

# USO DE NANOFIBRAS EM FIBRAS LONGAS CELULÓSICAS MARRONS DE EMBALAGENS

Cruces-Cerro, J.<sup>1\*</sup>, D'Almeida, M.L.O.<sup>2</sup>, Silva, P.L.F.<sup>1</sup>, Park, S.W.<sup>1</sup>

*1\* Engenharia Química, EPUSP. São Paulo, Brasil. jorgecrucescerro@gmail.com*

*2 Laboratório de Papel e Celulose-CT Floresta, IPT. São Paulo, Brasil*

## RESUMO

*A busca crescente por matérias-primas renováveis tem colocado a celulose em destaque, como um material renovável, biodegradável e de baixo custo. As fibras curtas branqueadas virgens são principalmente utilizadas na fabricação de papéis para imprimir e escrever e para fins sanitários. As fibras longas não branqueadas são majoritariamente utilizadas na fabricação de papéis para embalagens. Por outra parte, existe um interesse científico e comercial no uso das nanofibras de celulose (CNF). Nos últimos anos, muitos estudos foram publicados cobrindo a fabricação de CNF, as propriedades desses nanomateriais de celulose, e as possíveis áreas de aplicação. Alguns têm, brevemente ou parcialmente, coberto a utilização de CNF na fabricação de papel, mas ao nosso conhecimento não existe nenhuma avaliação específica em aplicações de fabricação de papel com pastas com elevado teor de lignina, nem como o uso de CNF afeta o papel. Portanto, neste estudo têm-se aplicado CNF, junto com pasta celulósica Kraft de pinus não branqueada e aditivos químicos industriais, utilizados na fabricação de papéis Kraftliner. Comparam-se os efeitos de CNF em fibras longas não-branqueadas para fins de avaliação da produção de papéis de embalagem. Foram formadas folhas de laboratório em diferentes condições de adição de CNF e aditivos. Observou-se que com CNF sem aditivos químicos, as propriedades de tração e estouro diminuíram, e o rasgo manteve-se constante. Com aditivos químicos sem CNF as propriedades físico-mecânicas aumentaram, como esperado, mantendo-se constantes a opacidade e a porosidade. No entanto, ao adicionar juntamente CNF e os aditivos, a propriedade de rasgo e estouro tração aumentaram levemente. Em todas as condições de adição a porosidade e a opacidade mantiveram-se constantes.*

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanofibras de Cellulose (CNF); Nanomateriais; Lignina; Kraftliner; Polpa Não Branqueada.

## USE OF NANOFIBERS IN BROWN PINUS FIBERS FOR PACKAGING

Cruces-Cerro, J.1\*, D'Almeida, M.L.O.2, Silva, P.L.F.1, Park, S.W.1

1 \*Chemical Engineering, EPUSP. São Paulo Brazil

2 Paper and Pulp Laboratory-CT Forest, IPT. São Paulo Brazil

### ABSTRACT

*The growing demand for renewable raw materials puts emphasis on cellulose as a renewable, biodegradable and low cost material. The virgin bleached short fibers are primary materials for the manufacture of printing, writing and sanitary papers. Unbleached long fibers are mainly used in the manufacture of packaging papers. On the other hand, there is a scientific and commercial interest in cellulose nanofibers (CNF) applications. Nowadays many studies have been published covering the manufacturing of CNF, various properties of these cellulose nanomaterials, and possible application areas. To our knowledge, there is no specific evaluation in papermaking applications concerning to pulp with high lignin content, or how it affects this to the use of CNF on brown paper. Therefore, in this study it has been applied CNF for the industrial unbleached pine Kraft pulp, with chemicals additives commonly used in the manufacture of Kraftliner paper. Handsheets were formed in different conditions of addition of CNF and chemical additives. It was observed that when applied CNF without chemicals the tensile and burst properties decreased and tear remains constant. When applied chemical additives without CNF the physical and mechanical properties increased, as expected and, opacity and porosity remain constant. However, when adding CNF and additives together, tensile, tear and burst properties increase only slightly and, the porosity and opacity remain constant.*

**KEYWORDS:** Cellulose Nanofibrils (CNF); Nanomaterials; Lignin; Kraftliner; Unbleached Pulp.

## INTRODUÇÃO

O uso e obtenção de micro e nanofibras (CNF) de celulose e suas aplicações no processo de fabricação de papéis tem despertado a atenção de pesquisadores por apresentarem-se como material com alta resistência e rigidez, aliado ao fato do baixo peso [1].

O papel é uma folha composta de fibras celulósicas e aditivos –cargas, pigmentos, agentes de colagem, auxiliares de processo, etc. Existem vários tipos de papel: papéis para impressão e escritura, papel absorvente, papel de filtro, papel isolante, entre outros. Porém, papéis e sacos de embalagens possuem diferentes características em relação aos produtos destinados à higiene e ao processo de imprimir e escrever. Apesar dos fundamentos dos processos serem os mesmos [2], a sua finalidade como produto requer atenções diferentes em suas propriedades [3].

Papéis Kraft ou Kraftliner, geralmente, são fabricados com pastas Kraft marrons de coníferas (USKP), em gramaturas de 30 a 200 g/m<sup>2</sup>. A celulose não branqueada utilizada na produção de papéis Kraft, ou seja, nas capas de papel corrugado, há de possibilitar o desenvolvimento de propriedades de resistência mecânica, sendo usualmente avaliados os parâmetros de resistência à tração, rasgo, estouro e resistência à passagem do ar [4].

Estudos tem usado CNF no papel, para incrementar as propriedades físico-mecânicas. CNF têm sido usadas, principalmente, em pastas branqueadas [5]. No entanto, no nosso conhecimento, poucos estudos visam o uso de CNF em pastas Kraft de pinus marrons (USKP) com alto teor de lignina.

O presente estudo visa à compreensão das oportunidades e restrições técnicas e tecnológicas de utilizar fibras longas, utilizadas na produção de papéis para embalagens (Kraftliners), junto com nanotecnologia (CNF), e como esta pode modificar as propriedades do papel. Folhas foram formadas em laboratório com pasta USKP em diferentes condições de aplicação de CNF e aditivos químicos usados na fabricação de Kraftliners. Assim, se mediram as propriedades físico-mecânicas das folhas formadas e de folhas industriais para avaliar a influência das CNF em fibras marrons de pinus.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Matérias Primas

Pasta Kraft marrom de Pinus (USKP), obtida na saída de refinador industrial (33 °SR) antes da máquina de papel, com número Kappa 36,1 e viscosidade intrínseca 1085 dm<sup>3</sup>/kg foi obtida numa fábrica de papéis de embalagens. Do mesmo fornecedor foi obtido papel Kraftliner industrial de 70 g/m<sup>2</sup> e aditivos químicos usados na produção de papel: amido catiônico modificado de milho, cola de breu comercial e polímero catiônico de retenção de alto peso molecular.

Dum fabricante de pasta Kraft de eucalipto branqueada, foram obtidos os finos do processo de produção.

### Preparação das CNF

Os finos de celulose foram pré-tratados com NaClO e quantidades catalíticas de TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxyl radical) e NaBr de acordo com a

metodologia descrita na literatura [6]. Posteriormente, foram posteriormente passados através de um homogeneizador uma vez a 500 bar e outra vez a 1000 bar.

### Formação de Folhas

Folhas de papel foram produzidas em formador de folas de laboratório, modelo PFI do *Norwegian Pulp and Paper Research Institute*, a 0, 2000 e 4000 PFI e em diferentes condições de adição de aditivos químicos (Tabela 1), seguindo os requisitos da norma ISO 5269-1: 2005. As folhas foram preparadas de modo que tivessem um peso total de 90 g/m<sup>2</sup>.

**Tabela 1:** Condições e quantidades de cada componente utilizado na formação de folhas

Condição	CNF (%)	Amido (%) e Cola (%)	Poliacrilamida catiônica (%)
Referência	0	0	0
1	1	0	0
2	2	0	0
3	3	0	0
4	0	1 + 0,12	0,02
5	0	0,5 + 0,06	0,02
6	2	1 + 0,12	0,02
7	2	0,5 + 0,06	0,02

### Ensaio nas Folhas Formadas

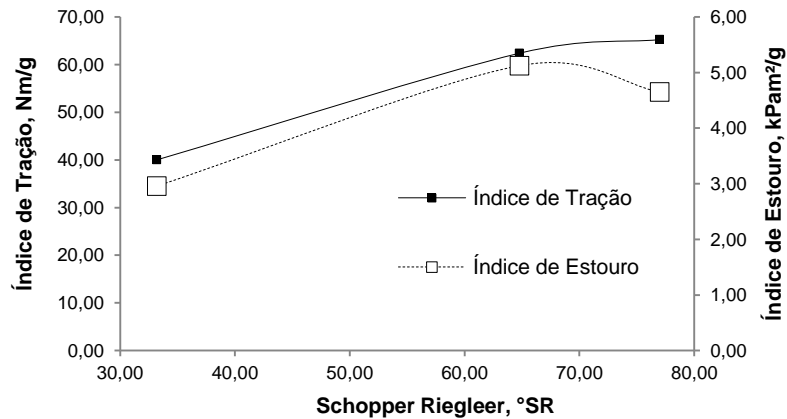
Após condicionamento das folhas de papel (ISO 187:1990), foram quantificadas as seguintes propriedades: gramatura (ISO 536: 2012), índice de tração (ISO 1924-2: 2008), índice de estouro (ISO 2758: 2014), índice de rasgo (ISO 1974:2012), opacidade (ISO 2471: 2008) e porosidade Gurley (ISO 5636-5: 2013).

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

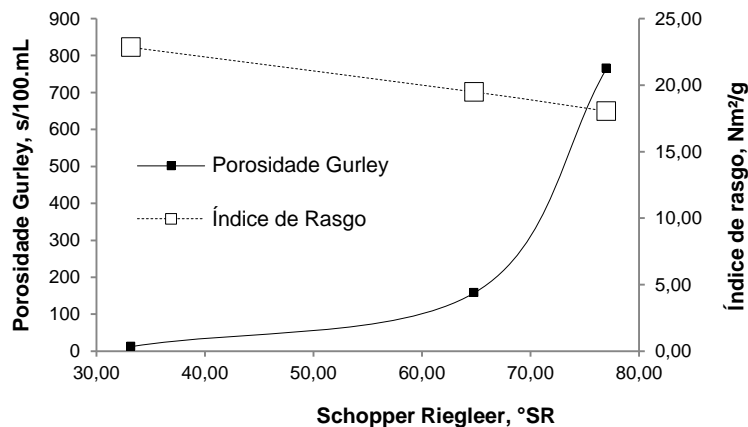
Ao refinar a pasta a 0, 2000 e 4000 PFI, a opacidade manteve-se constante ( $99,5 \pm 0,5$  %), portanto, conclui-se que esta não teve câmbios significativos durante o refino. Nos mesmas revoluções PFI, foram realizados ensaios de laboratório para obter os índices de tração e estouro (Figura 1) e o índice de rasgo e a porosidade Gurley (Figura 2).

Na Figura 1, observa-se um incremento dos índices de tração e estouro com o aumento da refinação, como esperado. No entanto, existe um decréscimo do índice de estouro, de 2000 PFI para 4000 PFI. Ao refinar pastas celulósicas, normalmente, os índices de resistência mecânica têm uma queda antes de estabilizar.

Observando o índice de rasgo, nota-se uma diminuição da resistência com o aumento do grau Schopper. Por serem fibras coletadas na saída de um refinador industrial, provavelmente, ao continuar refinando estas são cortadas, diminuindo o rasgo, dependente, principalmente, da integridade das fibras.



**Figura 1:** Curvas de Refinação para os índices de tração (esquerda) e estouro (direita)



**Figura 2:** Curvas de refinação para a porosidade Gurley (esquerda) e o índice de rasgo (direita)

A Tabela 2 mostra a variação dos índices de resistência a tração, rasgo e estouro, e da opacidade e da porosidade Gurley, nas diferentes condições de adição de CNF e aditivos químicos utilizados. Na mesma Tabela, também se apresentam as propriedades obtidas para a condição referência e dos papéis Krafliner industrial –nos sentidos longitudinal e transversal– para comparação.

Observa-se, na Tabela 2, que o aumento do teor de CNF adicionado no papel, de 1% para 2% e para 3%, não apresenta diferenças significativas nas propriedades avaliadas. Comparando as mesmas condições de adição de CNF (1, 2 e 3) com a condição referência, nota-se que os valores do índice de tração e a porosidade Gurley são menores quando adicionadas CNF.

Comparando a referência com a adição de amido, cola e poliácridamida (condições 4 e 5), observa-se um aumento da tração e estouro ao adicionar estes últimos. Para as mesmas propriedades, nota-se um incremento quando adicionados aditivos químicos e CNF (condições 6 e 7). Na mesma linha, somente se observa um incremento do índice de estouro quando são adicionados aditivos químicos. O aumento destas propriedades físico-mecânicas, quando usados aditivos químicos, põe de manifesto que os incrementos nestas propriedades devem-se à cola, ao amido e ao polímero utilizados, e não ao uso de CNF na formação de folhas.

**Tabela 2:** Índice de tração, índice de estouro, porosidade Gurley e opacidade nas condições de formação de folhas e no papel Kraftliner Industrial

Ensaio Condição	Índice de Tração (Nm/g)	Índice de Rasgo (Nm <sup>2</sup> /g)	Índice de Estouro (kPa.m <sup>2</sup> /g)	Porosidade Gurley (s/100.mL)	Opacidade (%)
Referência	40,01 (3,02)	22,83 (1,64)	2,96 (0,24)	12,34 (4,11)	99,71 (0,33)
1	34,14 (1,98)	21,53 (0,64)	3,03 (0,27)	5,87 (0,75)	99,67 (0,26)
2	36,23 (2,22)	20,48 (1,15)	2,96 (0,36)	6,01 (1,41)	99,39 (0,28)
3	36,02 (2,31)	20,64 (1,18)	2,95 (0,10)	6,42 (1,73)	99,61 (0,36)
4	48,93 (4,47)	19,72 (0,66)	4,12 (0,55)	10,65 (1,07)	99,53 (0,29)
5	45,28 (2,90)	21,50 (0,97)	3,56 (0,30)	10,95 (2,62)	99,21 (0,51)
6	48,42 (4,87)	19,99 (0,62)	3,53 (0,27)	10,43 (1,24)	99,60 (0,29)
7	47,17 (3,10)	25,41 (1,13)	3,68 (0,30)	16,75 (2,01)	99,55 (0,07)
Kraftliner Longitudinal	95,14 (6,85)	11,46 (0,70)	4,03 (0,31)	52,26 (5,71)	99,60 (0,29)
Kraftliner Transversal	43,97 (2,59)	11,46 (0,54)			

Observando os valores obtidos para o índice de rasgo e a opacidade, nas condições utilizadas, nota-se que ambos permanecem praticamente constantes, a diferença dos índices de tração e estouro e a porosidade Gurley.

Analisando a variação das propriedades nos papéis formados, de algum modo, o uso de CNF bloqueia as ligações inter-fibras, durante a formação do papel, o qual poderia explicado pelo elevado conteúdo de lignina da pasta utilizada. Em pastas com teor de lignina inferior, numero Kappa 9,21, autores [7] observaram em pasta um incremento significativos do índice de tração quando usadas CNF.

## CONCLUSÕES

Neste estudo, o uso de CNF em pasta Kraft de pinus marrom (USKP) diminui as propriedades físico-mecânicas dependentes do potencial de união inter-fibras, tais como a tração, o estouro e a porosidade Gurley. No entanto, o índice de rasgo, que depende principalmente da integridade estrutural das fibras, permanece constante. Observando os resultados obtidos, manifesta-se importante a realização de estudos que visem utilizar nanoceluloses em pastas com elevado teor de lignina, e como esta última interage com as CNF na formação do papel.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a .... pelo apoio .... e ao IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) pelas instalações de laboratório.

## BIBLIOGRAFIA

1. Siró, I. e Plackett, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v.17, p. 459-494, 2010.
2. Ek, P., Gellerstedt, G., Henriksson, G. **Pulp and paper chemistry and tecnologia**. DeGruyter, 2009.
3. Niskanen, K. (Ed.). **Mechanics of paper products**. Berlin: Walter de Gruyter, 2012.

4. Hart, P., Colson, G.W., Antonsson, S., Hjort, A. Impact of impregnation on high Kappa number hardwood pulps. **BioResources**, v. 5, n. 4, p. 5139-5150, 2011.
5. Nunes, T., Lourenço, A.F., Amaral, J.L., Gamelas, J.A.F., Ferreira, P.J.T. Influence of CNF and PCC on the Wet-Web Resistance. In: **1st International Workshop on Biorefinery of Lignocellulosic Materials (IWBLCM)**, Córdoba (Spain), 2015.
6. Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., Isagai, A. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 2485-2491, 2007.
7. Cruces-Cerro, J., D'Almeida, M.L.O., Ferreira, P.J.T., Park, S.W. Effect of cellulose nanofibrils added with cationic polyelectrolyte to papers from unbleached eucalyptus fiber. In: **IX Iberoamerican Congress on Pulp and Paper Research (CIADICYP 2016)**, Helsinki (Finland), 2016.