

ABTCP 2015

48º CONGRESSO E EXPOSIÇÃO
INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL

48º CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL
1ª CONFERÊNCIA IBEROAMERICANA SOBRE BIOECONOMIA



NANOCELULOSE APLICADA NAS EMBALAGENS

Embrapa

Instrumentação

Dr^a Ana Carolina Corrêa

Dr. José Manoel Marconcini

REALIZAÇÃO



CORREALIZAÇÃO





Sumário

»»»» Embrapa

»»»» Celulose

- » fontes de celulose

»»»» Nanocelulose

- » tipos
- » métodos de obtenção
- » propriedades
- » modificações superficiais
- » permeação em filmes de nanocelulose

»»»» Nanocompósitos

- » Estratégias de dispersão de nanocelulose em polímeros
 - » Casting
 - » Polímero fundido
- » Interface polímero - nanocelulose
- » Potencial para aplicação em embalagens
 - » Desafios e perspectivas



A Embrapa

»»»» Missão

“Viabilizar soluções de pesquisa, desenvolvimento e inovação para a sustentabilidade da agricultura, em benefício da sociedade brasileira.”

»»»» Perfil Institucional

- » Fundada em **1973**
- » **9.506** empregados
- » **2.355** pesquisadores
- » **2.061** doutores (PhD)
- » **47** Centros de Pesquisa e Serviços
- » Cooperação Internacional: Américas, Europa, Ásia e África



Ciência e Tecnologia Brasileira

em Pesquisa Agropecuária

»»»» SNPA – Sistema Nacional de Pesquisa Agropecuária

- » Empresas privadas
- » 17 organizações públicas de pesquisa agropecuária
- » Instituições públicas de pesquisa
- » Universidades públicas
- » Universidades privadas
- » Organismos financiadores (CNPq, Finep, Capes, FAPs ...)
- » **Embrapa**



Celulose - fontes

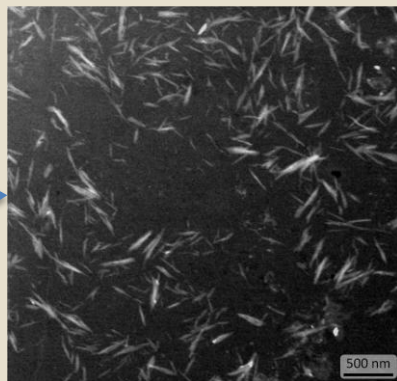
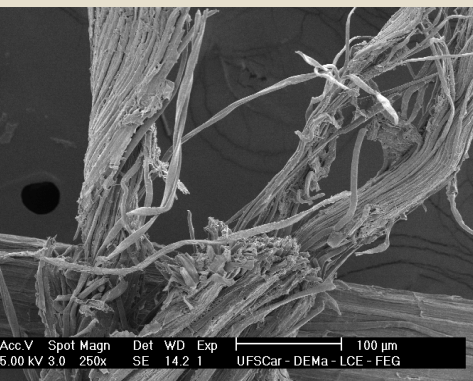
- A princípio, quase todo material celulósico pode ser considerado como uma potencial fonte para isolamento de estruturas celulósicas nanométricas
 - **Madeira**
 - Polpa Kraft branqueada;
 - Celulose microcristalina (MCC) – hidrólise da polpa kraft com H_2SO_4 ;
 - **Resíduos agroindustriais**
 - Palha de cereais (arroz, trigo...), bagaço de cana-de-açúcar, polpa de beterraba, casca de côco, casca de soja, etc.;
 - **Celulose bacteriana**
 - **Tunicados, algas marinhas** (valônia)
 - **Fibras:** algodão, sisal, curauá, juta, linho, cânhamo, rami, etc.



Micropartículas x Nanopartículas

- grande variação das prop. produtos naturais – cond. climáticas, tipo de solo...
- área superficial $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$;
- \downarrow interação partícula-partícula

- eliminação de defeitos macroscópicos – partículas altamente cristalinas
- área superficial $\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$;
- \uparrow interação partícula-partícula – \downarrow distância com \downarrow tamanho
- \uparrow propriedades - \downarrow quantidade de carga – materiais transparentes
- \downarrow difusão gás – efeito de barreira
- \downarrow defeitos – módulo de Young próximo ao teórico - 167 GPa

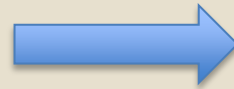




Nanofibras de celulose

Nanoestruturas de celulose podem ser obtidas por diversas formas:

- via bacteriana



Bottom-up

- por eletrofiação (*electro-spinning*),
- por fiação por sopro em solução,
- por hidrólise enzimática,
- cisalhamento mecânico (MFC),
- por hidrólise ácida (CNC).

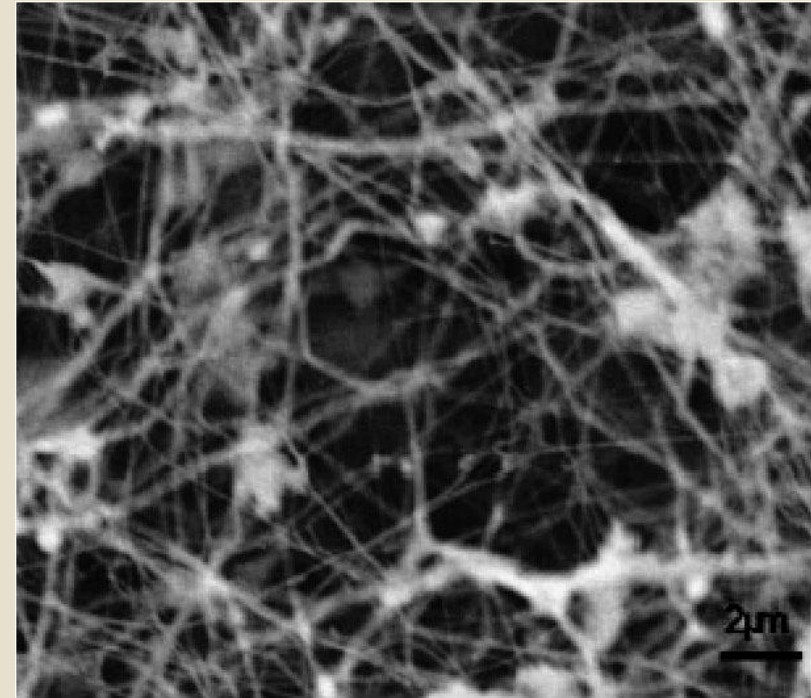


Top-down



Nanofibras de celulose bacteriana

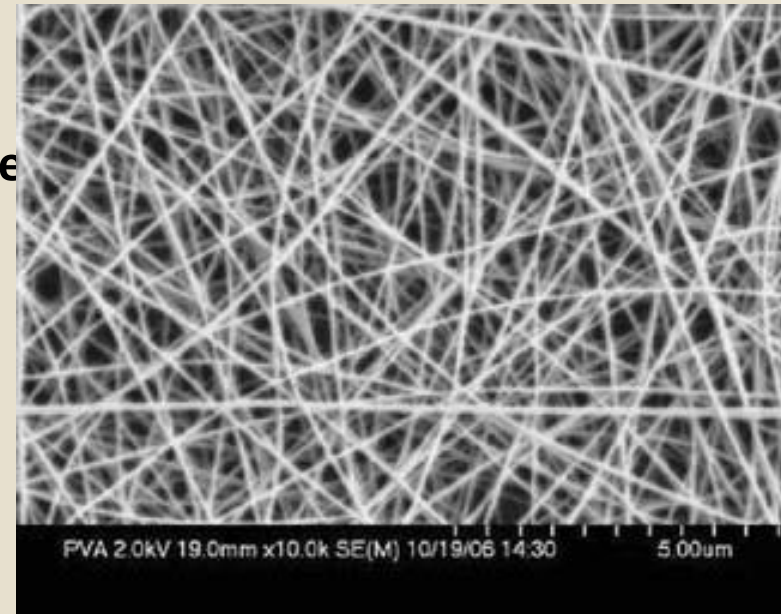
- Bactérias da espécie *Acetobacter* em meio estático ou dinâmico contendo C e N
 - é necessário O_2 para a divisão celular e síntese da celulose
- rede tridimensional
- nanofibrilas com 2-4 nm de diâmetro
- módulo de Young – 138 GPa
- Aplicações:
 - médicas, farmacêuticas e cosméticas,
 - reforço em papéis de alta qualidade,
 - aditivos para tintas, coatings,
 - reforços para filmes transparentes.





Nanofibras de celulose por eletrofiação

- A técnica mais utilizada atualmente para produzir nanofibras de polímeros
- podem ser obtidas a partir de **soluções de celulose** submetidas a um forte campo eletrostático
 - fonte de alta tensão.
- obtenção de nano e microfibras com diâmetros variando de 50 a 500 nm
- Aplicações:
 - reforço de polímeros termoplásticos.
 - aumento das propriedades mecânicas dos compósitos em até 3 vezes se comparado com a matriz inicial.



PVA/CnF

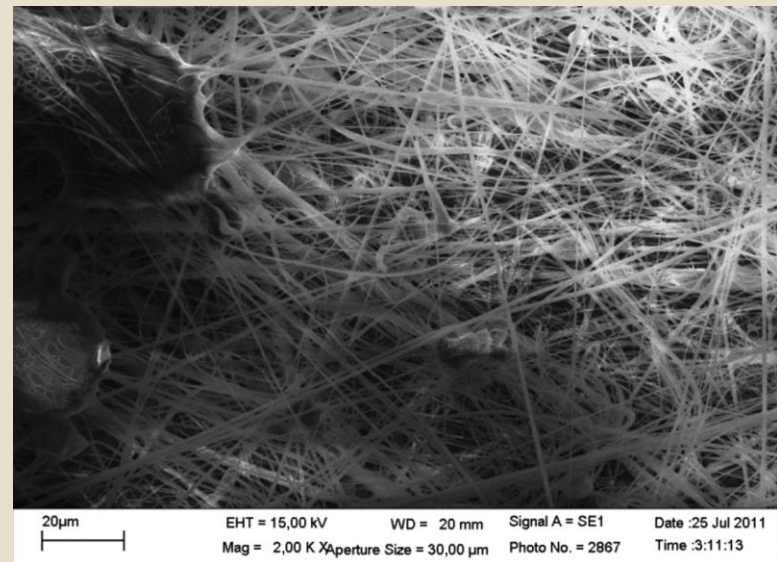
(tx de injeção - 2 L/min, distância do coletor - 11,5 cm e tensão - 15 kV)



Nanofibras por fiação por sopro

Fiação por Sopro em Solução (SBS - *Solution Blow Spinning*), desenvolvida em 2009

- técnica competidora com a eletrofiação
- apresenta alta produtividade
- capaz de produzir fibras em escala comercial,
- sem a necessidade do uso de altas voltagens
- pode ser fiada diretamente sobre o substrato



PVC (Pressão de fiação - 40 psi e
Taxa de injeção - 100 $\mu\text{L}/\text{min}$)

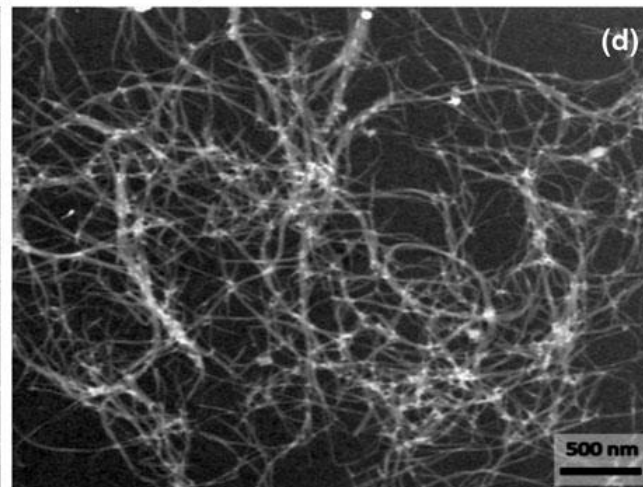
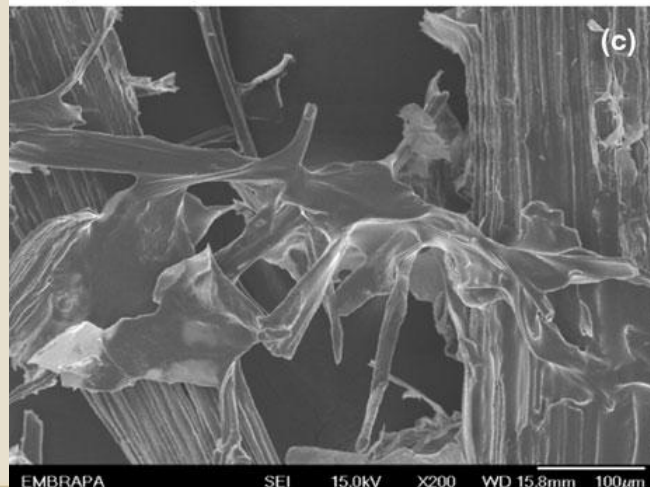
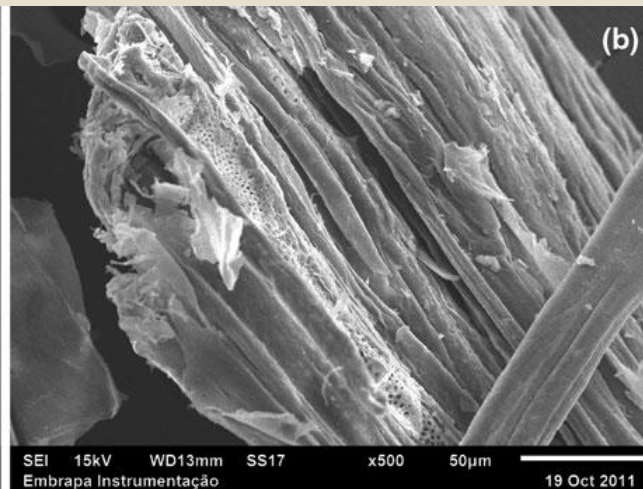
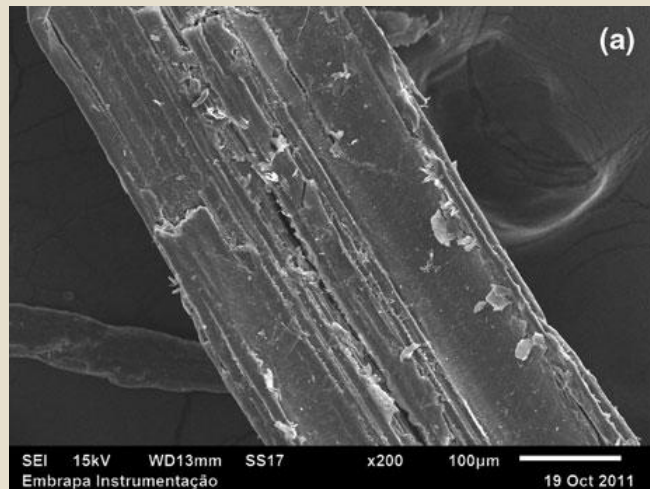


Nanofibras via hidrólise enzimática

- Celulose branqueada após a hidrólise enzimática pode resultar em fibrilas longas e com diâmetros na escala nanométrica.
- Enzimas:
 - Celulases (celobiohidrolases ou exoglucanases) – atacam pelos finais de cadeia, resultando em unidades de celobiose.
 - Endoglucanases - hidrolisam a porção amorfa aleatoriamente
 - “pool enzimático” de celulases e endoglucanases - somente um tipo de enzima não degrada a celulose.
 - nanocristais de celulose isolados e emaranhados pela porção amorfa
 - diâmetros entre 30-80nm e comprimentos de 100nm à 1,8 μ m
- Processo ecologicamente correto – mantendo o alto grau de polimerização da celulose e alta razão de aspecto das nanofibras.

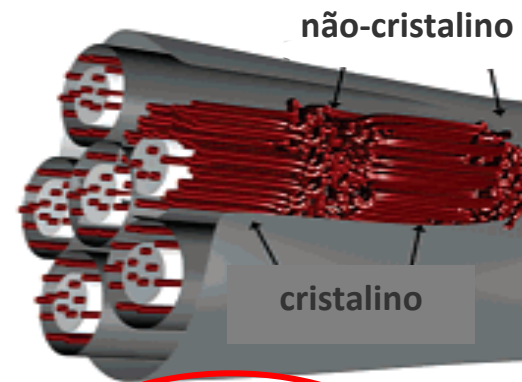
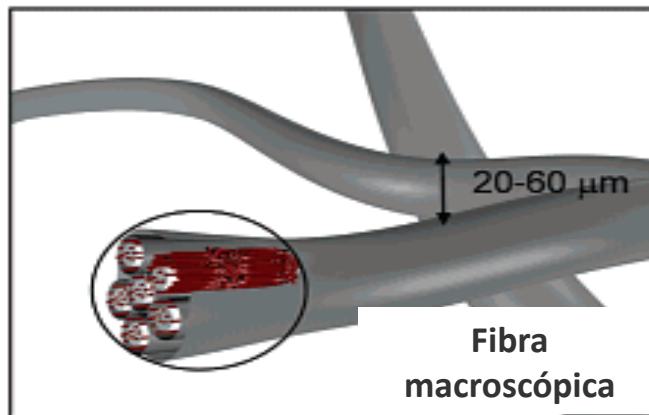


Nanofibras via hidrólise enzimática



Bagaço de cana de açúcar
(a) fibra bruta
(b) Fibra branqueada
(c) Após hidrólise enzimática
(d) Após sonicação da amostra hidrolisada

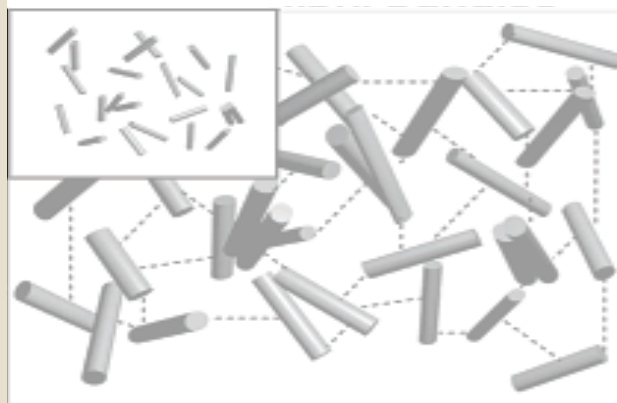
Campos A et al. Cellulose (2013) 20 : 1491–1500



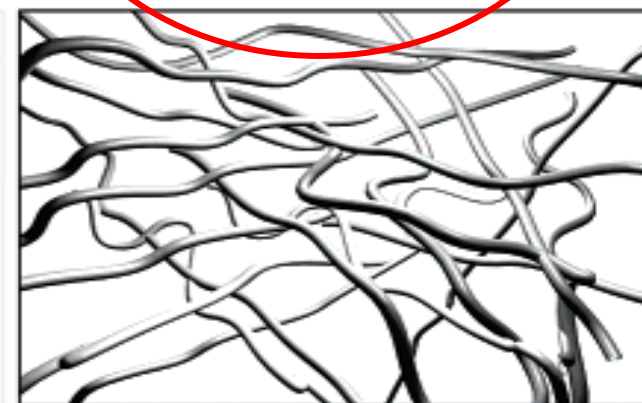
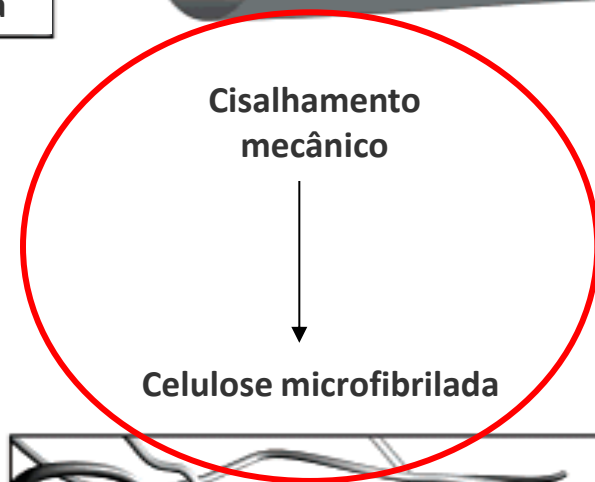
Hidrólise com ácidos fortes + sonificação

Nanocristais

grup. de fibrilas microcristalinas



L = 100 nm-300 nm



L = alguns μm
razão de aspecto muito alta

Adaptado de Pääkkö et al. - Biomacromolecules, Vol. 8, No. 6, 2007

Celulose Microfibrilada



Celulose Microfibrilada (MFC)

- MFC - obtida por processos mecânicos de homogeneização
 - **moinhos microfibriladores ou grinders (moinhos tipo refino),**
- quebram as ligações de hidrogênio por cisalhamento
- individualizando os feixes de microfibrilas
 - diâmetros de 10-100 nm (grande parte da fase amorfa é mantida).
- Aplicações:
 - Obtenção de filmes de nanocelulose
 - Dispositivos eletrônicos orgânicos flexíveis
 - Reforço em compósitos
 - alta razão de aspecto, cristalinidade e módulo de Young

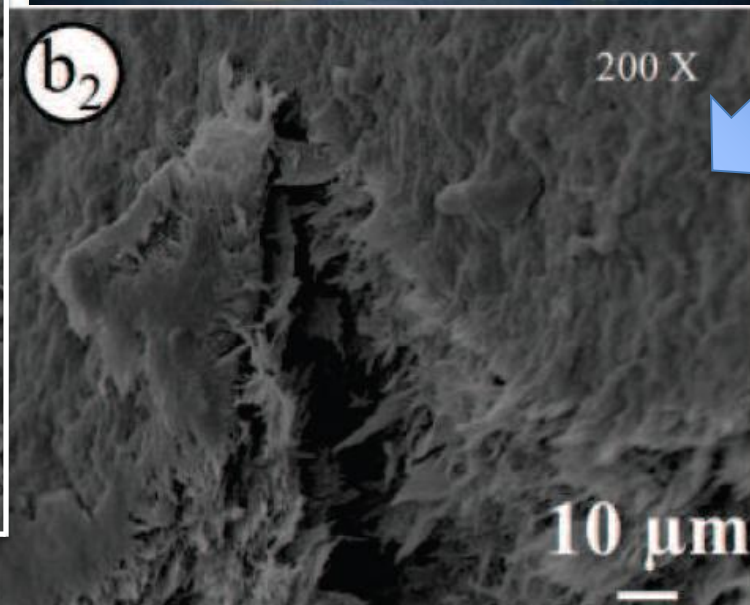
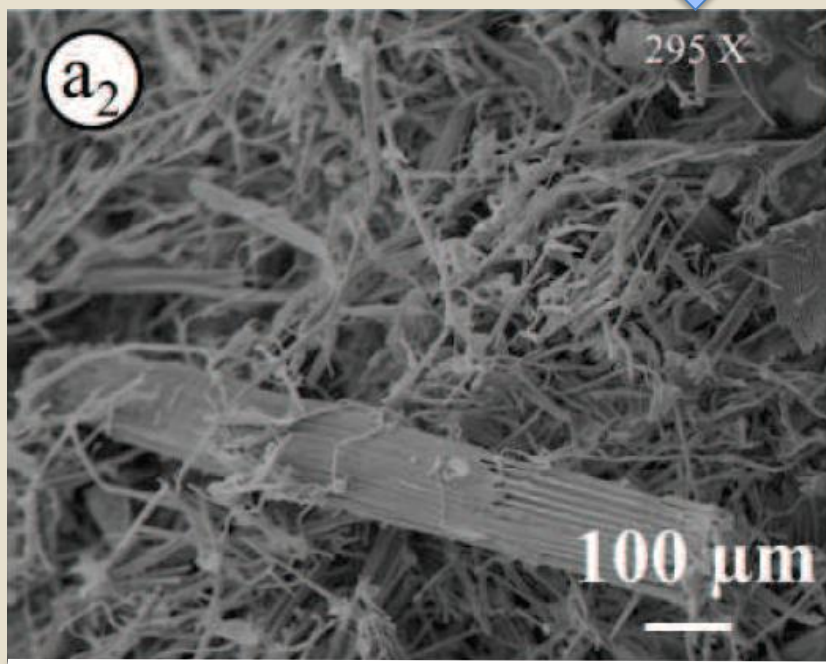
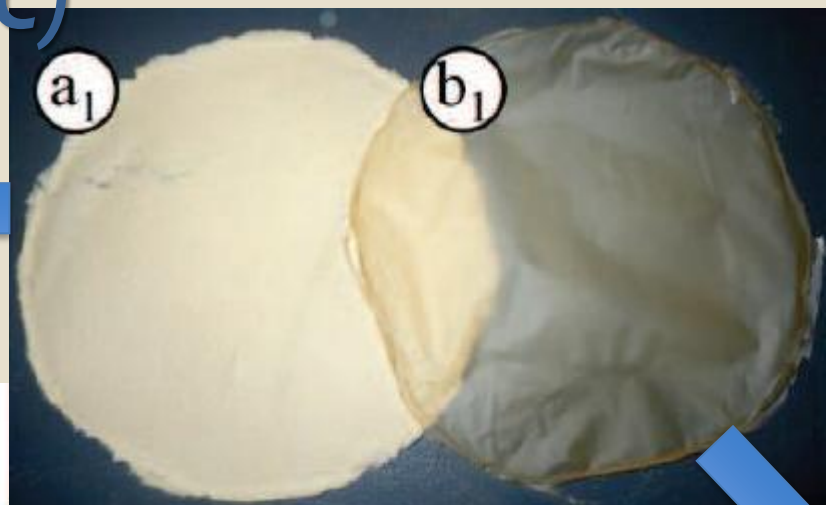
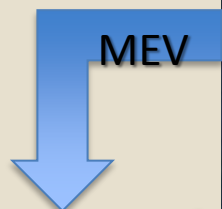


Celulose Microfibrilada (MFC)

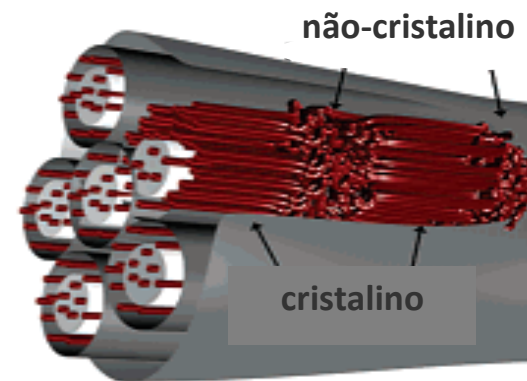
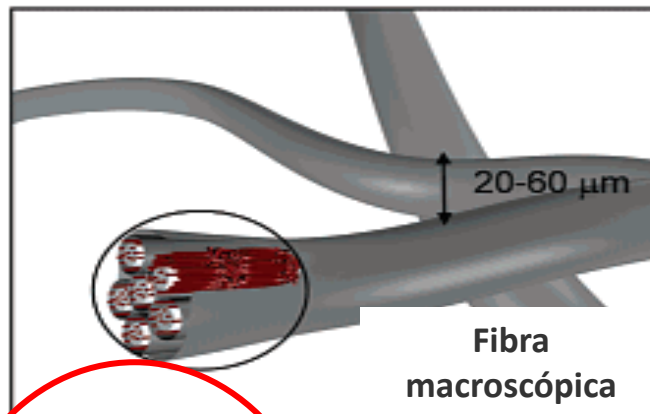
Cordia goeldiana

(a) folha da fibra branqueada

(b) filme de nanocelulose após 30 ciclos no microfibrilador



Bufalino L. et al. Key Engineering
Materials, vol 668 (2016) 110-117.



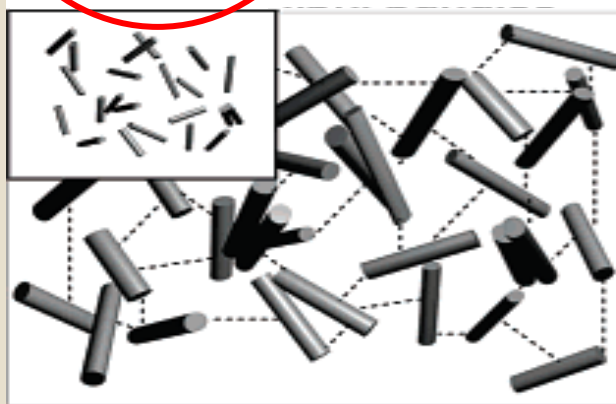
Hidrólise com ácidos fortes + sonificação

Nanocristais

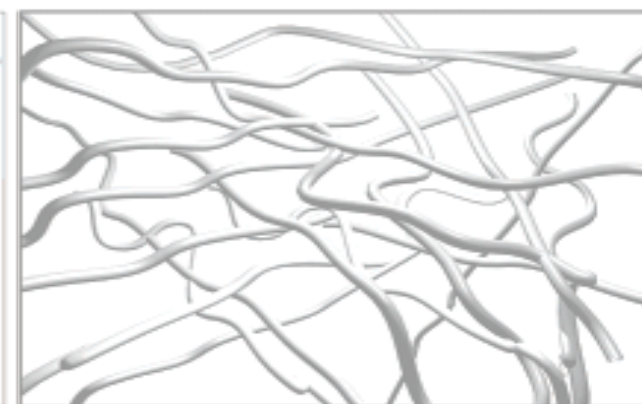
grup. de fibrilas microcristalinas

Cisalhamento mecânico

Celulose microfibrilada



L = 100 nm-300 nm



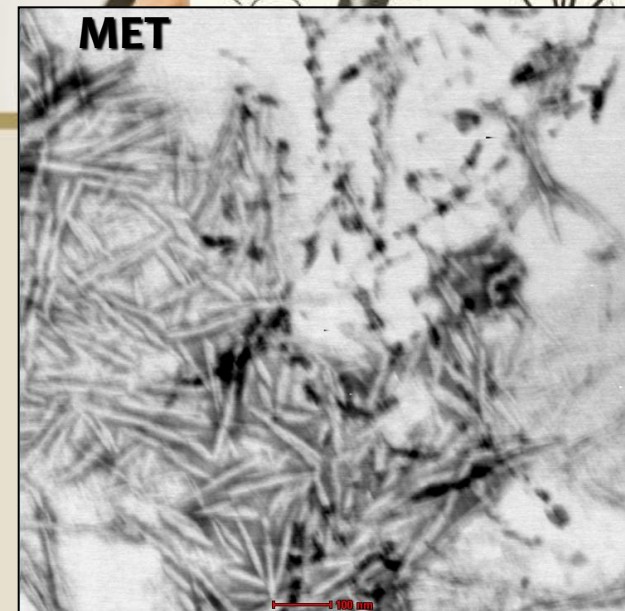
L = alguns μm
razão de aspecto muito alta

Adaptado de Pääkkö et al. - Biomacromolecules, Vol. 8, No. 6, 2007

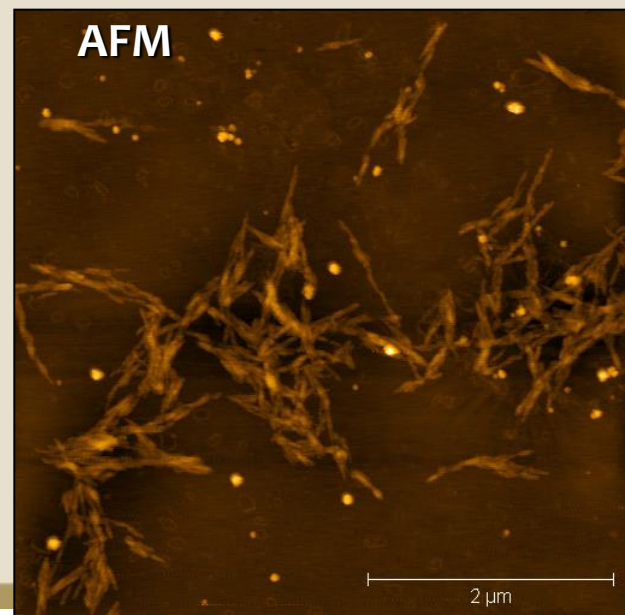
Nanocristais de Celulose

Nanocristais de Celulose (CNC)

- extração via hidrólise ácida (ácidos fortes)
 - suspensão aquosa
- alta cristalinidade - remoção da fase amorfa
- **estrutura acicular** - forma alongada, rígida e fina
- outras denominações:
 - “nanorods”
 - “cellulose whiskers”
- dimensões:
 - 2–50 nm de diâmetro
 - até alguns microns de comprimento
 - Elevada razão de aspecto (L/D)
 - Alta área superficial $\sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$



CNC de curauá





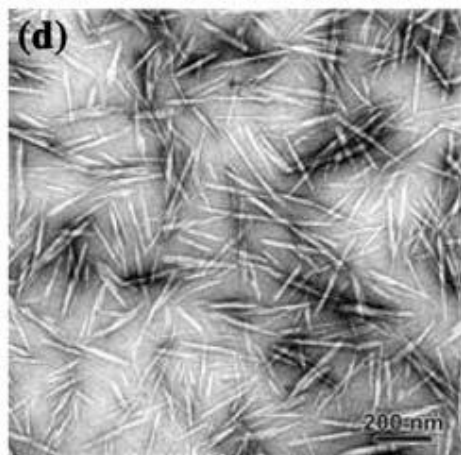
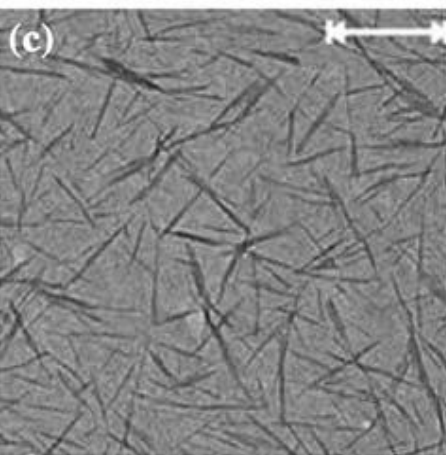
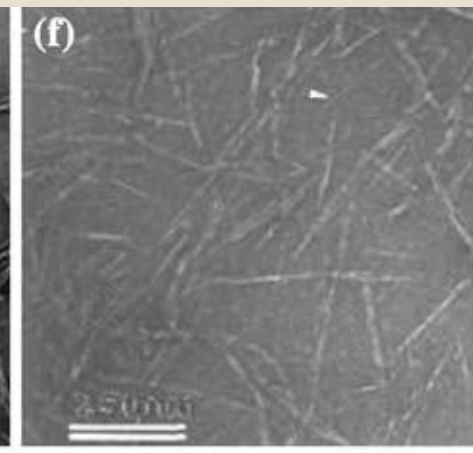
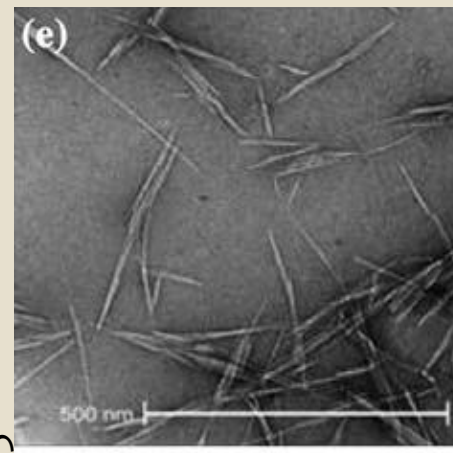
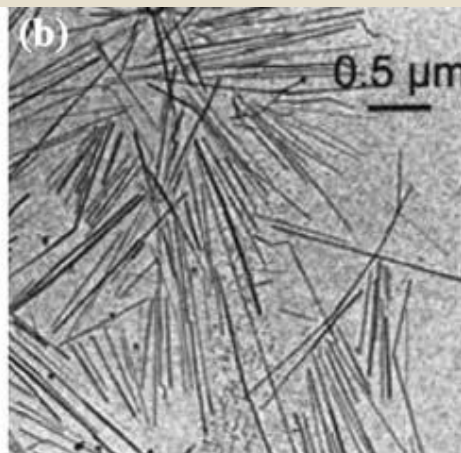
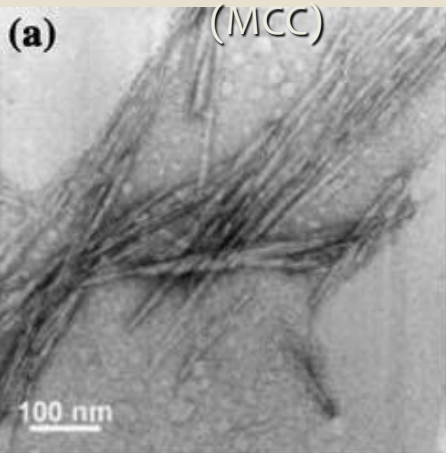
Exemplos de morfologia de CNC - hidrólise ácida

Cel. Microcristalina

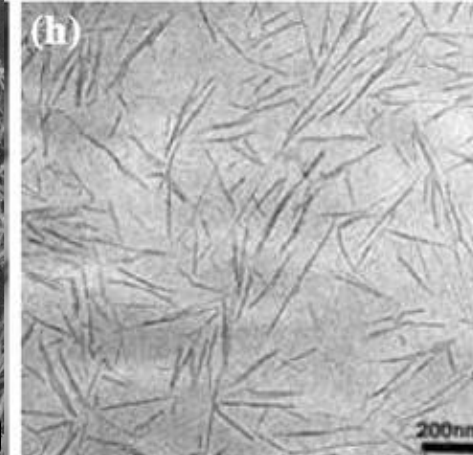
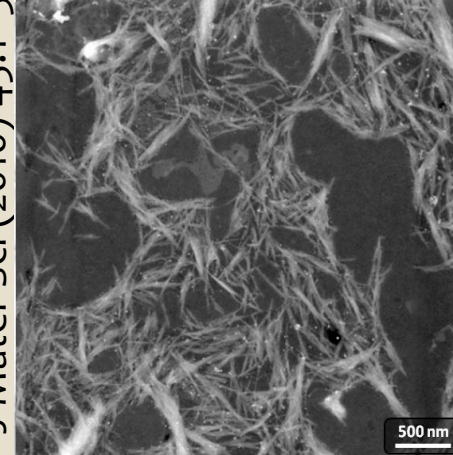
tunicados

sisal

palha de cereais



J Mater Sci (2010) 45:1-33



algodão

rami

polpa de eucalipto

beterraba



Alguns exemplos de CNC desenvolvidos na Embrapa

Algodão
branco e colorido



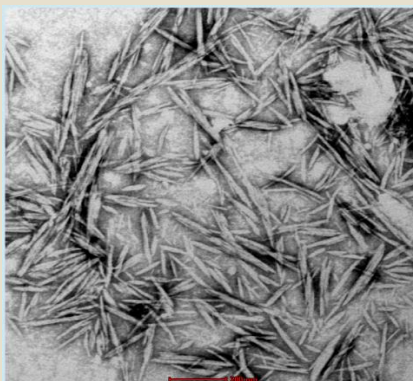
Curauá



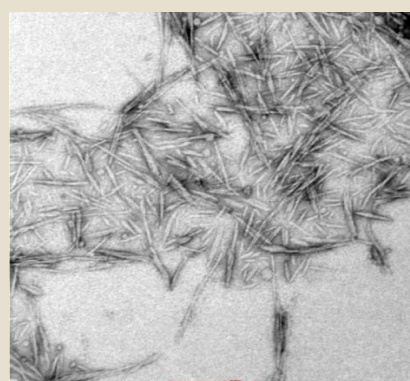
Sisal



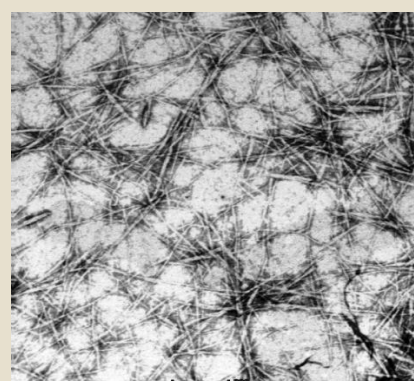
Bagaço de cana



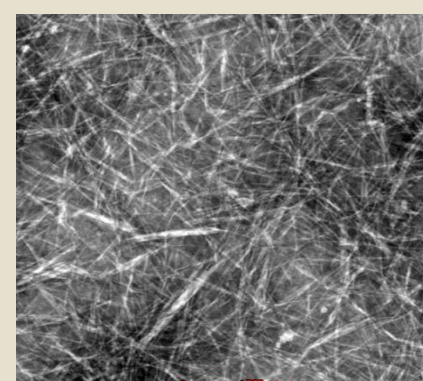
L= 140 85 nm
D= 11 3 nm



L= 105 65 nm
D= 7 1 nm



L= 150 45 nm
D= 6 2 nm



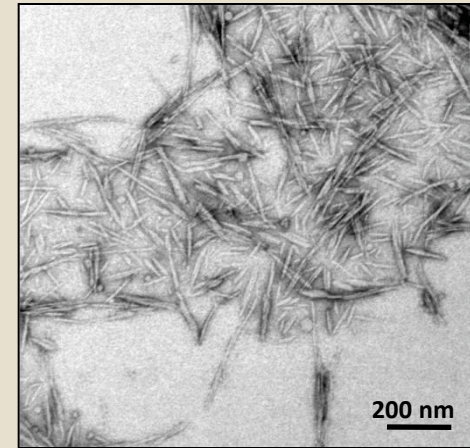
L= 255 55 nm
D= 4 2 nm

Escala: 200 nm

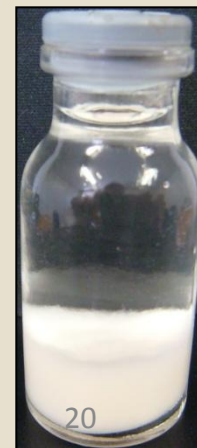
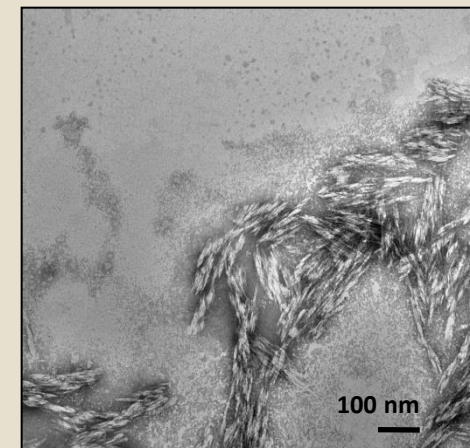


Propriedades dos nanocristais (via hidrólise ácida)

- hidrólise com ácido sulfúrico:
- suspensão aquosa homogênea e mais estável (introdução de grupos sulfato na superfície da celulose)
- ↓ estabilidade térmica – grupos sulfato catalisam a degradação térmica
- hidrólise com ácido clorídrico (HCl)
- suspensão aquosa heterogênea – formação de aglomerados de nanofibras que precipitam
- não é possível avaliar se a dispersão é homogênea em outros solventes
- ↑ estabilidade térmica



CNC a partir de curauá





Propriedades dos nanocristais

- suspensões de nanocelulose, após secagem (em estufa), formam filmes rígidos

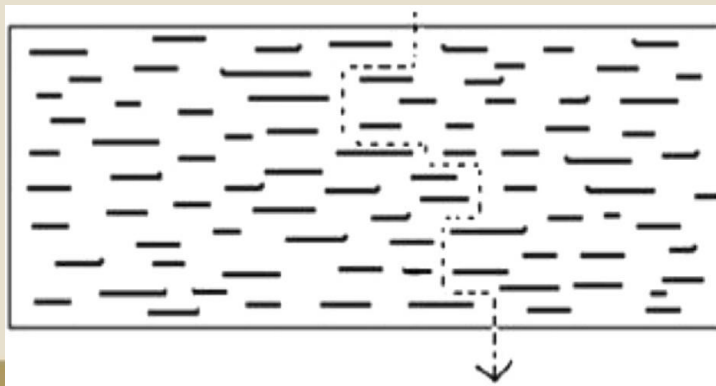
Permeação de moléculas através de fi

-boa barreira a oxigênio da nanocelulose

- densa rede formada pelas nanofibrilas - dir

- poros mais complexos e menores, em comp

- ↑ tortuosidade dentro do filme → ↓ perm



.....→ Diffusion path

— Nanocellulose



Nanocompósitos

- polímeros reforçados com partículas nanométricas
- melhoria das propriedades dos polímeros em:
 - estabilidade térmica
 - prop. mecânicas
 - tenacidade
 - barreira
- utilização de nanocompósitos para aplicação em:
 - embalagens,
 - materiais médicos,
 - automotivos
 - têxteis, etc.



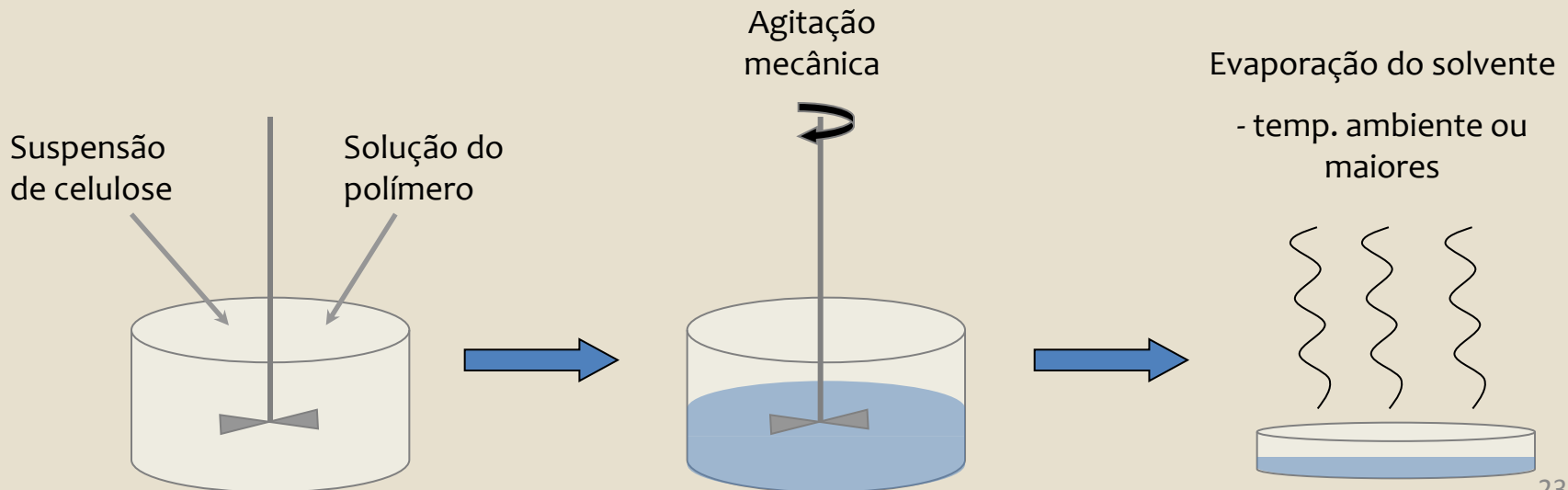
Estratégias de Dispersão de Nanofibras de Celulose em Matrizes Poliméricas

1) Preparação do nanocompósito via solução:

Obter uma suspensão da nanofibra e polímero em um mesmo solvente.

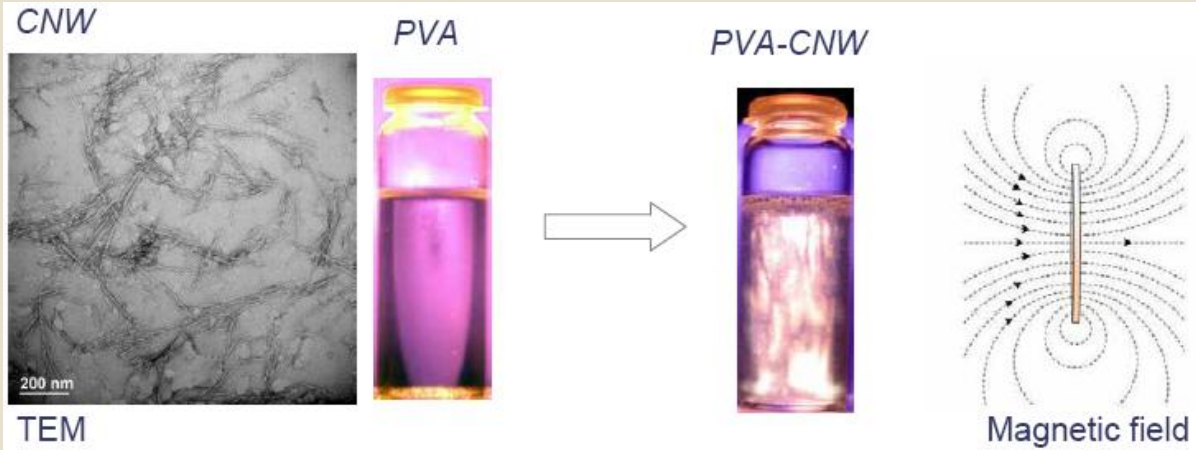
⇒ Solubilização do polímero na suspensão aquosa da nanofibra:

- importante para polímeros solúveis em água.

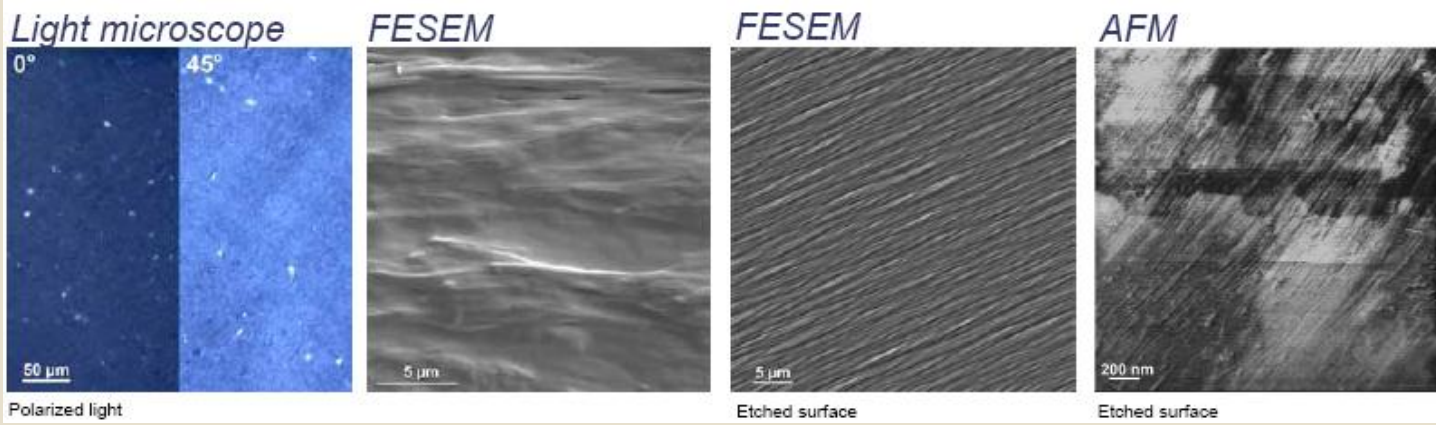




1) Preparação de Nanocompósitos via solução – exemplo de aplicação



CNC orientados com aplicação de campo magnético



Melhoria das propriedades mecânicas no sentido da orientação



Estratégias de Dispersão de Nanofibras de Celulose em Matrizes Poliméricas

1) Preparação do nanocompósito via solução:

∞ Utilização de surfactantes: componente que auxilia na dispersão do polímero na suspensão aquosa



∞ Solubilização do polímero e dispersão das nanofibras no solvente do polímero (ou mistura de solventes):

- **Solubilização direta**: Uso de um único solvente orgânico (ou mistura de solventes) em apenas uma operação unitária



- **Troca de Solventes**:

Possibilita síntese do polímero sobre a nanofibra após a troca de solvente



Uso de vários solventes - ↑ custo e número de operações unitárias com solventes



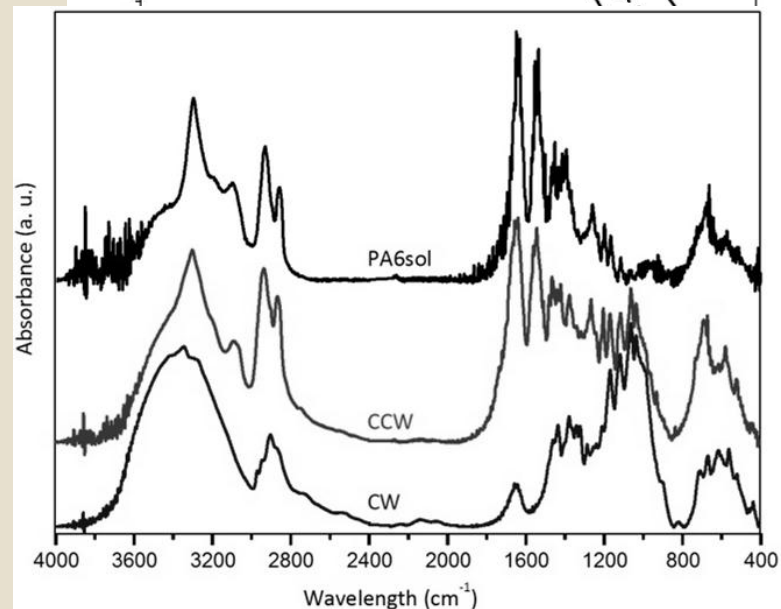
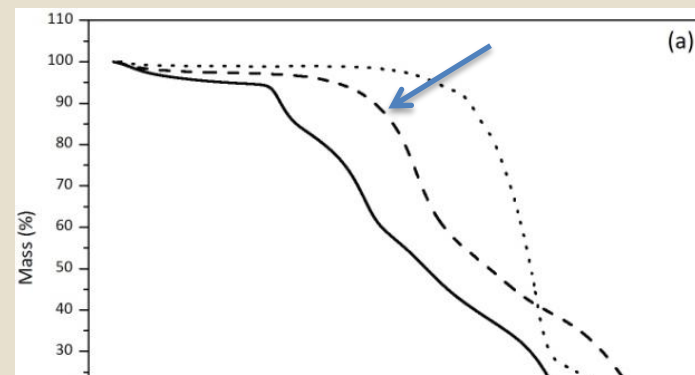
1) Preparação do nanocompósito via solução:

Solubilização direta

- Dispersão dos CNC liofilizadas em ácido fórmico
- Solubilização de PA6 no ácido fórmico + CNC
- Precipitação em água
- Lavagem para neutralização e secagem

Resultados com 1% CNC em PA6

- ↑ estabilidade térmica
- ↑ módulo elástico em 45%, com relação à PA6 p





Estratégias de Dispersão de Nanofibras de Celulose em Matrizes Poliméricas

2) Preparação do nanocompósito via mistura no estado fundido:

- ❖ Necessidade de nanocristais com estabilidade térmica maior que a temperatura de processamento do polímero
- ❖ Formação de aglomerados após a secagem dos nanocristais, voltando a escala micrométrica
 - Interação entre as hidroxilas dos nanocristais maior que entre estas e o polímero



PP

PP+1NF

Não modif



2) Preparação do nanocompósito via mistura no estado fundido:

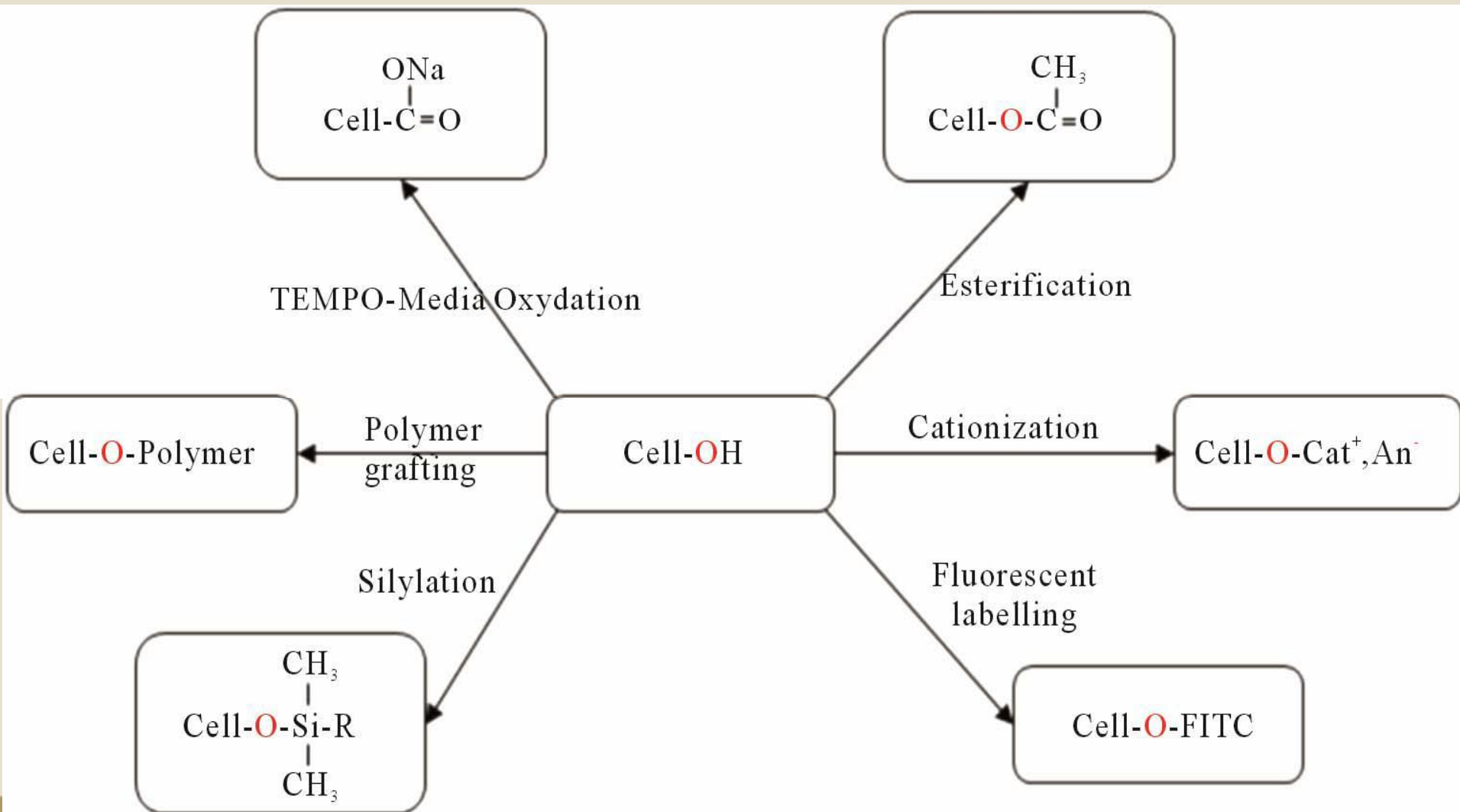
• Desafios:

- Alimentação dos CNC na extrusora
 - CNC em suspensão - Manter a concentração / Remoção da água
 - Secagem dos nanocristais para incorporação – evitar aglomerados
- Dispersão uniforme dos nanocristais
 - Ajustar parâmetros de processo
 - Modificação superficial dos CNC
 - Uso de compatibilizantes





Algumas modificações superficiais da celulose





• *Aplicações da nanocelulose modificada superficialmente*

- ❖ coating e adesivos,
- ❖ vedações,
- ❖ filtros e membranas,
- ❖ embalagem e cosméticos,
- ❖ nanocompósitos para a indústria aeroespacial,
- ❖ papel ou cartão para impressão e gravação,
- ❖ cristais líquidos para visores transparentes,
- ❖ dispositivos flexíveis e transparentes para:
 - telas planas,
 - câmeras digitais,
 - telefones celulares,
 - circuitos integrados...



Conclusões

- a partir da Celulose, podemos preparar nanopartículas com diferentes morfologias - dependendo da fibra utilizada como fonte de celulose
- Modificação química da nanocelulose:
 - ↑ prop. térmicas e mecânicas dos nanocompósitos
 - ↓ permeação de gases - ↑ propriedades de barreira
- Preparação de filmes de nanocompósitos por casting
 - nanofibras bem dispersas e menos aglomeradas
 - possibilidade de recobrimento das nanofibras
 - obtenção de masterbatches com nanofibras dispersas para posterior diluição
 - Possibilidade de orientação dos nanocristais aplicando campo magnético³¹

Melhor adesão
interfacial e dispersão



Conclusões

- Preparação de nanocompósitos por extrusão:
 - tipo de secagem das suspensão influencia nas propriedades
 - após a secagem - Aglomeração dos whiskers sem tratamento superficial
- Modificação superficial dos nanocristais
 - diminui interações entre hidroxilas
 - diminui formação de aglomerados após secagem
 - aumenta estabilidade térmica dos nanocristais (remoção dos sulfatos)
 - melhoria da adesão interfacial com o polímero
 - aumento da barreira a vapores/gases



Conclusões

- uso de nanotecnologia em embalagens para alimentos
 - aumento nas propriedades mecânicas e de barreira
 - aumento na vida de prateleira e a segurança dos produtos alimentares embalados
 - permite libertação controlada ou prolongada de agentes antimicrobianos ou bioativos.
- porém há poucos estudos de nanocompósitos com nanocelulose e agentes bioativos em filmes
- campo promissor de pesquisa que deve ter um impacto enorme em embalagens de alimentos nos próximos anos.

ABTCP 2015

48º CONGRESSO E EXPOSIÇÃO
INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL

48º CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL
1ª CONFERÊNCIA IBEROAMERICANA SOBRE BIOECONOMIA



OBRIGADA!

Ana Carolina Corrêa
carol_correa@hotmail.com

Fone: (16) 2107-2884

José Manoel Marconcini
jose.marconcini@embrapa.br

Fone: (16) 2107-2912

Embrapa
Instrumentação

Embrapa Instrumentação
Rua 15 de novembro, 1452 – Centro
CEP 13.560-970 – São Carlos – SP

REALIZAÇÃO



CORREALIZAÇÃO



34