Brasil tiveram impactos expressivos na produção de celulose na última década. O segmento praticamente dobrou o volume de celulose produzido nesse período, com um crescimento médio de 6,5% ao ano, números singulares se comparados aos mercados mais tradicionais dessa indústria. Em 2008, o setor teve uma grande conquista: alcançou o posto de quarto produtor mundial de celulose – atrás apenas de Estados Unidos, Canadá e China. O recorde foi obtido em um período adverso, durante a crise financeira internacional. A posição foi mantida em 2010, quando o setor produziu 14 milhões de toneladas de celulose. Em 2012, a produção brasileira de celulose chegou a 14 milhões de toneladas (BRACELPA, 2013).

Nos últimos anos, o consumo sustentável de energia e de água, no processo de produção da celulose, tem alcançado conquistas significativas. Além disso, as empresas de celulose e papel investem em sistemas para produção limpa e tratamento de efluentes gerados nesse processo (BRACELPA, 2013).

3.2 NANOTECNOLOGIA

Recentemente, a nanotecnologia tem atraído um considerável interesse científico devido aos novos usos potenciais de partículas em escala nanométrica (THUADAIJ e NUNTIYA, 2008). As nanopartículas têm aplicações em um vasto

campo, com o propósito de fabricar ou modificar materiais com as mais variadas utilizações tecnológicas (SEFFF *et al.*, 2010).

A nanociência e a nanotecnologia são de caráter multidisciplinar e tratam do entendimento e controle da matéria na escala manométrica, pela qual se pode ter acesso a novas propriedades e comportamento dos materiais. Enquanto a primeira visa a compreender esses fenômenos, a segunda tem por meta a sua aplicação de forma prática e técnica (MEDEIROS; MATTOSO, 2006).

O estudo de materiais cujos tamanhos das partículas que os constituem encontram-se na faixa dos nanômetros (chamados de nanomateriais) ganhou importância significativa no final do século XX, levando ao aparecimento e consolidação de toda uma área do conhecimento, hoje reconhecida como “Nanociência e Nanotecnologia”. De fato, nos primeiros anos do século XXI é raro encontrar pessoas que de alguma forma nunca tenham se deparado com estes termos. A área da Nanociência e Nanotecnologia extrapolou os limites da academia e da indústria e, rapidamente, atingiu o público em geral, trazendo consigo promessas de uma verdadeira revolução de costumes, alimentando a imaginação da indústria da ficção científica (ZARBIN, 2007).

De maneira direta, pode-se apoiar a Nanociência e Nanotecnologia sobre um grande alicerce: o fato de que as propriedades dos materiais, da maneira pela qual são conhecidas, são fortemente dependentes do tamanho das partículas deste material. Em outras palavras, todas as propriedades dos materiais (ópticas, elétricas, magnéticas, de transporte, catalíticas etc.), manifestam-se a partir de um determinado tamanho, chamado de crítico. Quando as partículas deste material estão abaixo deste tamanho crítico, esta propriedade se torna diferenciada. Para um mesmo material, frequentemente o tamanho crítico é diferente para cada uma das suas propriedades (por exemplo, o tamanho crítico para propriedades ópticas de um determinado nanomaterial pode ser 20 nm, enquanto que para as propriedades magnéticas pode ser 80 nm). Para uma mesma propriedade, o tamanho crítico é diferente para diferentes materiais. Além disso, quando abaixo do tamanho crítico, as propriedades do material dependem também da forma das partículas, ou seja, nanopartículas esféricas com diâmetro de 5 nm têm propriedades diferentes daquelas encontradas para o mesmo material, mas com nanopartículas na forma de bastão com 5 nm de comprimento (ZARBIN, 2007).

Estas considerações mostram uma realidade extremamente interessante: novos materiais, com novas propriedades e possibilidades de utilização, podem ser preparados através do controle do tamanho e da forma das partículas de materiais já conhecidos. Este efeito de tamanho é característico da matéria e se manifesta devido a vários motivos, cujos detalhamentos não fazem parte dos objetivos deste texto. A alta razão superfície/volume e o fato de que os portadores de carga, em nanomateriais, ficam confinados nas dimensões reduzidas das partículas, são alguns dos fatores que contribuem para esta realidade. Desta forma, todas as classes de materiais (metais, semicondutores, cerâmicas, polímeros, compósitos) podem ter suas propriedades moduladas sem que se altere sua composição química e/ou estrutura tridimensional, mas única e tão somente pelo controle do tamanho e formato de suas partículas. A Nanociência e Nanotecnologia levou a uma grande mudança de paradigma nas ciências dos materiais: um dos vértices da pirâmide foi modificado. Para se obter a propriedade desejada deve-se procurar não só a composição química e a estrutura do material, como também o tamanho e o formato de suas partículas (ZARBIN, 2007).

Desta forma, pode-se definir nanomateriais como sendo materiais que possuem ao menos uma dimensão na faixa de tamanho nanométrica, abaixo do tamanho crítico capaz de alterar alguma de suas propriedades. Em muitos dos textos recentes sobre Nanociência e Nanotecnologia costuma-se arbitrar valores fronteiros para as dimensões de um nanomaterial, por exemplo, até 100 nm. Este procedimento é absolutamente equivocado. Só existe um nanomaterial se existir uma propriedade que se manifesta exclusivamente devido ao tamanho reduzido, e esta propriedade é diferente do material massivo. Da mesma forma, não basta um material ter dimensões nanométricas para ser considerado um nanomaterial. Por exemplo, se temos um composto contendo partículas esféricas de 200 nm, mas todas as propriedades deste composto têm tamanhos críticos inferiores a 150 nm (portanto este material está acima do tamanho crítico de todas as suas propriedades), este não é considerado um nanomaterial, apesar de ter partículas em dimensões nanométricas (ZARBIN, 2007).

3.3 NITROCELULOSE

A nitrocelulose é um polímero derivado da celulose, utilizado na fabricação de lacas (para proteção e decoração de superfícies metálicas e de madeira), de coberturas de alta flexibilidade para papéis de embalagens, de tintas de impressão, de adesivos e explosivos (TEMMING *et al.*, 1973).

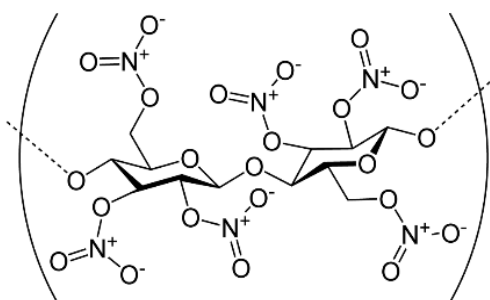


FIGURA 1 - FÓRMULA ESTRUTURAL NITROCELULOSE

FONTE: GUIMARÃES, R.

A celulose é um polímero natural obtido a partir da polpa da madeira ou de fibras das sementes de algodão. Ela é constituída por unidades repetidas de glicose. Os grupos OH formam fortes ligações de hidrogênio entre as moléculas da celulose, dificultando a ação do calor e de solventes para que não haja decomposição química. No entanto, após tratamento com ácido nítrico na presença de ácido sulfúrico, ocorre ataque da espécie nitrônio ao oxigênio das OH, gerando o grupamento $-ONO_2$, (Figura 2) (CARDOZO, 2015).

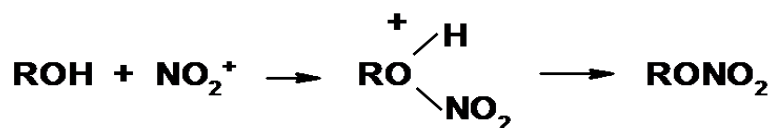


FIGURA 2 - FÓRMULA REAÇÃO DE NITRAÇÃO

FONTE: CARDOZO, M.

Em teoria, todos os três grupos OH de cada unidade da glicose podem ser substituídos, resultando em trinitrato de celulose, que contém mais de 14% de nitrogênio. Na prática, existe também dinitração e até mononitração em diferentes partes do polímero de celulose, ficando a média de 1,8 a 2,8 grupos nitro adicionados por molécula, com um conteúdo de nitrogênio entre 10,5% e 13,5% (CARDOZO, 2015).

A Trinitrocelulose, nitrocelulose, nitrato de celulose, ou algodão-pólvora, é um composto obtido basicamente da trinitração da celulose (normalmente utiliza-se o algodão comum). É muito usado na fabricação de detonadores elétricos e seu aspecto assemelha-se muito ao algodão ou a um líquido gelatinoso ligeiramente amarelo ou incolor com odor a éter (CARDOZO, 2015).

Ainda, segundo CARDOZO (2015), o grau de nitração determina a solubilidade e a inflamabilidade do produto final. Nitrocelulose com alto teor de nitrogênio, ou seja, com mais de 12,5%, forma uma substância fofa, conhecida como algodão-pólvora. O algodão-pólvora é instável ao calor e mesmo uma amostra cuidadosamente preparada pode decompor-se rapidamente em temperaturas superiores a 150 °C. O algodão-pólvora é empregado em pólvoras sem fumaça, propulsores de foguetes e explosivos. A nitrocelulose com teor de nitrogênio mediano (entre 10,5% e 12,5%) também é termo-instável, porém se decompõe menos violentamente do que o algodão-pólvora, e é solúvel em álcoois e éteres. A nitrocelulose deste tipo é conhecida por vários nomes tais como piroxilina e algodão colódio, sendo empregada como um agente formador da película de tintas à base de solventes, revestimentos de proteção, e até alguns esmaltes de unha.

Historicamente, CARDOZO (2015) cita que os franceses Braconnot (1833) e Pelouze (1838) foram os primeiros a descobrir que materiais como serragem, algodão e papel, tratados com ácido nítrico, geravam um produto violentamente inflamável com o qual se podia fazer revestimentos, filmes e outros artigos. Contudo, somente em 1846, Schönbein, um químico suíço, foi capaz de aumentar o grau de nitrificação e, portanto, a inflamabilidade do produto, utilizando fibra de algodão submetida à imersão em mistura de ácidos nítrico e sulfúrico, registrando as primeiras patentes. A partir de então passou-se a usar a solução de nitrocelulose em álcool e éter etílico para a formação da película transparente que, ao longo do século 19 até

meados do século 20, foi usada na produção de filmes fotográficos, como selante e até antisséptico.

O uso da nitrocelulose como ingrediente de pólvora se deu após 1860. No início ocorreram muitas explosões desastrosas, causadas em parte pela incapacidade de compreender que a nitrocelulose é um material instável e que está sujeita à decomposição. Em 1868, o químico Inglês Sir Frederick Augustus Abel mostrou que os métodos existentes para a lavagem da nitrocelulose, após a nitração, eram insuficientes e que o ácido residual causava instabilidade (CARDOZO, 2015).

Em 1880 o engenheiro francês Paul Vieille adicionou estabilizantes especiais para neutralizar os produtos de decomposição, dando origem à primeira forma estável e confiável de pólvora sem fumaça, que foi amplamente usada na I Guerra Mundial. Com o passar dos anos outros usos foram descobertos, porém sua maior utilização continuava na indústria de tintas. Atualmente restringiu-se o uso de revestimentos de nitrocelulose, devido ao seu alto conteúdo de compostos orgânicos voláteis, mas para certos tipos de tintas ela continua sendo o polímero formador (CARDOZO, 2015).

A nitrocelulose, também chamada de algodão nitrado, algodão pólvora ou nitrato de celulose, é uma macromolécula obtida a partir do processo de nitração mais ou menos completa da celulose (GUIMARÃES, 2012).

A principal matéria – prima para a produção de nitrocelulose é a celulose, retirada principalmente da madeira e do linter de algodão (com até 98% de pureza). A celulose, encontrada na parede celular das células vegetais (que compõe cerca de 33% da massa da planta), é um polímero cujo monômero é o β - D –glucose, ou seja, é uma macromolécula de carboidrato, que pode chegar a possuir cerca de 1500 a 10000 unidades, podendo atingir peso molecular de até 300000 u (GUIMARÃES, 2012).

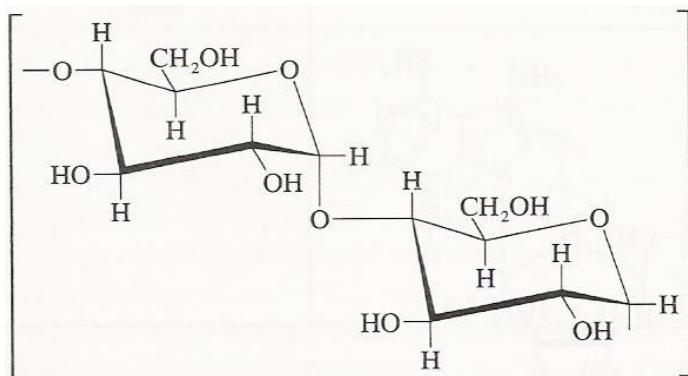


FIGURA 3 - FÓRMULA ESTRUTURAL B-D – GLUCOSE

FONTE: GUIMARÃES, R.

Cada monômero da celulose possui uma hidroxila primária, mais reativa, e duas secundárias. Estas funções são responsáveis por reagirem com o ácido nítrico e formarem, posteriormente, a nitrocelulose. Tal processo se dá pela imersão da matéria – prima em uma solução sulfonítrica (mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico). Na reação, o hidrogênio do grupo hidroxila é substituído pelo $-NO_2$ (do ácido nítrico através de uma reação do tipo esterificação de forma parcial (GUIMARÃES, 2012).

3.4 NANOCELULOSE

O desenvolvimento de nanomateriais biodegradáveis de alta qualidade e valor agregado a partir de resíduos madeireiros gerados nas indústrias apresenta-se como uma alternativa interessante e compatível com as vigências atuais da sustentabilidade de diminuição da dependência da sociedade dos produtos à base de petróleo (GOETZ *et al.*, 2009; OKSMAN *et al.*, 2006).

Para tanto, é possível utilizar uma metodologia relativamente simples e limpa para geração de estruturas de nanocelulose, denominadas de “celulose microfibrilada”, a qual, por sua vez, pode ser destinada à produção de filmes nanocelulósicos. Esses podem ser considerados papéis especiais com propriedades distintas em relação aos produtos convencionais, o que inclui transparência, maior

resistência mecânica e maior estabilidade térmica. A nanocelulose é simplesmente fibra de madeira quebrada em nanoescala, que passa a ter propriedades especiais (HENRIKSSON *et al.*, 2007).

Nas últimas décadas, os polímeros reforçados com nanofibras de celulose ou seus derivados têm atraído a atenção de muitos pesquisadores devido às questões ambientais, e ainda devido a melhoria das propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradabilidade, em virtude principalmente do tamanho nanométrico e da alta cristalinidade da celulose incorporada. Os nanocompósitos com nanocelulose incorporada podem ter suas propriedades mecânicas e de barreira melhoradas quando comparados a polímeros sem a presença do aditivo (MACHADO, 2014).

A fibra de nanocelulose possui propriedades que permitem a sua aplicação para o aprimoramento das propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósitos, para formação de produtos biodegradáveis, para uso como placebo em indústria farmacêutica, para indústria de cosméticos e para a indústria de papel na fabricação de nanofilmes de celulose (MACHADO, 2014).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foi utilizada polpa *Kraft* branqueada obtida de misturas da madeira de *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp., cedida por uma empresa de Papel e Celulose. A polpa passou pelo processo mecânico de desintegração das fibras durante o tempo de cinco minutos com o objetivo de promover a individualização das mesmas.

Este material compôs uma suspensão juntamente com água destilada na concentração 3% base massa seca (IWAMOTO *et al.*, 2008). Para o processo mecânico de desfibrilação foi utilizado o moinho *Super Masscolloider Masuko Sangyo* (MKCA6-3; Masuko Sangyo Co., Ltd.). Foram realizadas 8 passagens pelo moinho, seguindo recomendações de VIANA (2013).

Após os oito passes pelo moinho desfibrilador a suspensão celulósica transforma-se numa suspensão estabilizada ou suspensão nanocelulósica (Figura 5).

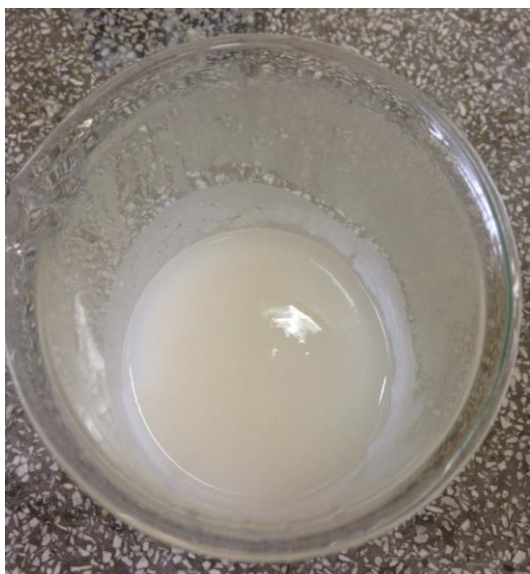


FIGURA 4 - SUSPENSÃO NANOCELULÓSICA

FONTE: AUTOR.

Essa suspensão sofreu um processo de nitração a partir de uma relação de:

- 1,56ml de HNO_3 ;

- 4,68ml de H_2SO_4 ;
- 7,02g de $NaOH$;
- 100g de nanocelulose.

Essa relação foi determinada a partir da análise do Manual Didático de Polpa e Papel (2013).

Primeiramente adicionou-se ácido nítrico (HNO_3 ;) e posteriormente o ácido sulfúrico (H_2SO_4); após 30 minutos adicionou-se o catalisador ($NaOH$) e o material foi colocado para resfriar.

Para produção dos filmes nanocelulósicos foi estabelecida uma gramatura desejada de 60 g/m². Com base neste valor e com a umidade de cada suspensão nanocelulósica determinada, foram calculadas as massas necessárias para atingir esta mesma gramatura para todos os tratamentos, considerando a área de cada filme nanoestruturado igual a 113 cm². Para cada tratamento foram produzidas dez repetições, totalizando 20 filmes. Os filmes nanocelulósicos foram produzidos por meio da deposição da suspensão nanocelulósica sobre o conjunto papel-filtro sob uma tela de nylon para serem filtrados a vácuo.

Foram então secos na máquina formadora de papel sob temperatura média de 70°C e pressão constante de 80 KPa, durante 15 a 20 minutos. Os filmes nanoestruturados foram previamente acondicionados em sala climatizada com temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa do ar de 50 ± 2% (Norma TAPPI T402 – om⁻⁹⁴) para posterior confecção dos corpos de prova e realização dos ensaios de absorção e resistência à tensão.

Os espectros FTIR foram obtidos para a nanocelulose e a nanonitrocelulose utilizando o espectrofotômetro da marca Bruker, modelo Tensor 37, instrumento que tem base em interferometria e transformada de Fourier, equipado com o acessório *Pike Easy* e operando no modo de absorbância. Foram efetuadas 16 varreduras (scans), com resolução de 4 cm⁻¹, na faixa espectral de 500 a 4000 cm⁻¹. Os espectros foram coletados nos filmes, com cinco repetições para cada amostra, dos quais posteriormente calculou-se o espectro médio.

As diferentes etapas do trabalho para a produção dos filmes nanonitrocelulósicos são ilustradas no Fluxograma presente na Figura 5.

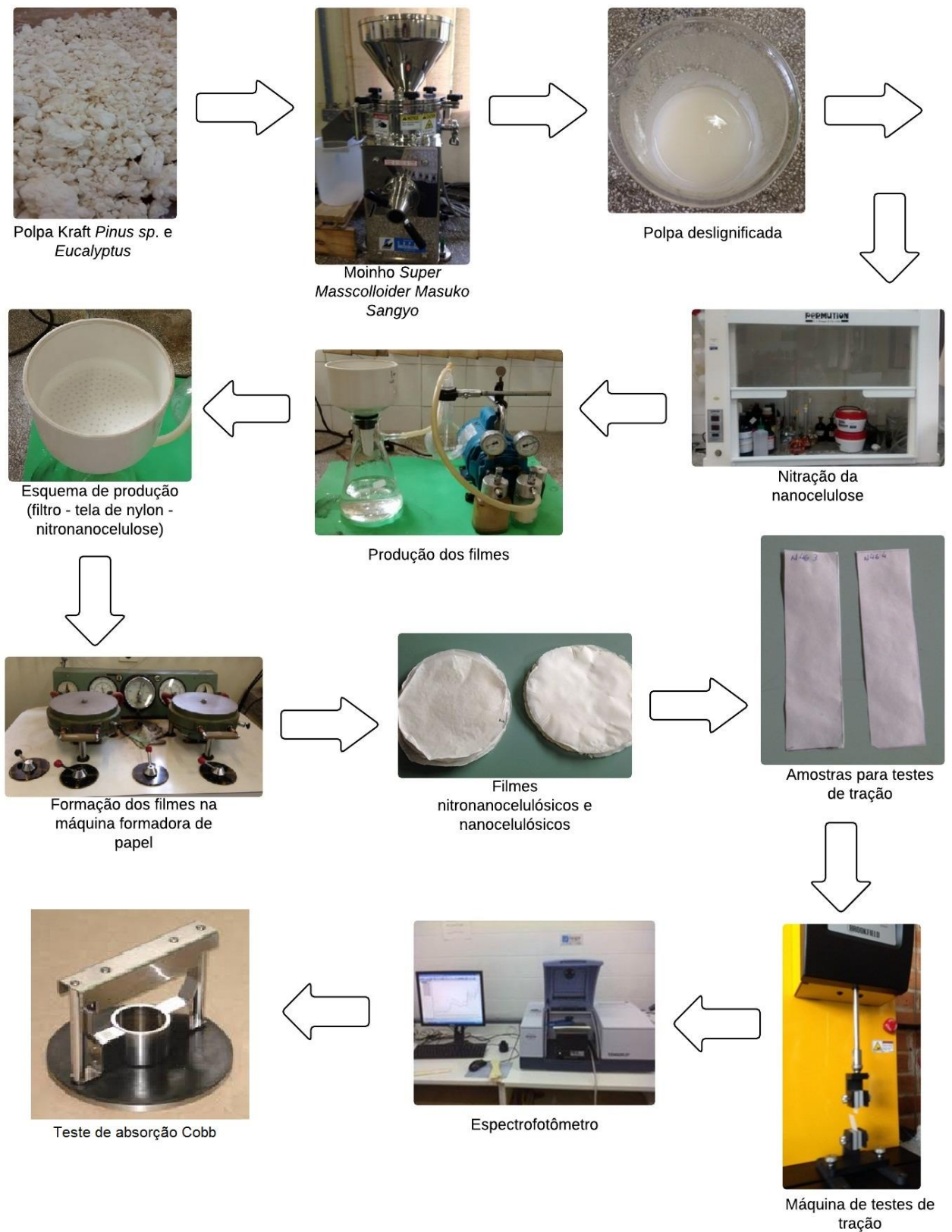


FIGURA 5 - FLUXOGRAMA DO ESQUEMA EXPERIMENTAL

FONTE: AUTOR

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 6 mostra o aspecto visual dos filmes produzidos. A Figura 6-A corresponde ao filme nitronanocelulósico e a Figura 6-B corresponde ao filme nanocelulósico.

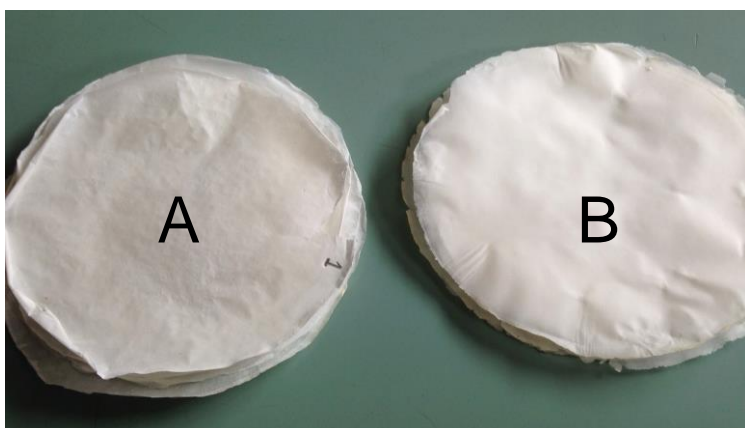


FIGURA 6 - FILMES A. NITRONANOCELULÓSICOS E B. NANOCELULÓSICOS

FONTE: AUTOR

O filme nitronanocelulósico apresentou-se mais enrugado, enquanto o filme nanocelulósico mais liso. O filme enrugado pode ter sido resultado da nitração realizada. Os filmes nanocelulósicos produzidos apresentam-se similares aos descritos na literatura por VIANA (2013) e WANG *et al.* (2013).

Pelo espectro FTIR (Figura 8) foi possível identificar as principais alterações químicas que ocorreram com a nitração da nano celulose.

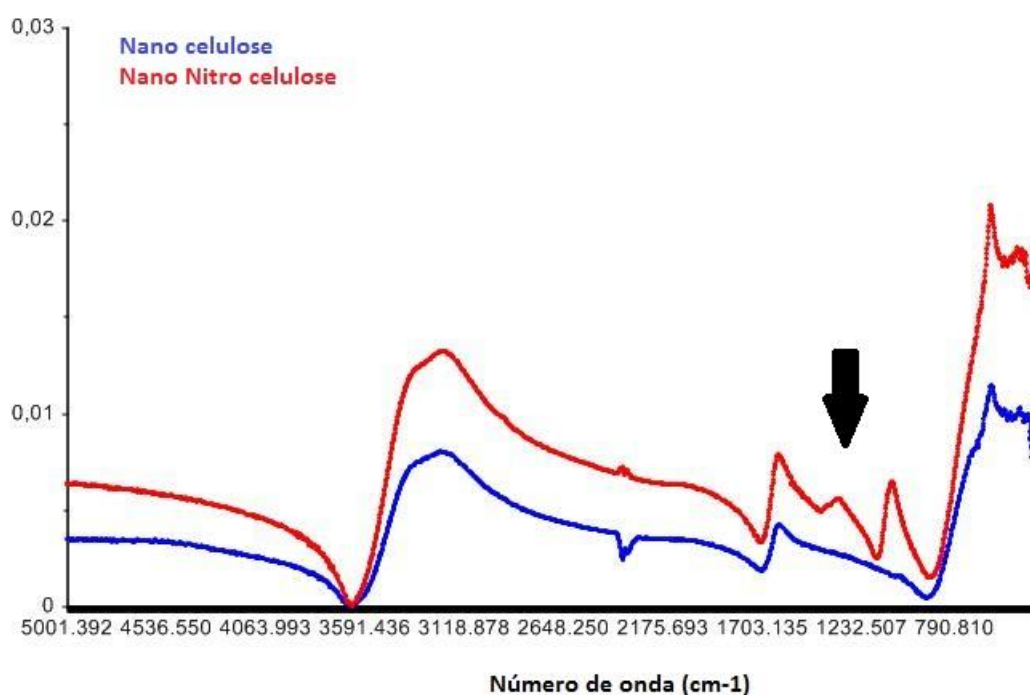


FIGURA 7 - ESPECTRO FTIR PARA AS AMOSTRAS DE NANOCELULOSE E NANONITROCELULOSE

FONTE: AUTOR

A nitração interferiu nos espectros, onde houve uma maior absorção nas bandas 3362 e 3191 cm^{-1} , características de ligações $N - H$. Observou-se a presença de uma banda em 1633 cm^{-1} e 702 cm^{-1} característico da ligação NH_2 (RODRIGUES *et al.* 2016). Na região indicada entre $1500 - 1200\text{ cm}^{-1}$ ocorrem a presença de bandas que também correspondem à deformação de grupos OH primários e secundários, e entre $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ aparecem as bandas de estiramento de grupos ($C - O$), regiões propícias à ligações.

Os filmes foram submetidos também ao ensaio de tração, e os resultados estão expressos na Tabela 1.

	Resistência à tração (N/mm ²)	
	N (nanocelulose)	NN (nanocelulose nitrada)
Máximo	10,42	5,62
Mínimo	6,10	2,06
Média	8,46	3,72
Coef. Variação (%)	20,03	27,55
DP	1,69	1,03

Nota: n = número de testes, DP = desvio-padrão

TABELA 1 - RESULTADOS – ENSAIO DE TRAÇÃO (N/mm²) – (n=10 POR CADA AMOSTRAGEM)

Observou-se que os filmes produzidos com nano celulose nitrada apresentam resistência à tração menor, 3,72 N/mm², quando comparado aos filmes de nano celulose, 8,46 N/mm². A nitrção pode ter modificado a estrutura da celulose e modificado o empacotamento cristalino, deixando a estrutura molecular mais fragilizada, quando submetidos ao ensaio de tensão.

Filmes formados por celulose microfibrilada apresentam propriedades mecânicas consideradas satisfatórias para serem substitutos em aplicações para embalagens (HENRIKSSON *et al.*, 2007). VIANA (2013) produziu filmes nano estruturados de polpa Kraft (*Pinus*) e o índice de tensão para os filmes que não sofreram processo de deslignificação apresentaram valores médios variando de 40,89 a 103,13 Nm/g.

No geral, quando comparado com a literatura, os filmes produzidos neste trabalho apresentaram valores inferiores, fato relacionado à natureza da polpa celulósica, pois neste trabalho têm-se a presença de mistura de fibras de *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp., o que interfere nos valores de resistência à tração.

Os filmes também foram submetidos ao Teste de absorção e os resultados estão expressos na Tabela 2.

	Absorção (g/m ²)	
	N (nanocelulose)	NN (nanocelulose nitrada)
Máximo	41,9995	96,9832
Mínimo	24,3783	8,0219
Média	33,1227	46,2014
Coef. Variação	20,8805	76,7628
DP	6,9162	35,4655

Nota: n = número de testes, DP = desvio-padrão

TABELA 2 - RESULTADOS – TESTE ABSORÇÃO (G/m²) – (n=7 POR CADA AMOSTRAGEM)

Segundo CATUNDA (2012), os resultados do Teste Cobb obtidos para os papéis Kraft, Reciclado e Industrial, foram, respectivamente: 20 g/m², 52,17 g/m² e 97,14 g/m².

A absorção foi superior nas amostras que sofreram nitração. Segundo SJÖSTRÖM e ALEN (1999), fatores tais como a porosidade, a rugosidade da superfície, o teor de umidade e a hidrofobicidade dos filmes ou papéis, podem influenciar na resistência dos mesmos à penetração de líquidos. O aumento da superfície específica das fibras com o processo de desfibrilação favorece um maior número de ligações interfibras pela maior disponibilidade de grupos-OH (CARRASCO *et al.*, 1996; GONZÁLEZ *et al.*, 2012).

SPENCE *et al.* (2010) estudaram a capacidade de retenção de água em filmes de nanocelulose produzidos a partir de polpa branqueada e não-branqueada a partir de madeiras de fibra curta e longa e observaram que a retenção de água foi menor para os filmes formados por fibra longa quando comparados aos de fibra curta.

O Coeficiente de Variação e o Desvio Padração das amostras da Nanonitrocelulose foram elevados devido ao fato das amostras nitradas não ficarem homogêneas, com grande variação de textura, porosidade, rugosidade, que interferem diretamente na absorção do filme, o que justifica tais resultados em relação com os resultados obtidos nas amostras não nitradas.

6 CONCLUSÕES

- A qualidade visual dos filmes sofreu interferência do processo de nitração, deixando os filmes com a aparência enrugada;
- A resistência à tração dos filmes nitrado é menor.
- Para o teste de absorção Cobb, a nitração mostrou-se eficiente e os resultados superiores;
- Pelos espectros, foi possível verificar a interação da nitração com a nanocelulose;
- Como recomendação, pode-se avaliar outras proporções de relação polpa/nanocelulose/nitração;
- Os resultados da nanonitrocelulose mostraram-se interessantes para a propriedade de absorção, indicando o uso deste processo para aplicações que demandem essa característica.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. 2010 e 2013. Disponível em: <www.bracelpa.org.br>. Acesso em: 10/03/2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE CELULOSE E PAPEL. 2007. Disponível em: <www.abimci.org.br>. Acesso em: 18/03/2016.

AULIN, C.; GÄLLSTEDT, M.; LINDSTRÖM, T. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. **Cellulose**, v. 17, p. 559–574, 2010.

BITTENCOURT, E. Produção de fibras de nanocelulose. **Inova**, UNICAMP. Disponível em: <www.inova.unicamp.br/sici/visoes/ajax/ax_pdf_divulgacao.php?token=yWk1BWUW>. Acesso em: 22/03/2016.

BUFALINO, L. **Filmes de Nanocelulose a partir de resíduos madeireiros da Amazônia**. p. 12-13, 2014.

CARDOZO, M. **Nitrocelulose**, 2015. Disponível em: <www.qnint.s bq.org.br>. Acesso em: 10/03/2016.

CARRASCO, F.; MUTJÉ, P.; PÈLACH, M. A. Refining of bleached cellulosic pulps: Characterization by application of the colloidal titration technique. **Wood Sciences and Technology**, v. 30, n. 4, p. 227-236, 1996.

CATUNDA, T. *et al.* **Uso de papel artesanal e reciclado para produção de revestimento para canetas**, 2012.

GOETZ, L. *et al.* A novel composite film prepared from crosslinked cellulose whiskers. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 75, n. 1, p. 85-89, 2009.

GONZÁLEZ, I.; BOUFI, S.; PÈLACH, M.A.; ALCALÀ, M.; VILASECA, F.; MUTJÉA, P. Nanofibrillated cellulose as paper additive in Eucalyptus pulps. **BioResources**, v. 7, nº. 4, p. 5167-5180, 2012.

GUIMARÃES, R. **Nitrocelulose**. Trabalho do Curso de graduação em Engenharia Química na EEL-USP, 2012.

HENRIKSSON, M. et al. An environmentally friendly method for enzyme assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. **European Polymer Journal**, New York, v. 43, n. 8, p. 3434-3441, 2008.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ), 2014.

IWAMOTO, S.; KENTARO, A.; YANO, H. The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics. **Biomacromolecules**, Uji, v.9, p.1022–1026, 2008.

KLOCK, U. *et al.* **Polpa e Papel**. Manual didático ofertado pelo Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal – Setor de Ciências Agrárias, UFPR, 2013.

MACHADO, B. A. S. *et al.* Obtenção de nanocelulose da fibra de côco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1275-1282, 2014.

MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C. Nanotecnologia. In: DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo: Artliber, p. 13-29, 2006.

OKSMAN, K. et al. Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 66, n. 15, p. 2776-2784, 2006.

RODRIGUES, Viviane Cristine; DINIZ, Milton Faria; MATTOS, Elizabeth da Costa and DUTRA, Rita de Cássia Lazzarini. **Separação e identificação de aditivos em tinta por TLC-IR/ UATR e extração seletiva**. *Polímeros* [online]. 2016, vol. 26, n.spe, pp.68-74. Epub Jan 19, 2016. ISSN 0104-1428. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1887>

SENEFF, L.; HOTZA, D.; REPETTE, W.L. Comportamento reológico de pastas de cimento com adição de sílica ativa, nanossílica e dispersante policarboxílico. **Revista Matéria**, v. 15, n. 1, pp. 012 – 020, 2010. Disponível em: <www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo11052/>. Acesso em 01/03/2016.

SJÖSTRÖM, E.; ALLEN, R. **Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking**. Springer series in wood science. Berlin: Springer, 1999. 316p.

SPENCE, K.L.; VENDITTI, R.A.; ROJAS, O.; HABIBI, Y.; PAWLAK, J. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications. **Cellulose**, v. 117, p. 835–848, 2010.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T230 om-94. **Viscosity of pulp: capillary viscometer method**. In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Atlanta, 1999.

TEMMING, H.; GRUNERT, H.; HUCKFELDT, H. **Linters: technical information on cotton cellulose**, 1973.

THUADAIJ, N.; NUNTIYA, A. Preparation of nanosilica powder from rice husk ash by precipitation method. **Chiang Mai Journal of Science**, v.35, n.1, p.206-211, 2008.

VIANA, L. C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir de fibras de Pinus sp.** 2013. 124 p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

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.

ZARBIN, A. J. G. **Química de Nanomateriais**. Química Nova, v. 30, n. 6, 2007.

