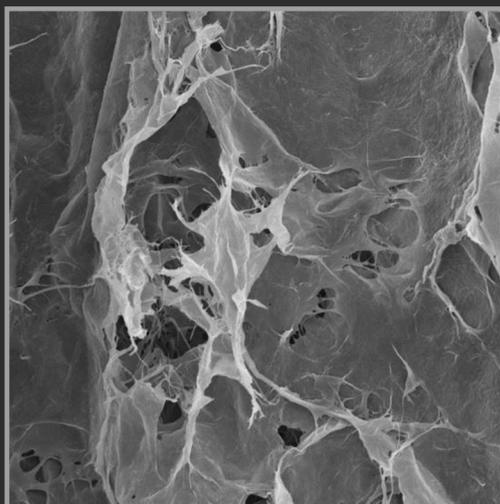
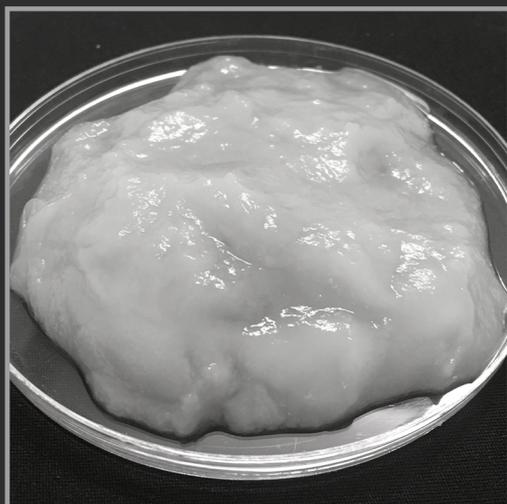


# *Produção e Caracterização de Nanofibrilas de Celulose para Manufatura de Papéis de Embalagem Nanoestruturados*

*Iara Fontes Demuner  
Jorge Luiz Colodette  
Fernando José Borges Gomes  
Rubens Chaves de Oliveira*



# *Produção e Caracterização de Nanofibrilas de Celulose para Manufatura de Papéis de Embalagem Nanoestruturados*

*Iara Fontes Demuner  
Jorge Luiz Colodette  
Fernando José Borges Gomes  
Rubens Chaves de Oliveira*

**Editora Chefe**

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

**Assistentes Editoriais**

Natalia Oliveira

Bruno Oliveira

Flávia Roberta Barão

**Bibliotecário**

Maurício Amormino Júnior

**Projeto Gráfico e Diagramação**

Natália Sandrini de Azevedo

Camila Alves de Cremona

Karine de Lima Wisniewski

Luiza Alves Batista

Maria Alice Pinheiro

**Imagens da Capa**

Shutterstock

**Edição de Arte**

Luiza Alves Batista

**Revisão**

Os Autores

2020 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do Texto © 2020 Os autores

Copyright da Edição © 2020 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

A Atena Editora não se responsabiliza por eventuais mudanças ocorridas nos endereços convencionais ou eletrônicos citados nesta obra.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação.

**Conselho Editorial**

**Ciências Humanas e Sociais Aplicadas**

Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. Alexandre Jose Schumacher – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso

Prof. Dr. Américo Junior Nunes da Silva – Universidade do Estado da Bahia

Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Antonio Gasparetto Júnior – Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais

Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília

Prof. Dr. Carlos Antonio de Souza Moraes – Universidade Federal Fluminense

Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa

Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia  
Prof. Dr. Edvaldo Antunes de Farias – Universidade Estácio de Sá  
Prof. Dr. Elson Ferreira Costa – Universidade do Estado do Pará  
Prof. Dr. Eloi Martins Senhora – Universidade Federal de Roraima  
Prof. Dr. Gustavo Henrique Cepolini Ferreira – Universidade Estadual de Montes Claros  
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice  
Prof. Dr. Jadson Correia de Oliveira – Universidade Católica do Salvador  
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense  
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins  
Prof. Dr. Luis Ricardo Fernandes da Costa – Universidade Estadual de Montes Claros  
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. Marcelo Pereira da Silva – Pontifícia Universidade Católica de Campinas  
Profª Drª Maria Luzia da Silva Santana – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul  
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Drª Rita de Cássia da Silva Oliveira – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Prof. Dr. Rui Maia Diamantino – Universidade Salvador  
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará  
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande  
Prof. Dr. William Cleber Domingues Silva – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

#### **Ciências Agrárias e Multidisciplinar**

Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano  
Profª Drª Carla Cristina Bauermann Brasil – Universidade Federal de Santa Maria  
Prof. Dr. Antonio Pasqualetto – Pontifícia Universidade Católica de Goiás  
Prof. Dr. Cleberton Correia Santos – Universidade Federal da Grande Dourados  
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná  
Profª Drª Diocléa Almeida Seabra Silva – Universidade Federal Rural da Amazônia  
Prof. Dr. Écio Souza Diniz – Universidade Federal de Viçosa  
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul  
Prof. Dr. Fágner Cavalcante Patrocínio dos Santos – Universidade Federal do Ceará  
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia  
Prof. Dr. Jael Soares Batista – Universidade Federal Rural do Semi-Árido  
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Profª Drª Lina Raquel Santos Araújo – Universidade Estadual do Ceará  
Prof. Dr. Pedro Manuel Villa – Universidade Federal de Viçosa  
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão  
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará  
Profª Drª Talita de Santos Matos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Prof. Dr. Tiago da Silva Teófilo – Universidade Federal Rural do Semi-Árido  
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

#### **Ciências Biológicas e da Saúde**

Prof. Dr. André Ribeiro da Silva – Universidade de Brasília  
Profª Drª Anelise Levay Murari – Universidade Federal de Pelotas  
Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás  
Prof. Dr. Douglas Siqueira de Almeida Chaves – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Edson da Silva – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Eleuza Rodrigues Machado – Faculdade Anhanguera de Brasília  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Eysler Gonçalves Maia Brasil – Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira  
Prof. Dr. Ferlando Lima Santos – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Gabriela Vieira do Amaral – Universidade de Vassouras  
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria  
Prof. Dr. Helio Franklin Rodrigues de Almeida – Universidade Federal de Rondônia  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Iara Lúcia Tescarollo – Universidade São Francisco  
Prof. Dr. Igor Luiz Vieira de Lima Santos – Universidade Federal de Campina Grande  
Prof. Dr. Jesus Rodrigues Lemos – Universidade Federal do Piauí  
Prof. Dr. Jônatas de França Barros – Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará  
Prof. Dr. Luís Paulo Souza e Souza – Universidade Federal do Amazonas  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande  
Prof. Dr. Marcus Fernando da Silva Praxedes – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Mylena Andréa Oliveira Torres – Universidade Ceuma  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. Paulo Inada – Universidade Estadual de Maringá  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Regiane Luz Carvalho – Centro Universitário das Faculdades Associadas de Ensino  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Renata Mendes de Freitas – Universidade Federal de Juiz de Fora  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande

#### **Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto  
Prof. Dr. Alexandre Leite dos Santos Silva – Universidade Federal do Piauí  
Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná  
Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia  
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará  
Prof<sup>a</sup> Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho  
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

#### **Linguística, Letras e Artes**

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Adriana Demite Stephani – Universidade Federal do Tocantins  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Angeli Rose do Nascimento – Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Carolina Fernandes da Silva Mandaji – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Denise Rocha – Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Fabiano Tadeu Grazioli – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões  
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná  
Profª Drª Keyla Christina Almeida Portela – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso  
Profª Drª Miranilde Oliveira Neves – Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará  
Profª Drª Sandra Regina Gardacho Pietrobon – Universidade Estadual do Centro-Oeste  
Profª Drª Sheila Marta Carregosa Rocha – Universidade do Estado da Bahia

#### **Conselho Técnico Científico**

Prof. Me. Abrãao Carvalho Nogueira – Universidade Federal do Espírito Santo  
Prof. Me. Adalberto Zorzo – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza  
Prof. Me. Adalto Moreira Braz – Universidade Federal de Goiás  
Prof. Dr. Adaylson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba  
Prof. Dr. Adilson Tadeu Basquerote Silva – Universidade para o Desenvolvimento do Alto Vale do Itajaí  
Prof. Me. Alexsandro Teixeira Ribeiro – Centro Universitário Internacional  
Prof. Me. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão  
Profª Ma. Anne Karynne da Silva Barbosa – Universidade Federal do Maranhão  
Profª Drª Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico  
Profª Drª Andrezza Miguel da Silva – Faculdade da Amazônia  
Prof. Dr. Antonio Hot Pereira de Faria – Polícia Militar de Minas Gerais  
Prof. Me. Armando Dias Duarte – Universidade Federal de Pernambuco  
Profª Ma. Bianca Camargo Martins – UniCesumar  
Profª Ma. Carolina Shimomura Nanya – Universidade Federal de São Carlos  
Prof. Me. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Prof. Ma. Cláudia de Araújo Marques – Faculdade de Música do Espírito Santo  
Profª Drª Cláudia Taís Siqueira Cagliari – Centro Universitário Dinâmica das Cataratas  
Prof. Me. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará  
Profª Ma. Daniela da Silva Rodrigues – Universidade de Brasília  
Profª Ma. Daniela Remião de Macedo – Universidade de Lisboa  
Profª Ma. Dayane de Melo Barros – Universidade Federal de Pernambuco  
Prof. Me. Douglas Santos Mezacas – Universidade Estadual de Goiás  
Prof. Me. Edevaldo de Castro Monteiro – Embrapa Agrobiologia  
Prof. Me. Eduardo Gomes de Oliveira – Faculdades Unificadas Doctum de Cataguases  
Prof. Me. Eduardo Henrique Ferreira – Faculdade Pitágoras de Londrina  
Prof. Dr. Edwaldo Costa – Marinha do Brasil  
Prof. Me. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita  
Prof. Me. Ernane Rosa Martins – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás  
Prof. Me. Eivaldo de Sousa Costa Junior – Prefeitura Municipal de São João do Piauí  
Profª Ma. Fabiana Coelho Couto Rocha Corrêa – Centro Universitário Estácio Juiz de Fora  
Prof. Dr. Fabiano Lemos Pereira – Prefeitura Municipal de Macaé  
Prof. Me. Felipe da Costa Negrão – Universidade Federal do Amazonas  
Profª Drª Germana Ponce de Leon Ramírez – Centro Universitário Adventista de São Paulo  
Prof. Me. Gevair Campos – Instituto Mineiro de Agropecuária  
Prof. Dr. Guilherme Renato Gomes – Universidade Norte do Paraná  
Prof. Me. Gustavo Krahl – Universidade do Oeste de Santa Catarina  
Prof. Me. Helton Rangel Coutinho Junior – Tribunal de Justiça do Estado do Rio de Janeiro  
Profª Ma. Isabelle Cerqueira Sousa – Universidade de Fortaleza

Profª Ma. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia  
Prof. Me. Javier Antonio Albornoz – University of Miami and Miami Dade College  
Prof. Me. Jhonatan da Silva Lima – Universidade Federal do Pará  
Prof. Dr. José Carlos da Silva Mendes – Instituto de Psicologia Cognitiva, Desenvolvimento Humano e Social  
Prof. Me. Jose Elyton Batista dos Santos – Universidade Federal de Sergipe  
Prof. Me. José Luiz Leonardo de Araujo Pimenta – Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria Uruguay  
Prof. Me. José Messias Ribeiro Júnior – Instituto Federal de Educação Tecnológica de Pernambuco  
Profª Drª Juliana Santana de Curcio – Universidade Federal de Goiás  
Profª Ma. Juliana Thaisa Rodrigues Pacheco – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Drª Kamilly Souza do Vale – Núcleo de Pesquisas Fenomenológicas/UFPA  
Prof. Dr. Kárpio Márcio de Siqueira – Universidade do Estado da Bahia  
Profª Drª Karina de Araújo Dias – Prefeitura Municipal de Florianópolis  
Prof. Dr. Lázaro Castro Silva Nascimento – Laboratório de Fenomenologia & Subjetividade/UFPR  
Prof. Me. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Ma. Lilian Coelho de Freitas – Instituto Federal do Pará  
Profª Ma. Liliani Aparecida Sereno Fontes de Medeiros – Consórcio CEDERJ  
Profª Drª Lívia do Carmo Silva – Universidade Federal de Goiás  
Prof. Me. Lucio Marques Vieira Souza – Secretaria de Estado da Educação, do Esporte e da Cultura de Sergipe  
Prof. Me. Luis Henrique Almeida Castro – Universidade Federal da Grande Dourados  
Prof. Dr. Luan Vinicius Bernardelli – Universidade Estadual do Paraná  
Prof. Dr. Michel da Costa – Universidade Metropolitana de Santos  
Prof. Dr. Marcelo Máximo Purificação – Fundação Integrada Municipal de Ensino Superior  
Prof. Me. Marcos Aurelio Alves e Silva – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo  
Profª Ma. Maria Elanny Damasceno Silva – Universidade Federal do Ceará  
Profª Ma. Marileila Marques Toledo – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri  
Prof. Me. Ricardo Sérgio da Silva – Universidade Federal de Pernambuco  
Prof. Me. Rafael Henrique Silva – Hospital Universitário da Universidade Federal da Grande Dourados  
Profª Ma. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal  
Prof. Me. Sebastião André Barbosa Junior – Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Profª Ma. Silene Ribeiro Miranda Barbosa – Consultoria Brasileira de Ensino, Pesquisa e Extensão  
Profª Ma. Solange Aparecida de Souza Monteiro – Instituto Federal de São Paulo  
Prof. Me. Tallys Newton Fernandes de Matos – Faculdade Regional Jaguaribana  
Profª Ma. Thatianny Jasmine Castro Martins de Carvalho – Universidade Federal do Piauí  
Prof. Me. Tiago Silvio Dedoné – Colégio ECEL Positivo  
Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

## Produção e caracterização de nanofibrilas de celulose para manufatura de papéis de embalagem nanoestruturados

**Editora Chefe:** Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Antonella Carvalho de Oliveira  
**Bibliotecário:** Maurício Amormino Júnior  
**Diagramação:** Camila Alves de Cremona  
**Edição de Arte:** Luiza Alves Batista  
**Revisão:** Os Autores  
**Autores:** Iara Fontes Demuner... [et al.].

<b>Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)</b>	
P964	<p>Produção e caracterização de nanofibrilas de celulose para manufatura de papéis de embalagem nanoestruturados [recurso eletrônico] / Iara Fontes Demuner... [et al.]. – Ponta Grossa, PR: Atena, 2020.</p> <p>Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader Modo de acesso: World Wide Web Inclui bibliografia ISBN 978-65-5706-255-5 DOI 10.22533/at.ed.555201908</p> <p>1. Nanofibrilas. 2. Embalagens. 3. Resistências físico-mecânicas. I. Demuner, Iara Fontes. II. Colodette, Jorge Luiz. III. Gomes, Fernando José Borges. IV. Oliveira, Rubens Chaves de. CDD 338.4</p>
<b>Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422</b>	

**Atena Editora**  
Ponta Grossa – Paraná – Brasil  
Telefone: +55 (42) 3323-5493  
[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)  
[contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br)

## PREFÁCIO

Os usos das nanoceluloses tem despertado o interesse dos setores acadêmicos e industriais nas últimas décadas, principalmente devido às suas características únicas, tais como uma cadeia industrial de produção sustentável e já estabelecida a partir de biomassas lignocelulósicas, potencial aplicação em materiais compósitos, biodegradabilidade, biocompatibilidade e a possibilidade de modificação para a obtenção de materiais funcionais, tornando-a uma matéria prima de grande versatilidade. Por estas características, novos materiais à base de nanoceluloses foram desenvolvidos por pesquisadores para aplicações diversas, como nas indústrias de papel, alimentos, cosméticos, medicamentos regenerativos, agente estabilizador em dispersão, indústria petroquímica, remediação ambiental, energia, dispositivos eletrônicos, entre outras (BHARIMALLA et al., 2019; CHEMIN et al., 2019; HUANG et al., 2019; ISMAIL et al., 2019; RASOULI et al., 2019; YAROVA et al., 2019). Dessa forma, já há um mercado consolidado para as nanoceluloses, sendo possível destacar dentre as suas potenciais aplicações os setores de compósitos e de papéis, os quais apresentam as maiores demandas na atualidade. Contudo, há ainda diversos outros segmentos industriais com participações expressivas (Figura 1).

Mercado global de nanoceluloses por segmento industrial para o ano de 2018

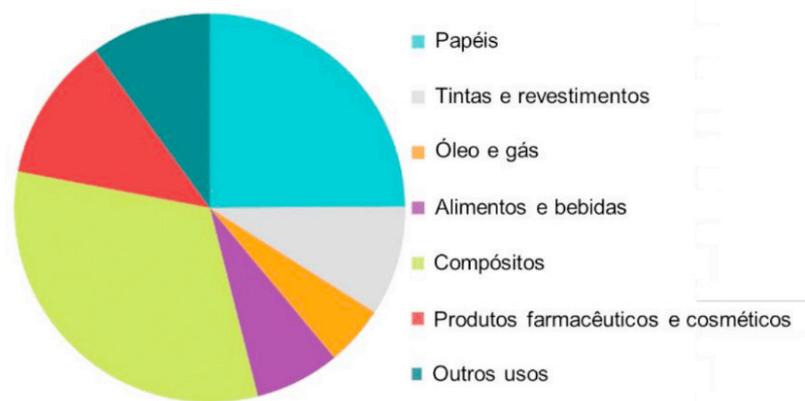


Figura 1 – Mercado global de nanoceluloses por segmento industrial para o ano de 2018 Adaptado de MORDOR INTELLIGENCE, 2020

Visto a gama de aplicações das nanoceluloses, o mercado para esta matéria prima se mostra promissor, e com tendências de crescimento nos próximos anos. Na Figura 2, é apresentado uma projeção de mercado para as nanoceluloses, em que se vislumbra que esta matéria prima terá crescimento mundial intenso nos próximos 4 anos, principalmente nos países desenvolvidos. Há um destaque atual para o mercado norte americano como uma produção de 45% deste tipo de matéria prima. Os Estados Unidos são os maiores produtores e consumidores de nanoceluloses, com uma demanda de consumo de 70% das nanoceluloses produzidas atualmente (MORDOR INTELLIGENCE, 2020).

Mercado de nanoceluloses: Projeções de crescimento global para o período de 2019 a 2024

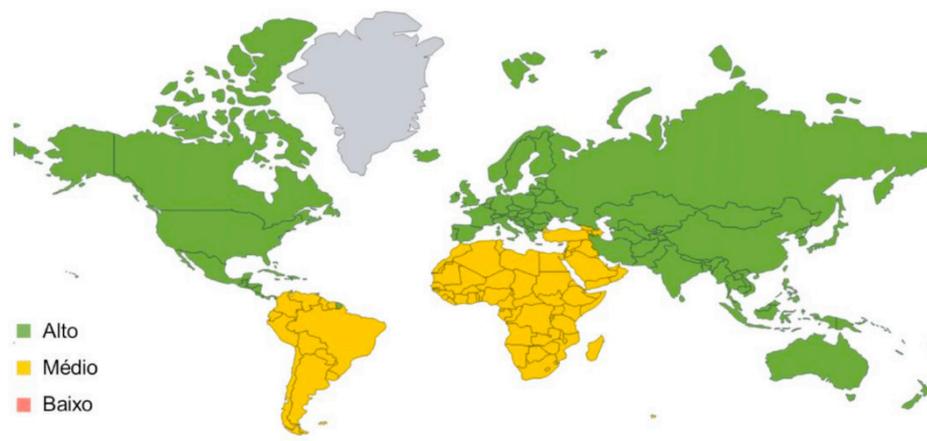


Figura 2 – Projeções de crescimento global do mercado de nanoceluloses para o período de 2019 a 2024. Adaptado de MORDOR INTELLIGENCE, 2020

Considerando todo este cenário promissor para as nanoceluloses, os autores dessa obra acreditam que este material ainda precisa ser intensamente estudado. É necessário conhecer ainda mais esta matéria prima e suas aplicações, bem como aprimorar os seus processos de obtenção. Como uma colaboração nesse sentido, este livro foi elaborado em dois capítulos que versam sobre a produção e caracterização de nanoceluloses, mais especificamente a lignocelulose nanofibrilada e a celulose nanofibrilada (Capítulo 1), e sobre os usos desses materiais na produção de papéis nanoestruturados (Capítulo 2). Esperamos ter oferecido os conhecimentos que possam servir como base de aprendizado, e de avanço técnico-científico para produção e aplicação das nanoceluloses.

Iara Fontes Demuner  
Fernando José Borges Gomes

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNOCELULOSE NANOFIBRILADA (LCNF) E CELULOSE NANOFIBRILADA (CNF)	
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>31</b>
EFEITO DA ADIÇÃO DE LIGNOCELULOSES NANOFIBRILADAS (LCNF) NAS PROPRIEDADES DE PAPÉIS KRAFTLINER E SACKRAFT NANOESTRUTURADOS	
<b>APÊNDICES</b> .....	<b>52</b>
<b>SOBRE OS AUTORES</b> .....	<b>60</b>

## PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNOCELULOSE NANOFIBRILADA (LCNF) E CELULOSE NANOFIBRILADA (CNF)

### AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio financeiro das agências brasileiras CAPES e CNPq e o suporte estabelecido pelo Laboratório de Microscopia de Força Atômica, Laboratório de Embalagens e Núcleo de Microscopia e Microanálise da Universidade Federal de Viçosa e, pelo Laboratório de Polpa e Papel da Universidade Federal do Paraná.

### 1 | INTRODUÇÃO

A biomassa lignocelulósica é o material renovável mais abundante do mundo e seus três principais componentes são a celulose, as hemiceluloses e a lignina. O estudo de matérias primas biodegradáveis e renováveis tem destaque pela busca crescente por tecnologias e produtos que proporcionem menor impacto ambiental. Por ser um polímero biodegradável, renovável, não-tóxico, com alta resistência e de baixo custo, a celulose tem amplo uso em vários campos, como na nanotecnologia, indústria de alimentos e farmacêutica, indústria têxtil e de papel (LIU et al., 2009; DEEPA et al., 2011; VIANA, 2013; GUPTA, 2019).

A celulose é o principal componente da parede celular das fibras vegetais, constituído única e exclusivamente de unidades  $\beta$ -D-anidroglicopiranosose unidas por ligações éter do tipo (1-4) (FILSON e DAWSON-ANDOH, 2009; COLODETTE et al., 2015; GUPTA, 2019). As fibras de celulose são estabilizadas lateralmente por ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxilas e são ligadas paralelamente umas às outras por hemiceluloses e lignina (LI et al., 2009; NISHIYAMA, 2009; ROSENAU et al., 2018).

Nas últimas décadas, intensificaram os estudos na produção e aplicação de partículas de celulose na escala nanométrica, que são amplamente definidos como nanoceluloses (PHANTHONG et al., 2018; BALEA et al., 2019; EL BAKKARI et al., 2019; SANCHEZ-SALVADOR et al., 2019; CHU et al., 2020). Mishra et al. (2018) descreveram as nanofibrilas de celulose como estruturas que contêm pelo menos uma dimensão na faixa de nanoescala (1 a 100 nm). O uso de nanoestruturas a partir de matérias-primas sustentáveis, como as fibras lignocelulósicas em substituição as fibras sintéticas, tem como vantagem o baixo

impacto ambiental e a geração de produtos com excelentes propriedades mecânicas (EICHHORN et al., 2010; ABDUL RASHID et al. 2018).

Na nanotecnologia, a obtenção e uso de nanofibrilas de celulose tem ganhado destaque devido a sua alta resistência e rigidez, baixo peso e elevada razão de aspecto (SIRO e PLACKETT, 2010; MOON et al., 2011; AMIRALIAN et al., 2017; MARIANI et al. 2019). Além disso, as nanoceluloses apresentam biocompatibilidade e alta reatividade devido à presença dos grupos hidroxílicos, que permitem que estes materiais sejam hidrofílicos e facilmente modificados (ZIMMERMANN et al., 2010; PHANTHONG et al., 2018). Dessa forma, as nanoceluloses tem sido considerada como uma matéria prima ideal para o desenvolvimento de materiais compósitos funcionais.

O isolamento dessas nanoceluloses pode ser realizado a partir de diferentes fontes de fibras lignocelulósicas vegetais (DUFRESNE et al., 2000; LU et al., 2005; CHERIAN et al., 2008), destacando-se as madeiras. Para obtenção e a separação de nanofibrilas de celulose, é necessário efetuar algum tipo de tratamento químico e/ou mecânico em polpas celulósicas (ZIMMERMANN et al., 2004; IWAMOTO et al., 2007; FUJISAWA et al., 2011; HAAFIZ et al., 2014; MISHRA et al. 2018). Com o processo mecânico de moagem ou desfibrilação é possível obter nanofibrilas com largura entre 5 e 60 nm e alguns micrômetros de comprimento (IFUKU et al., 2009; ABE e YANO, 2010; PANTHAPULAKKAL e SAIN, 2012; WANG e ZHANG, 2013).

As nanoceluloses podem ser produzidas à partir de polpas celulósicas branqueadas (livre de lignina residual), dando origem as nanofibrilas de celulose (CNF). Entretanto, as fibras não branqueadas contendo lignina residual também podem ser utilizadas com esse mesmo propósito. Nesse caso, as nanofibrilas produzidas são designadas de lignocelulose nanofibrilada (LCNF).

A lignina é responsável pela dureza e pela resistência característica das paredes celulares lignocelulósicas, sendo caracterizada pela presença de grupos hidroxílicos fenólicos, possuindo alto peso molecular e estrutura amorfa e aromática (DEMUNER et al., 2019). No processo de produção de polpa celulósica, a lignina deve ser degradada e solubilizada para promover a individualização das fibras da madeira (POTTHAST, 2006). No entanto, uma porcentagem de lignina residual permanece na polpa celulósica marrom, e o processo de branqueamento é realizado para removê-la (GOMIDE e GOMES, 2015).

A fabricação de nanoceluloses produzidas com polpa celulósica branqueada consome menos energia durante o processo mecânico (IWAMOTO et al. 2008; DAMASIO, 2015; BIAN, et al. 2018) porque a matéria-prima afeta a eficiência da fibrilação (FALL et al., 2014). No entanto, a produção de lignocelulose nanofibrilada apresentam benefícios, como alto rendimento, baixo custo de produção e baixo impacto ambiental (ROJO et al. 2015). Além disso, a lignina pode modificar a polaridade e a hidrofiliabilidade das nanofibrilas de celulose devido à sua menor interação com a água (OGATA, 2013; BIAN et al., 2018).

Esse capítulo propõe a produção de polpas não branqueadas e branqueadas a partir

das madeiras de eucalipto e pinus, para posterior produção de LCNF (a partir de polpas não branqueadas) e CNF (a partir de polpas branqueadas). Além disso, é realizada a caracterização completa das nanoceluloses produzidas, a fim de avaliar o efeito da lignina residual para futuras aplicações, como na produção de papéis de embalagem nanoestruturados.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Madeiras de pinus e eucalipto foram utilizadas para produção de polpas celulósicas pelo processo kraft. Os cozimentos kraft da madeira de pinus foram realizados em digestor MK e divididos em três fases: vaporização dos cavacos, impregnação e cozimento. Uma autoclave foi usada para geração de vapor a 105°C utilizado na vaporização que durou 30 minutos, sendo 10 minutos de passagem de vapor pelos cavacos e 20 minutos de retenção. A fase de impregnação com licor branco de cozimento durou 45 minutos à temperatura de 138°C, com 12 minutos de subida até a temperatura. Durante a fase de cozimento, a temperatura foi de 161°C, com 25 minutos de subida e 185 minutos à temperatura. Foi adotado relação licor/madeira de 4/1; álcali efetivo de 21% (%NaOH), sulfidez de 32% e fator H de 1344.

Os cozimentos kraft da madeira de eucalipto foram realizados em digestor rotativo, com 4 reatores individuais de 2 litros. A temperatura máxima do cozimento foi de 165°C, sendo o tempo até a temperatura de 70 minutos e o tempo à temperatura de 89 minutos. Foi adotado relação licor/madeira de 4/1; álcali efetivo de 15,5% (%NaOH), sulfidez de 30% e fator H de 976.

Após os cozimentos, os cavacos foram descarregados dos reatores e lavados exaustivamente com água à temperatura ambiente, utilizando tela de aço inox de 150 mesh. A individualização das fibras foi realizada em hidrapulper laboratorial de 25 litros, numa consistência de aproximadamente 0,6%. A depuração da celulose foi realizada em depurador laboratorial Voith, dotado de placa com fendas de 0,5mm. A celulose, após lavagem, desfibramento e depuração, foi desaguada em centrífuga a uma consistência de cerca de 30% e armazenada em saco de polietileno para análises. Os resultados de rendimento total, rendimento depurado e teor de rejeitos foram obtidos por gravimetria. No licor negro foram determinados os valores de pH (TAPPI T211 om-93) e álcali efetivo residual (SCAN N2 :88).

As polpas celulósicas de pinus e eucalipto foram branqueadas adotando as seqüências de branqueamento OD(EP)DP e OD(EP)D para as polpas celulósicas de pinus e eucalipto, respectivamente. No branqueamento de pinus as condições do estágio O foram: consistência (11%), temperatura (95°C), tempo (90 minutos), pressão (700kPa), carga de NaOH (25 kg/tas) e carga de O<sub>2</sub> (25 kg/tas). Para o estágio D foi adotado

consistência (11%), temperatura (70°C), tempo (30 minutos) e fator kappa 0,26. O estágio EP foi operado em consistência (11%), temperatura (85°C), tempo (60 minutos) e carga de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5 kg/tas). O estágio D teve a carga de ClO<sub>2</sub> variável para otimização da alvura até 90%ISO e consistência de 11%, temperatura de 85°C e tempo de 120 minutos. O estágio P foi operado em consistência (11%), temperatura (90°C), tempo (60 minutos) e e carga de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 kg/tas).

No branqueamento de eucalipto as condições do estágio O foram: consistência (11%), temperatura (95°C), tempo (60 minutos), pressão (700kPa), carga de NaOH (20 kg/tas) e carga de O<sub>2</sub> (20 kg/tas). Para o estágio D foi adotado consistência (11%), temperatura (90°C), tempo (120 minutos) e fator kappa 0,26. O estágio EP foi operado em consistência (11%), temperatura (85°C), tempo (60 minutos) e carga de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5 kg/tas). O estágio D teve a carga de ClO<sub>2</sub> variável para otimização da alvura até 90%ISO e consistência de 11%, temperatura de 85°C e tempo de 120 minutos.

Após o branqueamento das polpas de pinus e eucalipto, foram realizadas as análises de número kappa (TAPPI T236 om-06), viscosidade (TAPPI T230 om-08), alvura (TAPPI T452 om-08), reversão de alvura (TAPPI UM200 –(4h, 105 ± 3°C, 0%UR) e ácidos hexenurônicos (TAPPI T 282 pm-07).

A produção das nanofibrilas foi realizada adotando o processo mecânico de desfibrilação, através do moinho *Super Masscolloider Masuko Sangyo* (MKCA6-3; Masuko Sangyo Co., Ltd.). As polpas celulósicas foram ajustadas em uma consistência de 2% de massa seca em água destilada e foram passadas no moinho seguindo os seguintes parâmetros: Rotação 1500 rpm, 6 passes pelo moinho e 0,1mm de distância entre os discos. Esses parâmetros foram determinados com base em estudos realizados por Abe et al. (2007), Abe e Yano (2010), Potulski (2012) e Viana (2013) utilizando o mesmo moinho. Após esse processo, as fibras celulósicas adquiriram um aspecto de gel e foram designadas como suspensão de nanofibrilas.

As nanofibrilas produzidas foram caracterizadas quanto a composição química, análise elementar, índice de cristalinidade, análise termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), potencial zeta, índice de retenção de água (IRA) e microscopias eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET).

Para a caracterização química foram realizadas as análises de teor de carboidratos (SCAN-CM 71:09), lignina solúvel (TAPPI UM 250), lignina insolúvel (TAPPI T 222 om-02), ácidos urônicos (SCOOT, 1979), ácidos hexenurônicos (TAPPI T 282 pm-07), cinzas (TAPPI 211 om-93) e metais (TAPPI T 266 om-94). Para a realização da análise elementar utilizou-se o equipamento CHNS-O modelo LECO. Os percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foram determinados no módulo *TruSpec CHNS Micro* e o de oxigênio, no módulo *TruSpec Oxygen Add-On*.

O índice de cristalinidade foi realizado em difratômetro *X-ray Diffraction System*, modelo X' Pert PRO (PANalytical), utilizando filtro de Ni e radiação Co- $\kappa\alpha$  ( $\lambda = 1,78890 \text{ \AA}$ ),

variação angular de 5 a 40° (2θ), velocidade de 3°/min, tensão de 40kV e corrente de 30 mA. Para o cálculo do I<sub>c</sub> utilizou-se o *software* Origin 8.0 e a equação 1 descrita por Segal et al. (1959), onde o I<sub>002</sub> é a intensidade máxima de difração, em 2θ≈22-23°, atribuída às regiões cristalinas da amostra e; I<sub>AM</sub> é a intensidade mínima, em 2θ≈18-19°, atribuída às regiões não cristalinas, quando se usa um difratômetro com tubo de cobre (radiação Cu-Kα, γ = 1,524 Å). Foi utilizado um difratômetro com tubo de cobalto (radiação Co-Kα, γ = 1,79026 Å), deslocando os picos I<sub>002</sub> de 2θ ≈22-23° para 2θ ≈25,5-26,5° e o pico I<sub>AM</sub> de 2θ ≈ 18-19° para 2θ≈21-22° (AZEVEDO, 2011).

$$I_c (\%) = \left[ \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \right] \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

As análises termogravimétricas foram realizadas no aparelho DTG- 60H, Shimadzu. As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas a partir de 50 °C até a temperatura máxima de 700 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> e a uma vazão constante de 50 mL.min<sup>-1</sup> para avaliar a perda de massa em função da temperatura. A partir da derivada primeira da perda de massa foi gerada a segunda curva (DTG), que permite a determinação das temperaturas máxima para degradação térmica.

Para obtenção dos espectros no infravermelho (400 cm<sup>-1</sup> a 4000 cm<sup>-1</sup>) foi utilizado um espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), modelo *VARIAN 600* equipado com *GladiATR* (Attenuated Total Reflectance (ATR)).

O potencial zeta foi determinado pela técnica de espalhamento de luz dinâmico (*Dynamic Light Scattering – DSL*) e pela medida da mobilidade eletroforética, utilizando o equipamento *Zetasizer, Nano Series* da *Malvern Instruments*. Foram retiradas alíquotas de 3 mL de cada amostra de suspensão de CNF, acondicionadas em cubeta de vidro, a 20°C, realizando-se a diluição das amostras mais concentradas para leitura no equipamento.

Os índices de retenção de água foram obtidos de acordo com a norma TAPPI um-256. As condições padrão da TAPPI utilizadas para a medição do IRA incluem uma força centrífuga relativa (RCF) de 900 G, tempo de duração da centrifugação de 30 minutos e temperatura de 21°±3°C. Após a centrifugação sob condições padrões, as amostras foram pesadas e condicionadas em estufas a 105°±3°C até peso constante (peso seco). O IRA foi calculado de acordo com a Equação 2, onde, o P<sub>u</sub> é o peso da amostra após a centrifugação e o P<sub>s</sub> é o peso seco absoluto da amostra.

$$IRA (\%) = \left[ \frac{P_{úmido} - P_{seco}}{P_{seco}} \right] \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Para a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) as amostras foram montadas diretamente em *stubs* e metalizadas em equipamento de metalização modelo FDU-010, Balzers, original da Alemanha, acoplado a um conjunto de pulverização catódico modelo SCA-010. As amostras de CNF e LCNF foram observadas em um microscópio eletrônico modelo LEO 1430 VP (Zeiss, Alemanha). Para as análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão

modelo Zeiss EM 109 a 80 kV. Em *grids* de cobre de 300 mesh recobertos com Formvar (0,5 % em clorofórmio), foi depositada uma gota da suspensão das amostras de CNF e LCNF. A solução de acetato de uranila 2%, utilizada como contraste, foi gotejada sobre o material para facilitar a observação das estruturas.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Polpação kraft e branqueamento

Na polpação kraft são utilizados o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) como os principais reagentes químicos no licor de cozimento, em condições de alta temperatura e pressão. O objetivo do processo é quebrar as ligações da estrutura da lignina para que os fragmentos possam ser solubilizados no licor de cozimento, mantendo-se mínima a degradação dos carboidratos (GOMIDE et al., 2005; GOUVÊA et al., 2009; GOMIDE e GOMES, 2015).

As condições para os cozimentos foram estabelecidas de modo a atingir um limite de número kappa de  $30 \pm 0,5$  e  $18 \pm 0,5$  nas polpas celulósicas produzidas de pinus e eucalipto, respectivamente. Esses valores de número kappa são adotados pelas empresas brasileiras produtoras de celulose kraft branqueada.

Os rendimentos depurados para o cozimento de pinus e eucalipto foram de 46,7% e 51,9%, respectivamente. Durante o processo kraft, a deslignificação da madeira é acompanhada pela dissolução simultânea e indesejável de carboidratos, principalmente por hidrólise alcalina e eliminação sequencial dos grupos terminais redutores, o que afeta o rendimento em polpa celulósica (NIEMINEN et al., 2014). Em um estudo de cozimento kraft de pinus, Klock (2004) obteve um rendimento de 45,7% para um número kappa de  $30 \pm 2,0$ , e Gomide et al. (2005) relataram um rendimento variando de 49,3% a 57,6% para um kappa de  $18 \pm 0,5$ , em um estudo utilizando diferentes clones de eucalipto.

Na Tabela 1 está apresentado os resultados da caracterização das polpas não branqueadas, bem como os resultados após o estágio de deslignificação de oxigênio (Estágio O2). Os resultados de caracterização da polpa marrom foram consistentes com os encontrados em estudos anteriores com madeira de pinus (número kappa 30; TORRES, 2005) e eucalipto (número kappa 18; RIBEIRO et al., 2018).

Parâmetros	Pinus	Eucalipto
Kappa - Marrom (Km)	30,0	18,0
Kappa - Pós-O <sub>2</sub> (K)	16,4	11,7
Eficiência do estágio O (%)*	45,3	35,0
Viscosidade - Marrom (Vm)	1129	1108
Viscosidade - Pós-O <sub>2</sub> (V)	931	1008
Seletividade (%)**	2,58	3,88
Alvura - Marrom	28,9	34,4
Alvura - Pós-O <sub>2</sub>	30,1	47,4
Ganho de Alvura (%)	1,1	13,0
HexA Polpa Marrom, mmol/kg	37,6	74,4

Tabela 1 – Resultados da deslignificação com oxigênio das polpas celulósicas kraft de pinus e eucalipto

\*Eficiência do estágio O (%) =  $(K_m - K) / K_m * 100$

\*\*Seletividade (%) =  $[(K_m - K) / K_m] / [(V_m - V) / V_m] * 100$

A deslignificação com oxigênio atua preferencialmente nas estruturas de lignina contendo fenóis livres, convertendo esses fenóis em ácidos dicarboxílicos que aumentam a solubilidade da lignina (COLODETTE e MARTINO, 2013). Nessa etapa foi observado uma significativa redução da lignina residual da polpa, sendo o número kappa o parâmetro utilizado para quantificar essa remoção (JOUTSIMO et al., 2002; SIQUEIRA e SILVA, 2003).

A eficiência da deslignificação com oxigênio, a qual é mensurada pela queda do número kappa, foi superior para a polpa celulósica de pinus (45,3%) quando comparada à de eucalipto (35,0%). A polpa de conífera se mostra mais eficiente na reação com o oxigênio que a de folhosa por possuir maior teor de lignina contendo fenóis livres (SJÖSTRÖM e ALÉN, 2013), além de conter menores teores de ácidos hexenurônicos (HexA).

Os HexA são contabilizados na análise de número kappa, sendo que cada 9,6 a 11,9 mmoles de HexA/kg da polpa representa uma unidade de número kappa, dependendo do método empregado para medir o teor de HexA (VOURINEN et al., 1996; LI e GELLERSTEDT, 1997; TENKANEN et al., 1999). Os HexA não reagem com o O<sub>2</sub> (VUORINEN et al., 1996, PEDRAZZI et al., 2010; COLODETTE e MARTINO, 2015), assim, o fato da polpa de eucalipto conter teor significativamente maior de HexA (74,4 mmol/kg) em relação à polpa de pinus (37,6 mmol/kg) explica em grande parte o seu pior desempenho na deslignificação com oxigênio.

Os branqueamentos das polpas celulósicas de pinus e eucalipto foram efetuados pelas sequencias OD(EP)DP e OD(EP)D, respectivamente, e os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Parâmetros	Pinus	Eucalipto
Número Pós-O <sub>2</sub> (K)	16,4	11,7
ClO <sub>2</sub> , kg/tas - Estágio D <sub>0</sub>	16,2	11,6
ClO <sub>2</sub> , kg/tas - Estágio D <sub>1</sub> para 90%ISO	12,0	2,7
ClO <sub>2</sub> , kg/tas – Total	28,2	14,3
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	8,0	5,0
CAT, kg/tas <sup>@</sup>	90,9	48,1
Branqueabilidade <sup>e</sup>	0,17	0,22
Número kappa (Kb)	0,9	0,8
Alvura, %ISO	90,0*	90,0**
Reversão de Alvura, %ISO	1,8	2,5
Viscosidade	728	800
HexA, mmol/kg	5,0	6,8

Tabela 2 – Resultados do branqueamento da polpa celulósica kraft de pinus e eucalipto até alvura de 90% ISO

\*Por interpolação - curva com três doses de ClO<sub>2</sub> no estágio D<sub>1</sub> (10,0; 12,0; 14,0 kg ClO<sub>2</sub>/tas).

\*\*Por interpolação - curva com três doses de ClO<sub>2</sub> no estágio D<sub>1</sub> (2,0; 3,0 e 4,0 kg ClO<sub>2</sub>/tas).

$$@CAT \text{ (kg/tas)} = ClO_2 \text{ total (kg/tas)} * 2,63 + H_2O_2 \text{ total (kg/tas)} * 2,09$$

$$eBranqueabilidade = (K-Kb)/CAT$$

O cloro ativo total (CAT) foi superior para a polpa celulósica de pinus (90,9 kg/tas) em relação à do eucalipto (48,1 kg/tas), a qual também apresentou um valor inferior de branqueabilidade da polpa. A maior dificuldade no branqueamento das polpas de coníferas é explicada pela maior quantidade de lignina residual e a natureza mais condensada da lignina presente nesse tipo de polpa celulósica (MAIA e COLODETTE, 2003).

As ligninas de angiospermas, como as de *Eucalyptus spp.*, geralmente consistem de unidades de siringila (S) e guaiacila (G), enquanto nas gimnospermas, como as de *Pinus spp.*, predominam unidades guaiacila (SARKANEN e HERGERT, 1971). As unidades G têm um carbono aromático na posição C-5 que está disponível para realizar ligações carbono-carbono de alta energia, contribuindo para um grau de condensação mais alto da lignina de *Pinus spp.* e, conseqüentemente, para uma maior resistência na deslignificação e branqueamento (COLLINS et al., 1990; GUTIÉRREZ et al., 2006; DEMUNER et al., 2019). Sendo assim, acredita-se que polpas com alto conteúdo de lignina do tipo S, como é o caso do eucalipto, sejam mais fáceis de deslignificar durante o branqueamento ECF (TSUTSUMI et al., 1995; DEL RIO et al., 2005).

### 3.2 Obtenção e caracterização das nanofibrilas (lcnf e cnf)

A produção das nanofibrilas foi realizada adotando o processo mecânico de desfibrilação, através do moinho *Super Masscolloider Masuko Sangyo* (MKCA6-3; Masuko Sangyo Co., Ltd.). Na Figura 1 está apresentado o aspecto de gel da suspensão de lignocelulose nanofibrilada (Figura 1A) e celulose nanofibrilada (Figura 1B).

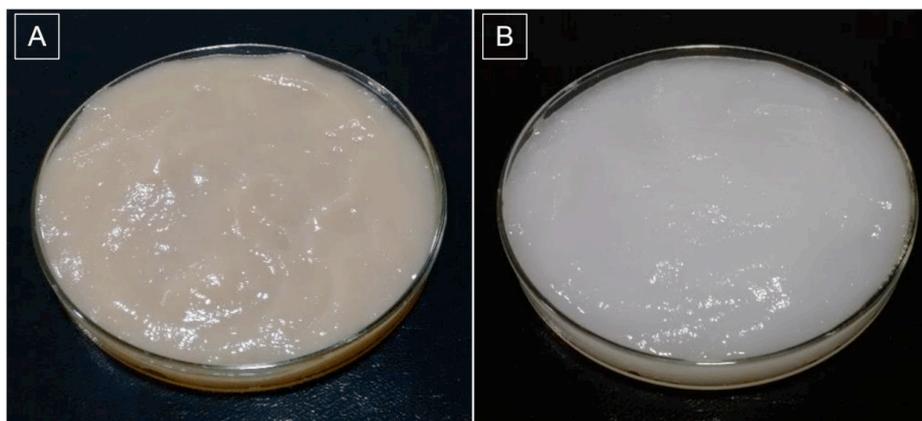


Figura 1 – Suspensão de nanofibrilas: A) Lignocelulose nanofibrilada; B) Celulose nanofibrilada

As nanofibrilas produzidas a partir da polpa celulósica de pinus não branqueada (LCNF-P), da polpa celulósica de pinus branqueada (CNF-P), da polpa celulósica de eucalipto não branqueada (LCNF-E) e da polpa celulósica de eucalipto branqueada (CNF-E) foram caracterizadas quanto a composição química, análise elementar, índice de cristalinidade, análise termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), potencial zeta, índice de retenção de água (IRA) e microscopias eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET).

### *3.2.1 Composição química e análise elementar*

Os resultados da composição química das amostras de LCNF-P, CNF-P, LCNF-E e CNF-E estão representados na Tabela 3. Como foi utilizado o processo mecânico para obtenção das LCNF e CNF a partir de polpas celulósicas, as composições químicas quantitativas das amostras de nanofibrilas são muito semelhantes às das polpas que lhes deram origem.

Constituintes	Amostras				
	LCNF-P	CNF-P	LCNF-E	CNF-E	
Lignina total	4,0	0,5	1,8	0,2	
Ácidos urônicos	0,4	0,2	1,2	0,9	
Ácidos hexenurônicos	0,6	0,1	1,3	0,1	
Cinzas	0,61	0,60	0,81	0,73	
Carboidratos	Glicanas (%)	80,0	83,7	80,6	83,3
	Xilanas (%)	7,3	7,3	13,8	14,2
	Mananas (%)	6,4	6,4	0,2	0,3
	Galactanas (%)	0,2	0,4	0,2	0,3
	Arabinanas (%)	0,6	0,7	0	0
Metais	Ca (ppm)	891	289	1830	195
	Na (ppm)	227	1173	938	1007
	Mg (ppm)	512	83,6	823	89,9
	K (ppm)	143	85,5	270	107
	Fe (ppm)	54,4	50,1	67,3	46,7
	Cu (ppm)	7,6	6,4	12,8	11,0
	Mn (ppm)	15,4	1,3	5,1	1,6

Tabela 3 – Resultados das análises de teor de lignina, ácidos urônicos, ácidos hexenurônicos, cinzas, carboidratos e metais das amostras de LCNF e CNF de pinus e eucalipto

O conteúdo de lignina total observado para as amostras de LCNF-P e LCNF-E foram de 4,0 e 1,8%, respectivamente. Essa diferença está diretamente relacionada ao teor de lignina residual presentes nas polpas celulósicas marrom de pinus e eucalipto que foram utilizadas para produção dessas lignoceluloses nanofibriladas. Vale ressaltar que os teores de lignina residual não são proporcionais aos números kappa das polpas celulósicas pelo fato dos ácidos hexenurônicos serem contabilizados nesse teste. Li e Gellerstedt (1997) propõem a correção do número kappa da polpa celulósica marrom, sem a participação dos HexA (Tabela 4).

Considerando essa correção, a lignina residual (4,02% na polpa de pinus e 1,74% na polpa de eucalipto) foram similares aos valores encontrados nos métodos de lignina insolúvel e solúvel em ácido.

Polpas celulósicas marrom	Pinus	Eucalipto
Número kappa (K)	30,0	18,0
Ácidos hexenurônicos, mmol/kg (H)	37,6	74,4
Número kappa corrigido (Kc)*	26,8	11,6
Lignina residual (%)**	4,02	1,74

Tabela 4 – Número kappa corrigido das polpas celulósicas marrom de pinus e eucalipto

$$*\text{Número kappa corrigido (Kc)} = K - (H/11,6)$$

$$**\text{Lignina residual} = Kc * 0,15$$

É conhecido que a xilana é a principal hemicelulose presente em madeiras de folhosas, enquanto as coníferas têm a manana como a hemicelulose mais importante (TIMELL, 1967;

SJÖSTRÖM, 1993; KIRK e CULLEN, 1998; JORGENSEN et al., 2007; HUANG et al., 2016). Porém, a polpa celulósica de pinus apresenta um menor teor de mananas quando comparado às xilanas, devido a maior resistência das xilanas durante o processo kraft quando comparado às mananas (BASSA, 2003). Essas hemiceluloses presentes na polpa celulósica original são importantes, pois facilitam o processo de desintegração mecânica durante a produção das nanofibrilas (IWAMOTO et al., 2008).

Os ácidos urônicos estão presentes nas cadeias laterais de xilana, o que confirmou a menor porcentagem encontrada nas nanofibrilas do pinus em comparação ao eucalipto. Os teores de ácidos hexenurônicos encontrados para as amostras de LCNF-P (0,6%) e LCNF-E (1,3%) foram similares aos observados por Bassa et al. (2007) em estudo realizado com polpas celulósicas de pinus e eucalipto não branqueadas.

O teor de inorgânicos nas nanofibrilas são quantificados de maneira indireta a partir da medição do teor de cinzas (SIXTA, 2006). Nas amostras de LCNF e CNF os valores observados de cinzas foram inferiores a 1%. O cálcio, sódio, magnésio e potássio foram os principais metais encontrados nas amostras de LCNF e CNF, e esses também são os minerais mais encontrados nas madeiras de pinus e eucalipto (FENGEL e WEGENER, 1989; ANDRADE et al., 2011). Os conteúdos de todos os metais quantificados nesse estudo, exceto o sódio, foram inferiores nas CNF quando comparado com as LCNF. Esse fato é explicado pela remoção de metais durante os estágios ácidos em que a polpa celulósica é submetida durante o processo de branqueamento (DEVENYNS et al., 1994; MAIA, 1995; LOUREIRO et al., 2009).

As composições elementares das amostras de LCNF e CNF estão apresentados na Tabela 5. Foi observado a predominância de oxigênio e carbono, devido as nanofibrilas serem compostas basicamente por substâncias orgânicas (celulose, hemiceluloses e lignina), espelhando as polpas celulósicas que lhes deram origem. O nitrogênio está presente na proporção de apenas 0,1% para todas as amostras, e ele é proveniente de resíduos de proteína originária do crescimento inicial das células da madeira (CAMARGO, 2013; COLODETTE et al., 2015), permanecendo nas polpas celulósicas e nas nanofibrilas. O conteúdo de enxofre foi similar para as amostras, sendo de 0,5% para as LCNF e 0,4% para as CNF. Assim como o nitrogênio, o enxofre pode ser proveniente de resíduos de proteínas, ou também, do processo kraft utilizado para produção de polpa celulósica, por fazer uso de sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) como reagente no processo.

Amostras	Constituintes (%)				
	Oxigênio	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Enxofre
LCNF-P	47,1	46,2	5,6	0,1	0,5
CNF-P	47,5	45,6	5,7	0,1	0,4
LCNF-E	47,3	45,6	5,5	0,1	0,5
CNF-E	47,9	45,4	5,5	0,1	0,4

Tabela 5 – Composição elementar das amostras das amostras de LCNF e CNF de pinus e eucalipto

### 3.2.2 Índice de cristalinidade

Os espectros de raio-X das amostras de nanofibrilas estão representados na Figura 2. Os padrões de difração das LCNF e CNF tiveram os picos amorfos entre  $21^\circ < 2\theta < 22^\circ$  (110) e os cristalinos entre  $25,5 < 2\theta < 26,5^\circ$  (002), o que confirma que apenas a celulose I está presente nessas amostras (LIU e HU, 2008). Os valores dos índices de cristalinidade ( $I_c$ ) das amostras LCNF-P, CNFP, LCNF-E e CNF-E foram 79,8; 81,4; 82,2 e 82,9%, respectivamente, de acordo com a metodologia utilizada para seu cálculo após a deconvolução das curvas.

Estudos relatam índices de cristalinidade elevados para nanofibrilas de celulose, compatíveis com os encontrados nesse estudo, como Damasio (2015) e Silva (2015), que observaram um  $I_c$  de 79,5% para CNF de fibra longa e  $I_c$  de 85,3% para LCNF de fibra curta, respectivamente. Porém, há estudos que relatam valores de  $I_c$  inferiores, variando entre 40 e 55% (HOEGGER et al., 2013; SANCHEZ et al., 2016). Acredita-se que a cristalinidade da celulose pode variar de acordo com o conteúdo inicial de estruturas amorfas (hemiceluloses e lignina) determinado na biossíntese (MOON et al., 2011), ou também, com as mudanças induzidas nas cadeias de celulose durante aos processos de extração (LAVOINE et al., 2012).

Viana (2013) em estudo com LCNF oriunda de polpa celulósica de pinus, relatou valores de  $I_c$  variando de 68,7 a 72,2%, dependendo do número de passes (variando de 2 a 40) no moinho desfibrilador. Há relatos de que o tratamento de desfibrilação para produção de nanofibrilas, promove a degradação e redução do tamanho das cadeias de celulose conforme o número de passes aumenta, efeito este que pode ser percebido pela redução nos valores do índice de cristalinidade e no grau de polimerização das nanofibrilas (IWAMOTO et al., 2007; HOEGGER et al., 2013). Assim, acredita-se que processos de fibrilação mecânica quebram tanto a região amorfa quanto a região cristalina da celulose (QING et al., 2013), sendo sua estrutura sensível aos métodos de fibrilação mecânica (LENGOWSKI et al., 2013).

Observou-se que os índices de cristalinidade apresentaram maiores valores para as amostras de nanofibrilas que foram obtidas a partir de polpa celulósica branqueada (CNF). Em estudo realizado por Azevedo (2011) foi observado que o branqueamento pode aumentar índice de cristalinidade de polpas por remover regiões amorfas das fibras de celulose. As regiões cristalinas são resistentes ao ataque químico em processos como o branqueamento devido a sua natureza, sendo que somente ácidos e bases fortes podem penetrar e modificar essa estrutura (WALKER, 2006).

Vale ressaltar que o grau de cristalinidade da celulose é uma característica importante, sendo que o aumento da cristalinidade geralmente é acompanhado de maior resistência à tração e maior rigidez (GHAREHKHANI et al., 2015).

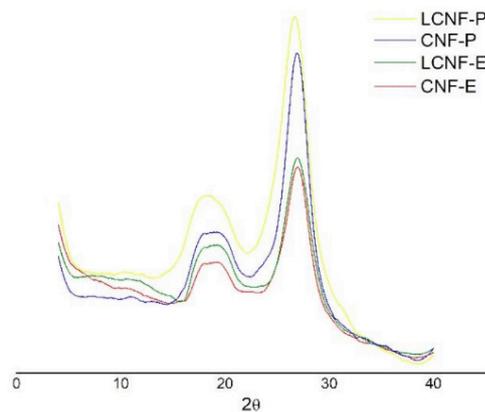


Figura 2 – Difratoformas de raio-X das amostras de LCNF e CNF de pinus e eucalipto

### 3.2.3 Termogravimetria (TG/DTG)

As curvas termogravimétricas TG/DTG das amostras LCNF-P, CNF-P, LCNF-E e CNF-E estão representadas na Figura 3. O método termogravimétrico (TG) é a técnica na qual a perda de massa de uma substância, em porcentagem, é medida em função da temperatura. As curvas DTG correspondem à derivada primeira das curvas TG e apresentam a variação da massa em relação ao tempo, registrada em função da temperatura (PEREIRA et al., 2013).

As temperaturas máximas de degradação da LCNF-P (365°C) e LCNF-E (360°C) foram superiores à da CNF-P (336°C) e CNF-E (330°C), indicando maior estabilidade térmica das lignoceluloses nanofibriladas. Essa temperatura máxima é crítica para a aplicação de nanoceluloses em compósitos por indicar a sua estabilidade térmica (KAUSHIK e SINGH, 2011; PENG et al., 2013). Em estuco com LCNF de eucalipto com diferentes conteúdos de lignina, Iglesias (2018) relatou uma temperatura máxima de degradação de 368,3°C para amostra com 1,7% de lignina residual e 368,65°C para amostra com 4,7% de lignina residual.

A maior estabilidade térmica das lignoceluloses nanofibriladas pode ser explicada pela presença da lignina na composição química dessas amostras, polímero que é termicamente mais resistente que os carboidratos (LEVAN, 1989; FIGUEROA e MORAES, 2009; SOARES, 2011). De acordo com Bartkowiak e Zakrzewski (2004), perdas de massa para a lignina não ultrapassam 60% em temperaturas acima de 600°C. Já para a celulose e as hemiceluloses, a perda de massa alcança mais de 80% e 95%, respectivamente, até 600°C (FIGUEROA e MORAES, 2009).

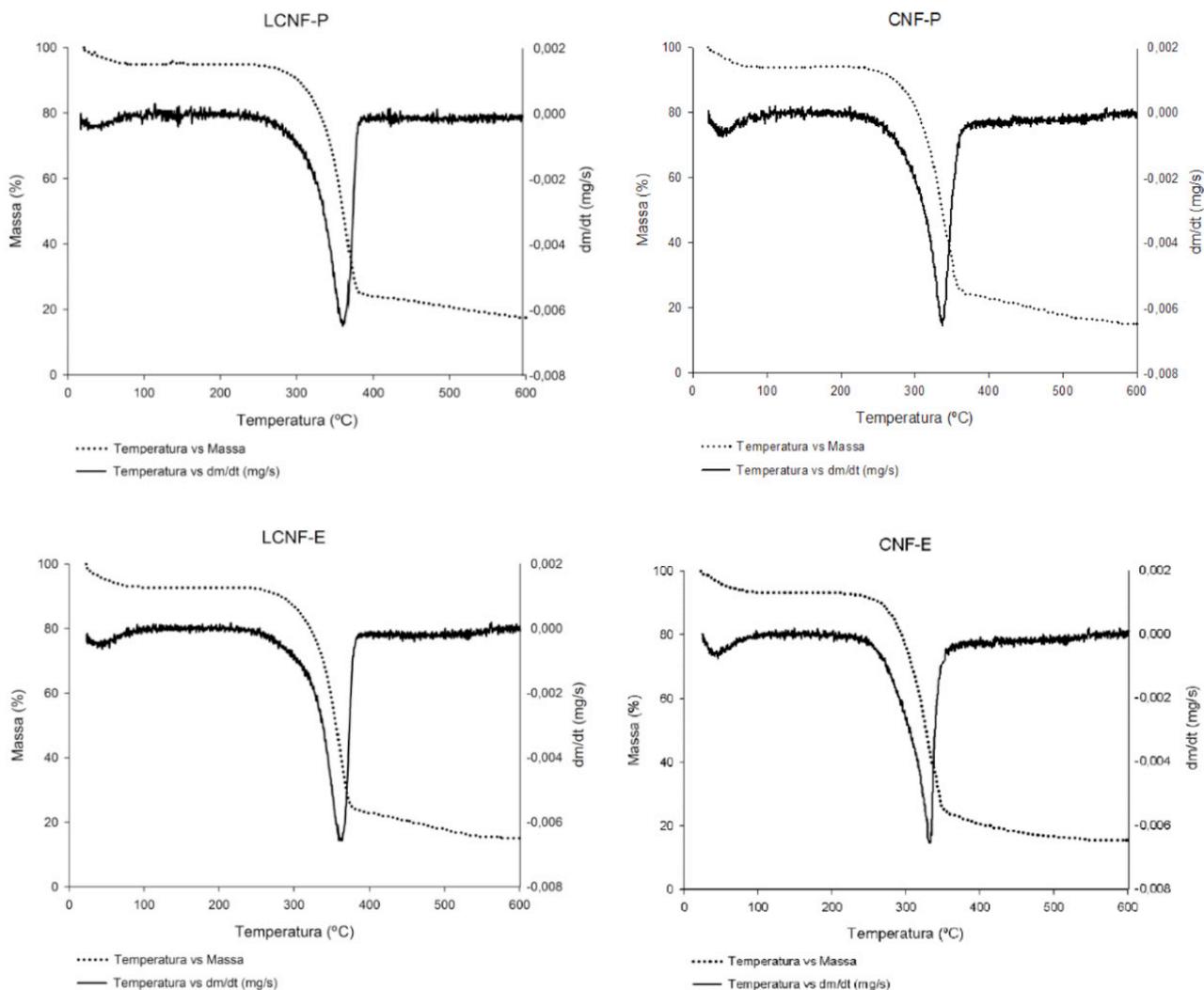


Figura 3 – Curvas de TG/DTG das amostras de LCNF e CNF de pinus e eucalipto

Apesar das diferenciações nas temperaturas máximas de degradação, os perfis de degradação térmica das LCNF e CNF apresentaram-se semelhantes. Em todas as amostras ocorreu uma etapa de perda de massa entre 0 e 100°C, com perdas de massa variando entre 5,2 e 7,3% (Tabela 6). Essa perda pode ser atribuída à eliminação de água que está fisicamente ligada à fibra (água de adesão), assim como, a evaporação de compostos voláteis de baixa massa molar (MOREIRA, 2010; PEREIRA et al., 2013).

No intervalo de 100 a 200°C a perda de massa é mínima, sendo os componentes químicos termicamente estáveis nessa faixa de temperatura (RAAD et al., 2006). Randriamantena et al. (2009) afirmaram que essa zona de estabilidade térmica é limitada pela temperatura inicial de degradação térmica dos principais componentes químicos. A perda de massa que ocorre entre 200 e 300°C é caracterizada pela degradação das hemiceluloses (FENGEL e WEGENER, 1989; SCHNIEWIND, 1985; FIGUEROA e MORAES, 2009) e também pelo início da degradação da celulose. A degradação térmica das hemiceluloses é anterior ao da celulose devido à maior quantidade de energia necessária para a despolimerização das cadeias de celulose e para a quebra de seus monômeros (LIAO, 2003).

Amostra	Perda de massa (%)					
	0-100°C	100-200°C	200-300°C	300-400°C	400-500°C	500-600°C
LCNF-P	5,2	0,2	4,3	66,5	3,3	3,1
CNF-P	6,2	0,1	11,9	60,0	5,2	0,5
LCNF-E	7,3	0,1	6,0	63,8	5,0	2,8
CNF-E	6,7	0,1	17,5	56,7	3,2	0,1

Tabela 6 – Intervalos de temperatura para perda de massa das amostras de LCNF e CNF de pinus e eucalipto

A perda de massa expressiva de todas as amostras ocorreu na faixa de 300 até 400°C. Segundo De Rosa et al. (2011) e Peng et al. (2013), essa perda de massa é atribuída a desidratação da celulose causada por um processo endotérmico e, em seguida, a despolimerização térmica desse polímero. Em estudo realizado por Ashori et al. (2014), foi observado que a partir de 374°C, ocorre a decomposição térmica da celulose em monômeros, que podem ainda se decompor em radicais livres. Moran et al. (2008) relataram que até 400°C quase toda celulose é completamente pirolisada.

A levoglucosana (1,6-anidro- $\beta$ -D-glucopiranosose) é o produto primário da pirólise da celulose, sendo produzida pela cisão da ligação glicosídica (1-4) desse polímero, seguida de rearranjo intramolecular das unidades monoméricas (QU et al., 2000). No entanto, outras anidroglicoses (1,2-1,4-anidro-glucose e 1,6-anidroglicofuranose) e furanos também são produzidos (FENGEL e WEGENER, 1989; LI et al., 2001).

Na análise de TG/DTG não se detecta uma faixa específica de degradação da lignina, porque essa ocorre em ampla faixa de temperatura (VÁRHEGYI et al., 1997; MÜLLER-HAGEDORN et al., 2003; YANG et al., 2007). Porém, acredita-se que a partir de temperaturas de 400°C, uma parte da perda de massa verificada corresponde à degradação térmica desse polímero (PEREIRA et al, 2013), onde ocorre rompimento das ligações éter da lignina (SOARES, 2011). A avaliação dos comportamentos térmicos das LCNF e CNF são essenciais para a utilização desses nanomateriais como agentes de reforços, uma vez que, a temperatura típica de processamento de materiais termoplásticos é acima de 200°C (ROMAN e WINTER, 2004; NETO et al., 2013).

### 3.2.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 4 mostra os espectros no infravermelho das amostras de LCNF-P, CNF-P, LCNF-E e CNF-E. A partir dos espectros obtidos verifica-se que as amostras de LCNF e CNF apresentaram o mesmo perfil no infravermelho, com bandas características de estiramento e deformação C-H, O-H e C-O.

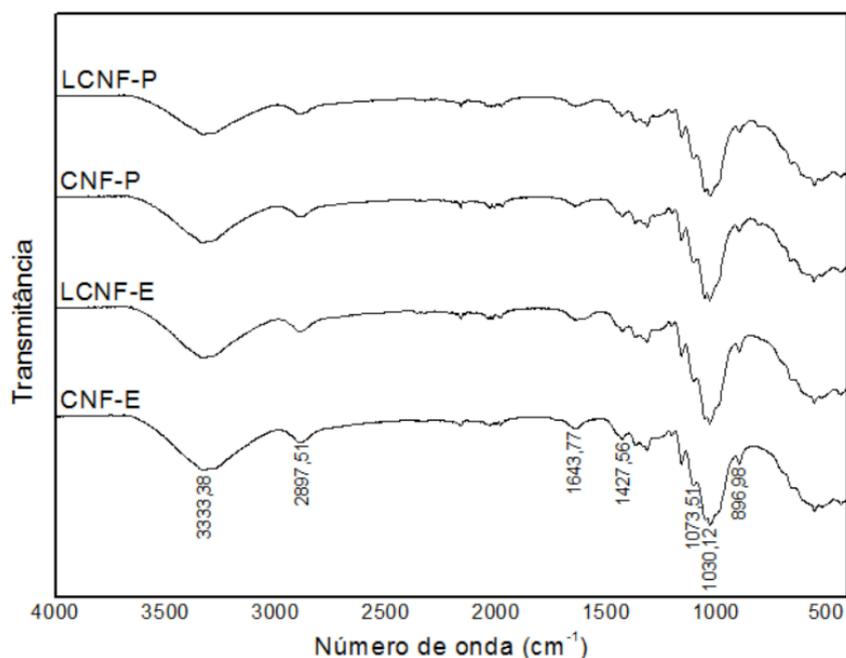


Figura 4 – Espectros de FTIR das amostras de LCNF e CNF de pinus e eucalipto

O número de onda de 3550-3200  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a banda larga de vibração axial da ligação O-H da celulose e da água absorvida, inclusive em ligação de hidrogênio (ROMANZINI et al., 2012; LU et al, 2014; LIU et al, 2014; IGLESIAS, 2018). Entre 2950-2870  $\text{cm}^{-1}$  é verificado o estiramento de C-H de ligação CH e  $\text{CH}_2$  da celulose (REDDY et al, 2009; JONOOBI et al., 2011; JIANG e HSIEH, 2013).

A deformação angular da ligação O-H da água absorvida é observada no número de onda de 1644  $\text{cm}^{-1}$  (JONOOBI et al., 2011; HUANG et al., 2016). No número de onda de 1428  $\text{cm}^{-1}$  é verificado a deformação da ligação simétrica dos grupos CH e  $\text{CH}_2$  da celulose (CHEN et al., 2011, GUIMARÃES JUNIOR et al, 2015). Segundo ALEMDAR e SAIN (2008), em 1073  $\text{cm}^{-1}$  é observado o estiramento das ligações CH-OH de álcoois secundários existentes nas moléculas de celulose e seus polissacarídeos.

O estiramento das ligações  $\text{CH}_2$ -OH de álcoois primários existentes nas moléculas de celulose e seus polissacarídeos é correspondente do número de onda 1030  $\text{cm}^{-1}$  (ALEMDAR e SAIN, 2008; ROMANZINI et al., 2012; HUANG et al., 2016). Segundo JIANG e HSIEH (2013), em 896  $\text{cm}^{-1}$  é observada a faixa das ligações  $\beta$ -glicosídicas entre os monossacarídeos da celulose.

### 3.2.5 Potencial Zeta

Os valores encontrados de potencial zeta para as amostras de CNF-P e CNF-E foram de -31,8 mV e -45,0 mV, respectivamente. Esses valores foram superiores aos encontrados por Damásio (2015) em estudo de CNF de fibra longa (-26,86 mV) e Lengowski (2016) em estudo de CMF de eucalipto (-21,43 mV). A alta capacidade de dispersão na água é

indicada por valores elevados de potencial zeta, enquanto valores mais baixos indicam baixa estabilidade de dispersão (TONOLI et al., 2012; LU et al., 2014).

A análise de potencial zeta avalia o caráter eletrostático da suspensão de nanocelulose, bem como sua estabilidade promovida pelo aumento da força iônica ocasionada pelos grupos hidroxilas da celulose e hemiceluloses (KLEMM et al., 2011). Acredita-se que os grupos aniônicos presentes na superfície das celuloses nanofibriladas são também originados dos grupos COO- provenientes da desprotonação dos grupos COOH presentes nos ácidos urônicos e ácidos hexenurônicos. Esses grupamentos ácidos fazem parte da composição das nanoceluloses e são superiores para as nanofibrilas de eucalipto (WINUPRASITH e SUPHANTHARIKA, 2013), tendo influência direta na estabilidade da suspensão (SOUZA, 2014). Como os valores em módulo encontrados nesse estudo foram maiores que 30 mV, a suspensão foi considerada estável (MIRHOSSEINI et al., 2008; ISOGAI et al., 2011).

Não foi possível encontrar valores de potencial zeta para as amostras de LCNF-P e LCNF-E. Em estudo realizado por LENGOWSKI (2016) foi relatado um valor de potencial zeta de -20,27mV para amostra de celulose microfibrilada produzida com polpa celulósica de eucalipto não branqueada. Porém, como o coeficiente de variação foi elevado para esse material (14,28mV), acredita-se que a lignina residual pode ter dificultado a dispersão das CMF, prejudicando a análise. Outros fatores também podem provocar alterações na leitura desse parâmetro, como a presença de hemiceluloses residuais, devido à sua capacidade de aglutinação (TONOLI et al., 2012) e também, o entrelaçamento das nanoceluloses causados por diferença nos tamanhos (SIQUEIRA et al., 2009).

Herrera et al. (2018) mensurou o potencial zeta de LCNF de eucalipto e encontrou variações nesse parâmetro na amostra após um processo de fracionamento (-60 mV) e antes do processo de fracionamento (-45 mV), evidenciando que o comprimento das fibrilas pode interferir na dinâmica de espalhamento de luz.

### *3.2.6 Índice de retenção de água (IRA)*

O índice de retenção de água fornece uma indicação da capacidade das fibras de absorver água e inchar. Esse também está altamente correlacionado com a capacidade de ligação das fibras e com a área superficial exposta da celulose e das hemiceluloses (TURBAK et al., 1983). Os valores de IRA para as nanofibrilas e as polpas celulósicas que lhe deram origem estão apresentados na Figura 5.

Os valores de IRA aumentam após a desfibrilação (HERRICK et al., 1983; TURBAK et al., 1983; NAKAGAITO e YANO, 2004; CHENG et al., 2007; CHENG et al., 2009; WANG e CHENG, 2009; SPENCE et al., 2010), sendo assim, os valores de IRA encontrados para as nanofibrilas são grandemente superiores que os das fibras celulósicas que lhe deram origem. Estes materiais celulósicos mostram valores diferentes porque o IRA depende das propriedades superficiais das fibras e do volume de água contidas na superfície das fibras

celulósicas (MALONEY et al., 1999; FORSSTRÖM et al., 2005). As nanofibrilas de celulose retêm maiores teores de água devido ao seu menor tamanho e maior área superficial (HERRICK et al., 1983; CHENG et al., 2010).

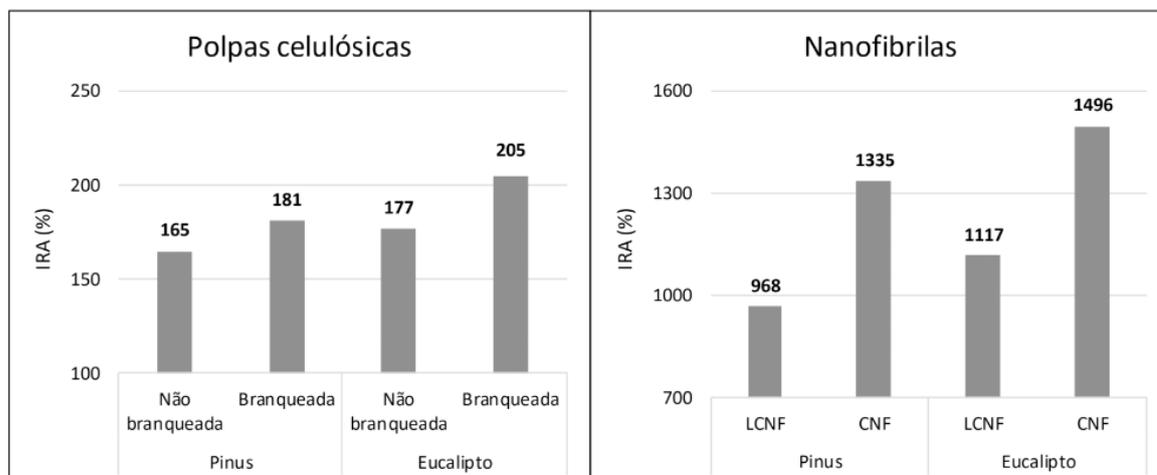


Figura 5 – IRA das polpas celulósicas e nanofibrilas de pinus e eucalipto

Foi observado que os valores de IRA foram inferiores nas amostras de lignoceluloses nanofibriladas de pinus e eucalipto, sendo explicado pelo caráter hidrofóbico da lignina presente nessas LCNF, polímero que colabora para redução do índice de retenção de água (SPENCE et al., 2010). O IRA se mostrou maior para as nanofibrilas de eucalipto quando comparadas as de coníferas. Esse fato também foi citado por Dufresne (2013) e pode ser explicado pelo maior teor de hemiceluloses do tipo xilanas presentes nas nanofibrilas de eucalipto. As xilanas fornecem cargas elétricas negativas provenientes da desprotonação dos grupos carboxílicos presentes em sua estrutura, o que potencializa o índice de retenção de água (LAINE e STENIUS, 1997; WINUPRASITH e SUPHANTHARIKA, 2013).

Bian et al. (2017) em estudo com amostras de CNF (0,1% de lignina residual), LCNF (3,9% de lignina residual) e LCNF (17,2% de lignina residual) de fibra curta observaram valores de IRA de 1338%, 527% e 387%, respectivamente. A mesma tendência foi encontrada para o IRA de polpa branqueada (99%) e polpa não branqueada com 3,9% de lignina residual (88%) e polpa não branqueada com 17,2% de lignina residual (64%), o que é compatível com os resultados encontrados neste estudo.

### 3.2.7 Caracterização Morfológica: MEV e MET

O conhecimento da estrutura morfológica das nanofibrilas é importante para definir suas aplicações e modo mais adequado de utilização. As amostras de LCNF e CNF apresentaram estrutura superficial similar, sendo possível observar através das imagens de microscopia eletrônica de varredura com aparência tridimensional (Figura 6). As paredes das fibras foram desconstruídas pelo processo mecânico de desfibrilação, liberando as

nanofibrilas anteriormente situadas no interior das fibras (TURBAK et al., 1983; HOEGER et al., 2013; POTULSKI et al., 2016).

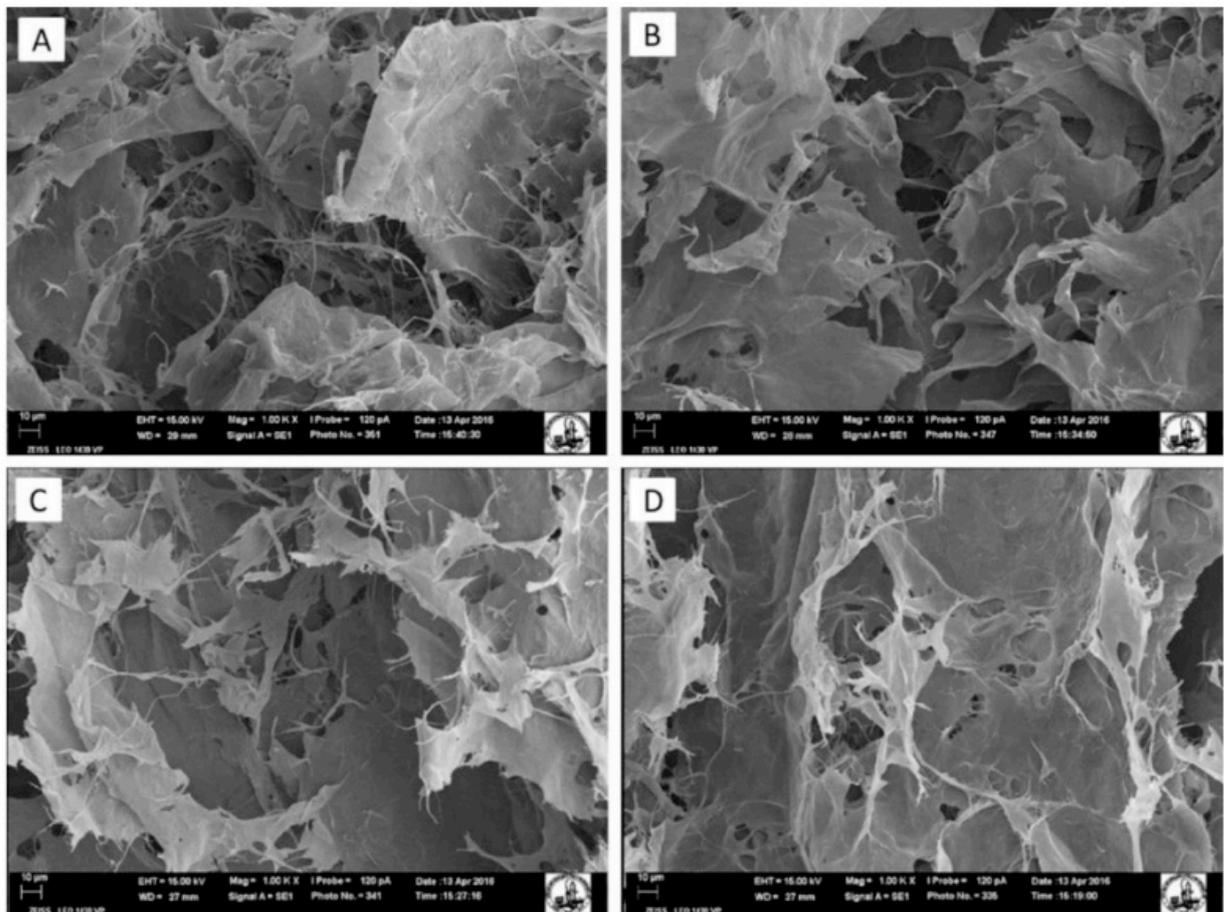


Figura 6 – Imagens de MEV com aumento de 1.000x – 10 µm: A) LCNF-P; B) CNF-P; C) LCNF-E; D) CNF-E

Na Figura 7 está representado as imagens de microscopia eletrônica de transmissão, as quais permitem analisar como as nanofibrilas estão apresentadas. Foi possível observar que as amostras de LCNF e CNF apresentam-se como uma nanorede, que é formada devido ao entrelaçamento das nanofibrilas de forma aleatória (HENRIKSSON et al., 2008).

As larguras médias das fibrilas foram de 18,6 nm, 27,5 nm, 23,7 nm e 38,9 nm para as amostras de LCNF-P, CNF-P, LCNF-E e CNF-E, respectivamente. A desfibrilação das amostras contendo lignina residual produzem fibrilas com menor largura quando comparadas com as CNF, que são produzidas a partir de fibras branqueadas (SPENCE et al., 2010; SOLALA et al., 2012; FERRER et al., 2012).

Segundo Solala et al. (2012), a lignina é um conhecido antioxidante que estabiliza os radicais celulósicos livres formados durante a desfibrilação mecânica. Esses radicais são extremamente reativos e participam de reações de recombinação que neutralizam a fibrilação. Sendo assim, quando se tem maiores teores de lignina, a capacidade de eliminação de radicais resulta em reações de recombinação da celulose menos pronunciadas, o que permite uma melhor desconstrução das fibras (ROJO et al., 2015). Além disso, acredita-se

que o caráter amorfo da lignina também tem efeito benéfico sobre a fibrilação (FERRER et al., 2012).

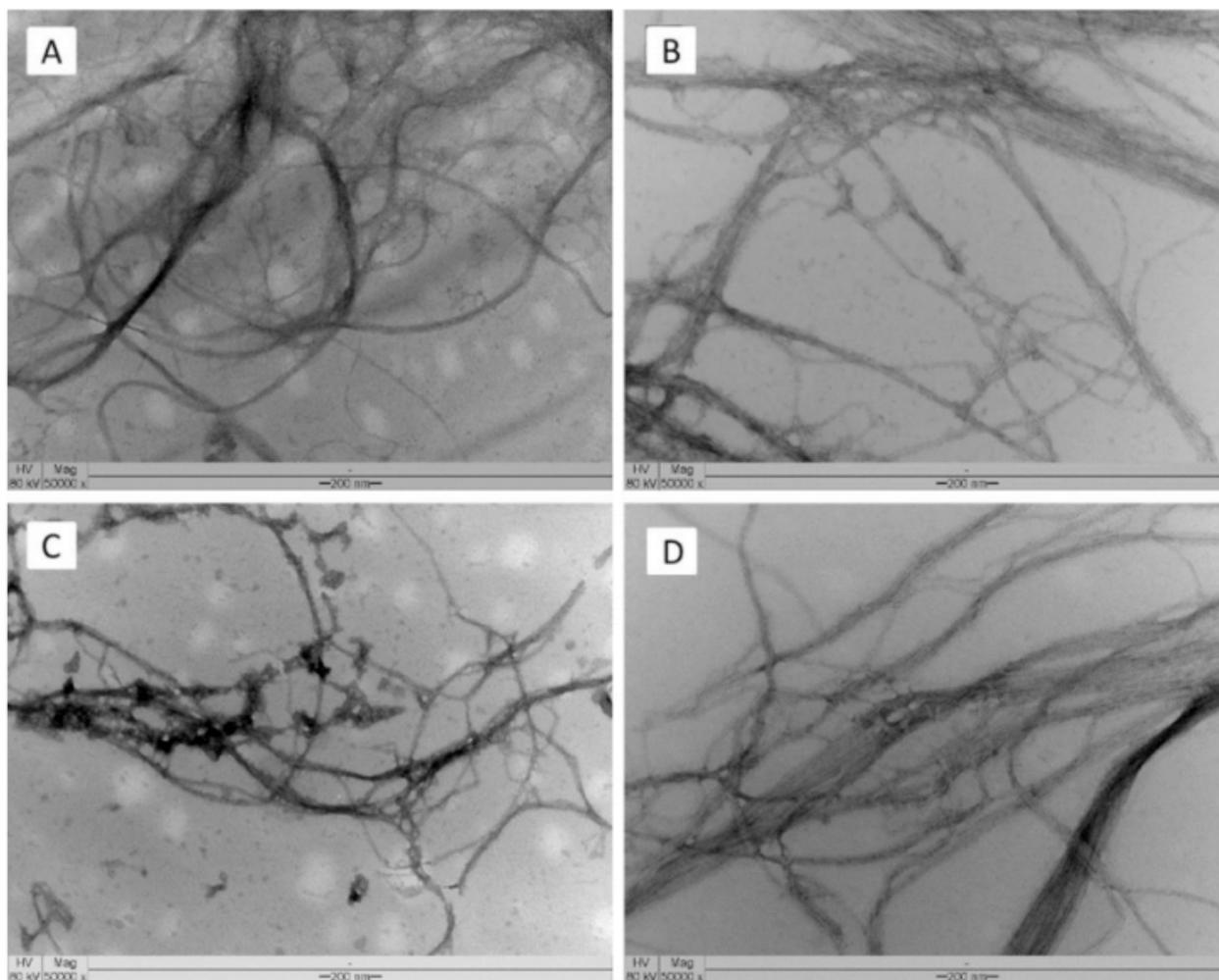


Figura 7 – Imagens de MET com aumento de 50.000x – 200nm: A) LCNF-P; B) CNF-P; C) LCNF-E; D) CNF-E.

#### 4 | CONCLUSÕES

As fibras celulósicas não branqueadas de pinus e eucalipto se mostraram uma alternativa viável para produção de lignocelulose nanofibrilada (LCNF), tendo propriedades comparativas com as CNF tradicionais, que utilizam fibras livre de lignina para sua obtenção. Os teores de lignina total observados para as amostras de LCNF-P e LCNF-E foram de 4,0 e 1,8%, respectivamente. O conteúdo total de hemiceluloses foi similar para as nanofibrilas, porém, a LCNF-E e CNF-E apresentaram mais hemiceluloses do tipo xilanas quando comparadas as nanofibrilas de pinus.

Como as xilanas fornecem cargas elétricas negativas, o potencial zeta foi superior na CNF-E (-45,0mV) quando comparado a CNF-P (-31,8mV). Além disso, as cargas negativas potencializam o índice de retenção de água, sendo o IRA das nanofibrilas de eucalipto superiores as de pinus. O caráter hidrofóbico da lignina refletiu em um menor IRA para as

amostras de LCNF quando comparada as de CNF.

As nanofibrilas estudadas apresentaram elevado índice de cristalinidade, variando entre 79,8 e 82,9%, e se mostraram termicamente estáveis. As temperaturas máximas de degradação da LCNF-P (365°C) e LCNF-E (360°C) foram superiores à da CNF-P (336°C) e CNF-E (330°C). O FTIR mostrou espectros característicos de materiais derivados de polímeros celulósicos, sendo esses espectros similares para as LCNF e CNF.

As micrografias eletrônicas mostraram que as nanofibrilas apresentam diâmetro médio na escala nanométrica, variando de 18,6 a 38,9nm. A lignina residual se mostrou favorável na produção pelo fato das LCNF apresentarem um menor diâmetro quando comparada as CNF.

## REFERÊNCIAS

- ABDUL RASHID E. S., MUHD JULKAPLI N., YEHYE W. A. **Nanocellulose reinforced as green agent in polymer matrix composites applications**. Polym. Advan. Technol. v.29, n.6, p.1531-1546, 2018.
- 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.
- ABE, K.; YANO, H. **Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates isolated from fiber and parenchyma cells of Moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*)**. *Cellulose*, v. 17, p. 271–277, 2010.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. **Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls**. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 1664-1671, 2008.
- AMIRALIAN, N.; ANNAMALAI, P. K.; GARVEY, C. J.; JIANG, E.; MEMMOTT, P.; MARTIN, D. J. **High aspect ratio nanocellulose from an extremophile spinifex grass by controlled acid hydrolysis**. *Cellulose*, v. 24, n. 9, p. 3753-3766, 2017.
- ANDRADE, M.; MINHONI, M.; SANSÍGOLO, C.; ZIED, D.; CAMPOS, C. **Estudo comparativo da constituição nutricional da madeira e casca de espécies e clones de eucalipto visando o cultivo de shiitake em toras**. *Revista Árvore*, v.35, n.2, p.183-192, 2011.
- ASHORI, A.; BABAEI, M.; JONOBI, M.; HAMZEH, Y. **Solvent-free acetylation of cellulose nanofibers for improving compatibility and dispersion**. *Carbohydrate Polymers*, v. 102, p. 369-375, 2014.
- AZEVEDO, M. A. **Diferentes processos de branqueamento da celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade**. Tese (Doutorado em Ciências – Química). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 181p., 2011.
- BALEA, A.; BLANCO, A.; NEGRO, C. **Nanocelluloses: natural-based materials for fiber-reinforced cement composites. A critical review**. *Polymers*, v. 11, n. 3, p. 518, 2019.
- BARTKOWIAK, M.; ZAKRZEWSKI, R. **Thermal degradation of lignins isolated from wood**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Oxford, v. 77, n. 1, p. 296-304, 2004.
- BASSA, A. G.; SILVA, F. G.; SACON, V. M. **Misturas de madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Pinus taeda* para produção de celulose Kraft através do Processo Lo-Solids**. *Scientia Forestalis*, n. 75, p. 19-29, 2007.

- BASSA, A. G. **Processos de polpação kraft convencional e modificado com madeiras de *E. grandis* e híbrido (*E. grandis* x *E. urophylla*)**. Dissertação (Ciência e Tecnologia de Madeiras), ESALQ, 2003.
- BIAN, H., CHEN, L., DAI, H., ZHU, J. Y. **Integrated production of lignin containing cellulose nanocrystals (LCNC) and nanofibrils (LCNF) using an easily recyclable di-carboxylic acid**. Carbohydr. Polym. 167:167-176, 2017.
- BIAN, H., GAO, Y., WANG, R., LIU, Z., WU, W., DAI, H. **Contribution of lignin to the surface structure and physical performance of cellulose nanofibrils film**. Cellulose. 25(2):1309-1318, 2018.
- CAMARGO, E. **Influência do nitrogênio na formação e qualidade da madeira de eucalipto**. Tese (Doutorado em Bioquímica), UNICAMP, Campinas, 2013.
- CHEN, W.; YU, H.; LIU, Y.; CHEN, P.; ZHANG, M.; HAI, Y. **Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments**. Carbohydrate Polymers, v. 83, p. 1804-1811, 2011.
- CHENG, Q.; WANG, J.; MCNEEL, J.; JACOBSON, P. **Water retention value measurements of cellulosic materials using a centrifuge technique**. BioResources, v.5, n.3, p.1945-1954, 2010.
- CHENG, Q.; WANG S.; RIALS, T. G. **Poly(vinyl alcohol) nanocomposites reinforced with cellulose fibrils isolated by high intensity ultrasonication, Composites**. Part A: Appl. Sci. Manufact, v.40, p.218-224, 2009.
- CHENG, Q., WANG, S., RIALS T., LEE, S. H. **Physical and mechanical properties of polyvinyl alcohol and polypropylene composite materials reinforced with fibril aggregates isolated from regenerated cellulose fiber**, Cellulose, v.14, n.6, p.593-602, 2007.
- CHERIAN, B.M., POTHAN, L. A., NGUYEN-CHUNG, T., MENNIG, G., KOTTAISAMY, M., THOMAS, S. **A Novel Method for the Synthesis of Cellulose Nanofibril Whiskers from Banana Fibers and Characterization**. J. Agric. Food Chem, v. 56, n. 14, 2008.
- CHU, G.; QU, D.; CAMPOSEO, A.; PISIGNANO, D.; ZUSSMAN, E. **When nanocellulose meets diffraction grating: freestanding photonic paper with programmable optical coupling**. Materials Horizons, 2020.
- COLLINS, D.J.; PILOTTI, C.A; WALLIS, A.F.A. **Correlation of chemical composition and Kraft pulping properties of some papua, New Guinea reforestation woods**. Appita Journal, v.43, n.3, p.193-198, 1990.
- COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; CARVALHO, D. M. **Composição química de materiais lignocelulósicos**. In: Branqueamento de Polpa Celulósica: Da produção da polpa marrom ao produto acabado. 1ed: Viçosa, UFV, v. 1, p. 269-312, 2015.
- COLODETTE, J. L.; MARTINO, D.C. **Deslignificação com Oxigênio**. In: Branqueamento de Polpa Celulósica: Da produção da polpa marrom ao produto acabado. 1ed: Viçosa, UFV, v. 1, p. 269-312, 2015.
- COLODETTE, J.L.; MARTINO, D. C. **Oxygen Bleaching**. In: Valentin Popa. (Org.). Pulp Production and Processing: From Papermaking to High-Tech Products. 1ed: Smithers Rapra Technology Ltd, v. 1, p. 119-154, 2013.
- DAMASIO, R. **Caracterização E Aplicações De Celuloses Nanofibrilada (CNF) e Nanocristalina (CNC)**. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 102p., 2015.
- DE ROSA, I.M.; KENNY, J.M.; MANIRUZZAMAN, M.; MONIRUZZAMAN, M.; MONTI, M.; PUGLIA, D.; SANTULLI, C.; SARASINI, F. **Effect of chemical treatments on the mechanical and thermal behaviour of okra (*Abelmoschus esculentus*) fibres**. Composites Science and Technology, v. 71, p. 246-254, 2011.

- DEEPA, B.; ABRAHAM, E.; CHERIAN, B. M.; BISMARCK, A.; BLAKER, J. J.; POTHAN, L. A. **Structure, morphology and thermal characteristics of banana nanofibers obtained by steam explosion.** Bioresource Technology, n.102, p.1988–1997, 2011.
- DEL RIO, J. C.; GUTIÉRREZ, A.; ROMERO, J.; MARTÍNEZ, M. J; MARTÍNEZ, A.T. **Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Py-GC/MS.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.74, p.104-109, 2005.
- DEMUNER, I.; COLODETTE, J. L., DEMUNER, A. J.; JARDIM, C. M. **Biorefinery Review: Wide-Reaching Products Through Kraft Lignin.** BioResources, v. 14, n. 3, p. 7543-7581, 2019.
- DEVENYNS, J.; DESPREZ, F.; TROUGHTON, N. **Metals control in TCF bleaching - implications for kraft bleaching sequence design.** In: Pulping Conference. Anais... San Diego: Tappi, v. 1, p. 233-247, 1994.
- DUFRESNE, A. **Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials.** Ed. Walter de Gruyter, 455p., 2013.
- DUFRESNE, A., DUPEYRE, D., VIGNON, M.R. **Cellulose Microfibrils from Potato Tuber Cells: Processing and Characterization of Starch–Cellulose Microfibril Composites.** Journal of Applied Polymer Science, v. 76, p. 2080-2092, 2000.
- EICHHORN, et al. **Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites.** Journal of Materials Science, v. 45, n. 1, p. 1-33, 2010.
- EL BAKKARI, M.; BINDIGANAVILE, V.; GONCALVES, J.; BOLUK, Y. **Preparation of cellulose nanofibers by tempo-oxidation of bleached chemi-thermomechanical pulp for cement applications.** Carbohydrate polymers, v. 203, p. 238-245, 2019.
- FALL, A. B., BURMAN, A., WÅGBERG, L. **Cellulosic Nanofibrils from Eucalyptus, Acacia and Pine Fibers.** Nord. Pulp Pap. Res. J. 29(1):176-184, 2014.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions.** New York: Gruyter, 613p, 1989.
- FERRER, A., QUINTANA, E.; FILPPONEN, I.; SOLALA, I.; VIDAL, T.; RODRÍGUEZ, A.; LAINE, J.; ROJAS, O. **Effect of residual lignin and heteropolysaccharides in nanofibrillar cellulose and nanopaper from wood fibers.** Cellulose, v.19, n.6, p.2179 –2193, 2012.
- FIGUEROA, M.; MORAES, P. **Comportamento da madeira a temperaturas elevadas.** Ambiente Construído, v. 9, n. 4, p. 157-174, 2009.
- FILSON, P. B.; DAWSON-ANDOH, B. E. **Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocelluloses derived materials.** Bioresource Technology, n.100, p.2259–2264, 2009.
- FORSSTRÖM, J.; ANDREASSON, B.; WÅGBERG, L. **Influence of pore structure and water retaining ability of fibers on the strength of papers from unbleached kraft fibers,** Nord. Pulp Pap. Res. J., v.20, n.2, p.176-185, 2005.
- FUJISAWA, S.; OKITA, Y.; FUKUZUMI, H.; SAITO, T.; ISOGAI, A. **Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups.** Carbohyd Polym, v.84, p.579–583, 2011.
- GHAREHKHANI, S.; SADEGHINEZHAD, E.; KAZI, S.N.; YARMAND, H.; BADARUDIN, A.; SAFAEI, M.R.; ZUBIR, M.N.M. **Basic effects of pulp refining on fiber properties—A review.** Carbohydrate Polymers, v. 115, p. 785-803, 2015.

- GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. D.; SILVA, C. M. **Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil**. Revista Árvore, v.29, p.129-137, 2005.
- GOMIDE, J. L.; GOMES, F. J. **Polpas químicas para papel**. In: Branqueamento de Polpa Celulósica: Da produção da polpa marrom ao produto acabado. 1ed: Viçosa, UFV, v. 1, p. 269-312, 2015.
- GOUVÊA, A. D. F. G.; TRUGILO, P. F.; COLODETTE, J. L.; LIMA, J. T.; SILVA, J. R. M. D.; GOMIDE, J. L. **Avaliação da madeira e da polpação kraft em clones de eucaliptos**. Revista Árvore, v. 33, n.6, 1175-1185, 2009.
- GUIMARÃES JUNIOR, M.; BOTARO, V. R.; NOVACK, K. M.; TEIXEIRA, F. G.; TONOLI, G. H. D. **Starch/PVA based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils**. Industrial Crops and Products, v.70, p.72-83, 2015.
- GUPTA, P. K.; RAGHUNATH, S. S.; PRASANNA, D. V.; VENKAT, P.; SHREE, V.; CHITHANANTHAN, C.; CHOUDHARY, S.; SURENDER, K.; GEETHA, K. **An update on overview of cellulose, its structure and applications**. In: Cellulose. IntechOpen, 2019.
- GUTIÉRREZ, A.; RODRÍGUEZ, I. M.; DEL RIO, J.C. **Chemical characterization of lignin and lipid fractions in industrial hemp bast fibers used for manufacturing highquality paper**. Journal of Agriculture and Food Chemistry, v.54, p.2138-2144, 2006.
- HAAFIZ, M. M.; HASSAN, A.; ZAKARIA, Z.; INUWA, I. M. **Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose**. Carbohydrate polymers, v. 103, p.119-125, 2014.
- HENRIKSSON, M.; BERGLUND, L. A.; ISAKSSON, P.; LINDSTRÖM, T.; NISHINO, T. **Cellulose nanopaper structures of high toughness**. Biomacromolecules, v. 9, p. 1579–1585, 2008.
- HERRERA, M.; Thitiwutthisakul, K.; Yang, X.; Rujitanaroj, P. O.; Rojas, R.; Berglund, L. **Preparation and evaluation of high-lignin content cellulose nanofibrils from eucalyptus pulp**. Cellulose, v. 25, n. 5, p. 3121-3133, 2018.
- HERRICK, F. W.; CASEBIER, R. L.; HAMILTON, J. K.; SANDBERG, K. R. **Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility**, J Appl. Polymer Sci.: Appl. Polymer Symp, v.37, p. 797-813, 1983.
- HOEGER, I.; GLEISNER, R.; NEGRÓN, J.; ROJAS, O.; ZHU, J. **Mountain pine beetle-killed lodgepole pine for the production of submicron lignocellulose fibrils**. Forest Science. v.60, n.3, p.502–511, 2013.
- HUANG, Y., WANG, L., CHAO, Y., NAWAW, D., AKIYAMA, T., YOKOYAMA, T., MATSUMOTO, Y. **Relationships between hemicellulose composition and lignin structure in woods**. Journal of Wood. Chem. Technol. 36(1):9-15, 2016.
- IFUKU, S.; NOGI, M.; ABE, K.; YOSHIOKA, M.; MORIMOTO, M.; SAIMOTO, H.; YANO, H. **Preparation of Chitin Nanofibers with a Uniform Width as  $\alpha$ -Chitin from Crab Shells**. Biomacromolecules, v.10, p.1584–1588, 2009.
- IGLESIAS, M. **Lignin-containing cellulose nanofibrils (LCNF): processing and characterization**. Ph.D Thesis, Graduate Faculty of Auburn University, Auburn, Alabama, 2018.
- ISOGAI, A.; SAITO, T.; FUKUZUMI, H. **TEMPO-oxidized cellulose nanofibers**. Nanoscale, v. 3, n. 1, p. 71-85, 2011.
- IWAMOTO, S.; KENTARO, A.; YANO, H. **The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics**. Biomacromolecules, v. 9, p. 1022–1026, 2008.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. **Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites**. Applied Physics A, v. 89, p. 461–466, 2007.

JIANG, F.; HSIEH, Y. **Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures**. Carbohydrate Polymers, v. 95, p. 32-40, 2013.

JONOOBI, M.; HARUN, J.; TAHIR, P.M.; SHAKERI, A.; SAIFULAZRY, S.; MAKINEJAD, M.D. **Physicochemical characterization of pulp and nanofibers from kenaf stem**. Materials Letters, v. 65, p. 1098-1100, 2011.

JORGENSEN, H.; KRISTENSEN, J. B.; FELBY, C. **Enzymatic conversion of lignocelluloses into fermentable sugars: challenges and opportunities**. Biofuels Bioproducts e Biorefining, v.1, pp. 119-134, 2007.

JOUSIMO, O. et al., **Leaching phenomena in pulp – with and without oxygen delignification**. In: Tappi international pulp bleaching conference, Proceedings... Portland, 2002.

KAUSHIK, A.; SINGH, M. **Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from wheat straw using steam explosion coupled with high shear homogenization**. Carbohydrate Research, v. 346, p. 76-85, 2011.

KIRK, T., K.; CULLEN, D. **Enzymology and molecular genetics of wood degradation by white-rot fungus**. In YOUNG, R. A.; AKHTAR, M. Environmentally Friendly Technologies for the pulp and paper industry. Nova York: John Wiley e Sons, 1a. edição, p. 273-307, 1998.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. **Reviews: Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials**. Angewandte Chemie International Edition, v.50, p.5438 – 5466, 2011.

KLOCK, U.; DE ANDRADE, A. S.; BITTENCOURT, E.; MOCELIN, E. Z.; CREPALDI, C. **Propriedades do papel kraft a partir da madeira juvenil de *Pinus maximinoi*, *HE Moore* e *Pinus taeda* L.** Floresta, v.34, n.1, 2004.

LAINÉ, J.; STENIUS, P. **Effect of charge on the fibre and paper properties of bleached industrial kraft pulps**. Paperi ja puu, v. 79, n. 4, p.257-266, 1997.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. **Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review**. Carbohydrate Polymers, v. 90, p. 735-764, 2012.

LENGOWSKI, E. **Bioembalagens produzidas com nanocelulose microfibrilada**. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal). UFPR, Curitiba, 234p., 2016.

LENGOWSKI, E.C.; MUNIZ, G.I.B.; NISGOSKI, S.; MAGALHÃES, W.L.E. **Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade**. Scientia Forestalis, v. 41, p. 185-194, 2013.

LEVAN, S. L. **Thermal Degradation**. SCHNIEWIND, A. P. (Ed.): Concise Encyclopedia of Wood e Wood-Based Materials Exeter., Elmsford, NY, n.1, p.271-273, 1989.

LI, J.; GELLERSTEDT, G. **On the structural significance of kappa number measurement**. In: International Symposium wood pulping chemical. Proceedings... Montreal: TAPPI, p. 56-71, 1997.

LI, R.; FEI, J.; CAI, Y.; LI, Y.; FENG, J.; YAO, J. **Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production**. Carbohydrate Polymers, n. 76, p. 94–99, 2009.

LI, S.; LYONS-HART, J.; BANYASZ, J.; SHAFER, K. **Real-time evolved gas analysis by FTIR method: an experimental study of cellulose pyrolysis**, Fuel, v.80, p.1809-1817, 2001.

LIAO, Y. F. **Mechanism study of cellulose pyrolysis**. Tese de Pós Doutorado, ZheJiang University, HangZhou, China, 2003.

LIU, D.; ZHONG, T.; CHANG, P.R.; LI, K.; WU, Q.; FILSON, P. B.; DAWSON-ANDOH, B. E. **Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocelluloses derived materials**. *Bioresource Technology*, n.100, p.2259–2264, 2009.

LIU, Y.; HU, H. **X-ray diffraction study of bamboo fibers treated with NaOH**. *Fiber Polym*, v. 9, p.735-739, 2008.

LIU, Y.; WANG, H.; YU, G.; YU, Q.; LI, B.; MU, X. **A novel approach for the preparation of nanocrystalline cellulose by using phosphotungstic acid**. *Carbohydrate Polymers*, v. 110, p. 415–422, 2014.

LOUREIRO et al. **Comparison of bleaching kinetics in the final hydrogen peroxide stage of DEOPDP and OQ(PO)DO bleaching sequences**. *O Papel*, v.70, n.10, 2009.

LU, Q.; TANG, L.; WANG, S.; HUANG, B.; CHEN, Y.; CHEN, X. **An investigation on the characteristics of cellulose nanocrystals from Pennisetum sínese**. *Biomass and Bioenergy*, v. 70, p. 267-272, 2014.

LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. **Biocomposites of Plasticized Starch Reinforced with Cellulose Crystallites from Cottonseed Linter**. *Macromolecular Bioscience*, v. 5, n. 11, p. 1101-1107, 2005.

MAIA, E. P.; COLODETTE, J. L. **Efeito do conteúdo e da natureza da lignina residual na eficiência e na seletividade do branqueamento com ozônio**. *Revista Árvore*, n.27, v.2, p.217-232. 2003.

MAIA, E. P. **Branqueamento de polpa kraft de eucalipto com perácidos e peróxido pressurizado**. Dissertação de Mestrado, Viçosa, UFV, 1995.

MALONEY, T. C.; JAINE, J. E.; PAULAPURO, H. **Comments on the measurement of cell wall water**, *Tappi J.* v.82, n.9, p.125-127, 1999.

MARIANI L. M., CONSIDINE J. M., TURNER, K. T. **Mechanical characterization of cellulose nanofibril materials made by additive manufacturing**. In: Kramer, S. et al. (eds.): *Mechanics of Additive and Advanced Manufacturing*, vol 8, Springer, Cham, Switzerland, pp. 43-45, 2019.

MIRHOSSEINI, H.; TAN, C.P.; HAMID, N.S.A.; YUSOF, S. **Effect of Arabic gum, xanthan gum and orange oil contents on  $\zeta$ -potential, conductivity, stability, size index and pH of orange beverage emulsion**. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.315, p.47–56, 2008.

MISHRA, R. K., SABU, A., TIWARI, S. K. **Materials chemistry and the futurist eco-friendly applications of nanocellulose: Status and prospect**. *J. Saudi. Chem. Soc.* 22(8): 949-978, 2018.

MOON, R.J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. **Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites**. *Chemical Society Reviews*, v. 40, p. 3941-3994, 2011.

MORAN, J. I.; ALVAREZ, V. A., CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. **Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibres**. *Cellulose*, v. 15, p. 149–159, 2008.

MOREIRA, F. K. **Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibrilas de celulose**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), São Carlos: UFSCar, 181p., 2010.

MÜLLER-HAGEDORN, M. et al. **A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, New York, v. 68, n. 1, p. 231-249, 2003.

- NAKAGAITO A.N.; YANO H. **The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites.** Appl Phys A Mat Sci Process, v.78, p.547–552, 2004.
- NETO, W. P. F.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. **Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls.** Industrial Crops and Products, v. 42, p. 480– 488, 2013.
- NIEMINEN, K.; PAANANEN, M.; SIXTA, H. **Kinetic model for carbohydrate degradation and dissolution during kraft pulping.** Ind. Eng. Chem. Res, v.53, n.28, p.11292-11302, 2014.
- NISHIYAMA, Y. **Structure and properties of the cellulose microfibrils.** Journal of Wood Science, n.55, p.241–249, 2009.
- OGATA, B.H.. **Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz, USP, Piracicaba, 2013.
- PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M. **Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibril Films from Wood Fibre and Their Thermoplastic Polycarbonate Composites.** International Journal of Polymer Scienc, n.249, p.1-6, 2012.
- PEDRAZZI, C.; COLODETTE, J.; OLIVEIRA, R.; MUGUET, M.; GOMIDE, J. **Avaliação das propriedades físico-mecânicas de polpas produzidas por novas sequências de branqueamento.** Ciência Florestal, v. 20, n. 1, p. 123-135, 2010.
- PENG, Y.; GARDNER, D.J.; HAN, Y.; KIZILTAS, A.; CAI, Z.; TSHABALALA, M.A. **Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity.** Cellulose, v. 20, p. 2379-2392, 2013.
- PEREIRA, B. L.; CARNEIRO, A. D.; CARVALHO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; MELO, I. C.; OLIVEIRA, A. C. **Estudo da degradação térmica da madeira de Eucalyptus através de termogravimetria e calorimetria.** Rev. Árvore, v.37, n.3, 2013.
- PHANTHONG P., REUBROYCHAROEN P., HAO X., XU G., ABUDULA A., GUAN G. **Nanocellulose: extraction and application.** Carbon Resour. Convers. 1:32-43, 2018
- POTTHAST, A. **Chemistry of kraft cooking.** In: Sixta, H. (ed.): Handbook of Pulp, VCH, Weinheim, Germany, pp. 164-185, 2006.
- POTULSKI, D. C.; VIANA, L. C.; DE MUNIZ, G. I. B.; DE ANDRADE, A. S.; KLOCK, U. **Caracterização de nanofilmes de celulose nanofibrilada obtida em diferentes consistências.** Scientia Forestalis, v. 44, n. 110, p. 361-372, 2016.
- POTULSKI, D. C. **Efeito da incorporação de microfibrilas de celulose sobre as propriedades do papel.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 73p. 2012.
- QING, Y.; SABO, R.; ZHU, J.Y.; AGARWAL, U.; CAI, Z.; WU, Y. **A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches.** Carbohydrate Polymers, v. 97, p. 226-234, 2013.
- QU, X.; WIRSÉN, A.; ALBERTSSON, A-C. **Effect of lactic/glycolic acid side chains on the thermal degradation kinetics of chitosan derivatives.** Polymer, v. 41, p.41-48, 2000.
- RAAD, T. J.; PINHEIRO, P. C. C.; YOSHIDA, M.I. **Equação geral de mecanismos cinéticos da carbonização do Eucalyptus spp.** Cerne, v.12, n.2, p.93-106, 2006.

- RANDRIAMANANTENA, T. et al. **Thermal behaviour of three woods of Madagascar by thermogravimetric analysis in inert atmosphere**. In: High-Energy Physics International Conference. Anais... Madagascar: 2009.
- REDDY, K.O.; GUDURI, B.R.; RAJULU, A.V. **Structural characterization and tensile properties of borassus fruit fibers**. J Appl Polym Sci, v. 114, n. 1, p. 603-611, 2009.
- RIBEIRO, R. A., COLODETTE, J. L., VAZ JÚNIOR, S. **Effect of residual effective alkali on eucalyptus kraft pulp yield and chemistry**. Cerne, v.24, n.4, p.408-419, 2018.
- ROJO et al. **Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films**. Green Chem., v.17, p.1853-1866, 2015.
- ROMAN, M.; WINTER, W.T. **Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose**. Biomacromolecules, v. 5, p. 1671–1677, 2004.
- ROMANZINI, D.; ORNAGHI JR, H.L.; AMICO, S.C.; ZATTERA, A.J. **Preparation and Characterization of Ramie-Glass Fiber Reinforced Polymer Matrix Hybrid Composites**. Materials Research, v. 15, p. 415-420, 2012.
- ROSENAU, T.; POTTHAST, A.; HELL, J. **Cellulose science and Technology Chemistry, Analysis, and Applications**. Hoboken, New Jersey, 2018.
- SANCHEZ-SALVADOR, J. L.; BALEA, A.; MONTE, M. C.; BLANCO, A.; NEGRO, C. **Pickering emulsions containing cellulose microfibrils produced by mechanical treatments as stabilizer in the food industry**. Applied Sciences, v. 9, n. 2, p. 359, 2019.
- SANCHEZ, R.; ROBLES, J.; VICTOR, E. **Isolation and characterization of lignocellulose nanofibers from different wheat straw pulps**. International Journal of Biological Macromolecules. v.92, p.1025–1033, 2016.
- SARKANEN, K.V; HERGERT, H.L. **Lignins: occurrence, formation, structure and reaction**. New York: Wiley, 1971.
- SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD TESTING COMMITTEE. **Scan Test Methods**, 1993.
- SCHNIEWIND, A. P. **Concise Encyclopedia of Wood and Wood-Based Materials**. Nova York: Pergamon Press, p. 271-273, 1985.
- SCOTT, R. W. **Colorimetric determination of hexenuronic acids in plant materials**. Analytical chemistry, n.7, p. 936-941, 1979.
- SEGAL, L.; CREELY, J.J.; MARTIN, A.E.; CONRAD, C.M. **An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer**. Textile Res, v.29, p. 786-794, 1959.
- SILVA, J. C. **Biorefinery of lignocellulosic materials: novel products, methods and applications of forest and agricultural feedstocks**. Tese (Doutorado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 96p., 2015.
- SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. **Cellulose whiskers versus microfibrils: Influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites**. Biomacromolecules, v. 10, p. 425–432, 2009.
- SIQUEIRA, J. L. D.; SILVA, L.L. **Branqueamento de polpa kraft de eucalipto – O papel do peróxido de hidrogênio**. Colóquio Internacional sobre celulose kraft de eucalipto, Anais..., Viçosa, 2003.

SIRO, I.; PLACKETT, D. **Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review**. Cellulose, v. 17, p. 459–494, 2010.

SIXTA, H. **Handbook of Pulp**. Wiley-VCH Verlag GmbH e Co, v. 1, 608 p., 2006.

SJÖSTRÖM, E., ALÉN, R. **Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking**. Springer Science e Business Media, 2013.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. London: Academic, 2. ed., 293p., 1993.

SOARES, V. C. **Comportamento térmico, químico e físico da madeira e do carvão de eucalyptus urophylla x eucalyptus grandis em diferentes idades**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira), UFLA, Lavras, 2011.

SOLALA, I., A.; VOLPERTS, A.; ANDERSONE, T.; DIZHBITE, N.; MIRONOVAULMANE, A.; VEHNIAINEN, J.; PERE, T.; VUORINEN. **Mechanoradical formation and its effects on birch kraft pulp during the preparation of nanofibrillated cellulose with Masuko refining**. Holzforschung, v.66, n.4, p.477– 483, 2012.

SOUZA, N. F. **Processos de obtenção de nanocelulose a partir das fibras de prensagem do mesocarpo do dendê**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 101p., 2014.

SPENCE, K.L.; VENDITTI, R.A.; HABIBI, Y.; ROJAS, O.J.; PAWLAK, J.J. **The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: Mechanical processing and physical properties**. Bioresource Technol. v.101, n.15, p.5961–5968, 2010.

TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Standard Methods**, Atlanta: TAPPI 2002.

TENKANEN, M. et al. **Determination of hexenuronic acid in softwood kraft pulps by three different methods**. Journal of Pulp and Paper Science, p.306-311, 1999.

TIMELL, T. E. **Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses**. Wood Science and Technology, v.1, n.1, p. 45-70, 1967.

TONOLI, G. H.; TEIXEIRA, E.M.; CORRÊA, A.C.; MARCONCINI, J.M.; CAIXETA, L.A.; PEREIRA-DA-SILVA, M.A.; MATTOSO, L.H.C. **Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties**. Carbohydrate Polymers, v. 89, p. 80– 88, 2012.

TORRES, L. F., MELO, R., COLODETTE, J. L. **Bleached kraft pulp production from Pinus tecunumanii (Eguiluz e Perry)**. Revista Árvore, v.29, n.3, p.489-494, 2005.

TSUTSUMI, Y.; KONDO, R.; SAKAI, K.; IMAMURA, H. **The difference of reactivity between syringyl lignin and guaiacyl lignin in alkaline systems**. Holzforschung, v.49, p. 423-428, 1995.

TURBAK, A. F.; SNYDER, F.W.; SANDBERG, K.R. **Micrifibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential**. Journal of Applied Polymer Science, v.37, p. 815-827, 1983.

VÁRHEGYI, G. et al. **Kinetic modeling of biomass pyrolysis**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, New York, v. 42, n. 1, p. 73-87, June 1997.

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

VOURINEN, T. et al. **Selective hydrolysis of hexenuronic acid and its application in ECF and TCF bleaching kraft pulps.** In: International Pulp Bleaching Conference, Proceedings... Washington: p.43-51, 1996.

WALKER, J.C.F. **Primary Wood Processing: Principles and Practice.** 2.ed. New Zealand: Springer, 596p., 2006.

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.

WANG, S.; CHENG, Q. **A novel method to isolate fibrils from cellulose fibers by high intensity ultrasonication. Part I: Process optimization,** J. Appl. Polymer Sci. v.113, p.1270-1275, 2009.

WINUPRASITH, T.; SUPHANTHARIKA, M. **Microfibrillated cellulose from mangosteen (*Garcinia mangostana L.*) rind: Preparation, characterization, and evaluation as an emulsion stabilizer.** Food Hydrocolloids, v.32, p.383-394, 2013.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. **Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis.** Fuel, v. 86, p. 1781-1788, 2007.

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E. **Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential.** Carbohydrate Polymers, v. 79, 2010.

ZIMMERMANN, T.; POHLER E.; GEIGER, T. **Cellulose fibrils for polymer reinforcement.** Advanced Engineering Materials, v. 6, p. 754-761, 2004.

## EFEITO DA ADIÇÃO DE LIGNOCELULOSES NANOFIBRILADAS (LCNF) NAS PROPRIEDADES DE PAPÉIS KRAFTLINER E SACKRAFT NANOESTRUTURADOS

### AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio financeiro das agências brasileiras CAPES e CNPq e o suporte estabelecido pelo Laboratório de Microscopia de Força Atômica, Laboratório de Embalagens e Núcleo de Microscopia e Microanálise da Universidade Federal de Viçosa e, pelo Laboratório de Polpa e Papel da Universidade Federal do Paraná.

### 1 | INTRODUÇÃO

Nanoceluloses são materiais que podem ser extraídos da parede celular vegetal e que contém menos de 100 nm de diâmetro e vários micrômetros de comprimento (PHANTHONG et al., 2018). As celuloses nanofibriladas oriundas de polpas celulósicas têm uso promissor em várias aplicações, como produção de membranas (ISMAIL et al., 2019), nanofibras de carbono (YAROVA et al., 2019), aplicações biomédicas e de saúde (RASOULI et al., 2019), material de revestimento (BRODIN et al., 2014), biofilmes e embalagens (KARIMI et al., 2014; CHEMIN et al., 2019) e reforço na produção de papel (SEHAQUI et al., 2014; BHARIMALLA et al., 2019).

O reforço de polímeros com nanofibrilas de celulose apresentam melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas, em virtude principalmente do tamanho nanométrico (EICHHORN et al., 2010; MOON et al., 2011; MACHADO et al., 2014; BHARIMALLA et al., 2019), além dos benefícios ambientais obtidos com a utilização de um produto biodegradável e derivado de recursos renováveis (ABRAHAM et al., 2013; SOYKEABKAEW et al., 2017).

A intensa interação entre as nanoceluloses e a matriz polimérica está relacionado com a elevada área superficial e razão de aspecto dos nanomateriais (PHANTHONG et al., 2018), apresentando um comportamento distinto dos compósitos (ASSIS, 2012). Nesse sentido, a incorporação de um aditivo em escala nanométrica para produção de nanocompósitos confere melhorias em propriedades (MACHADO et al., 2014; MANDAL e CHAKRABARTY, 2014; CHAKRABARTY e TERAMOTO, 2018).

Uma aplicação potencial para essas nanoceluloses é na indústria de papéis, com o

intuito de melhorar as propriedades ópticas, mecânicas e físicas dos papéis produzidos (JONOOBI et al., 2012). Neste cenário, a nanotecnologia aplicada ao setor de celulose e papel possibilita a produção de papéis nanoestruturados com excelentes propriedades de resistência, sendo a obtenção das nanofibrilas efetuado a partir de polpas celulósicas tradicionais branqueadas e não branqueadas.

A lignocelulose nanofibrilada (LCNF), a qual é obtida a partir da polpa celulósica marrom e contém lignina residual, representa uma matéria prima promissora para aplicação como aditivo na produção de papéis kraft (DELGADO-AGUILAR et al., 2016). A produção de LCNF tem os benefícios de alto rendimento e baixo custo de produção e impacto ambiental, pois não são submetidos ao processo de branqueamento (ROJO et al., 2015). Spence et al. (2011) observaram que a presença da lignina aumentou significativamente a dureza, índice de tração e o módulo de elasticidade em comparação aos papéis produzidos com celulose nanofibrilada, oriunda de polpas branqueadas.

No Brasil, os papéis de embalagens lideram em produção, seguidos dos papéis de imprimir e escrever e papéis imprensa (IBÁ, 2019). Dentre os inúmeros papéis de embalagens, destacam-se os papéis kraftliner e sackkraft, que são produzidos a partir de celulose kraft não branqueada. Os papéis kraftliner são fabricados com grande participação de fibras virgens não branqueadas, atendendo às especificações de resistência necessárias para constituir a capa ou o forro das caixas de papelão ondulado (IBÁ, 2020). Os papéis sackkraft são empregados na confecção de sacos, por exemplo, na produção de sacos de cimento (ANDRADES e FRINHANI, 2015).

Tanto os papéis kraftliner quanto os sackkraft requerem boas resistências mecânicas para a sua finalidade. Assim, a incorporação de nanoceluloses nesses produtos surge como uma alternativa potencial para melhorar as suas propriedades e ampliar seus espectros de utilização na indústria de papéis de embalagem e outras. Vale notar que algumas fabricantes de papéis de embalagem produzem a sua própria polpa celulósica e podem fabricar as nanoceluloses (branqueada ou não branqueada) a partir de sua própria matéria-prima, por um processo de desfibrilação mecânica (ABE et al., 2007; ABE e YANO 2010; WANG et al., 2013; LOPES et al., 2019).

Esse capítulo propõe a avaliar o potencial da incorporação de lignoceluloses nanofibriladas, produzidas a partir de polpas celulósicas não branqueadas de *Eucalyptus spp.* e *Pinus spp.*, como aditivos na produção de papéis de embalagens kraftliner e sackkraft nanoestruturadas.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas lignoceluloses nanofibriladas de pinus (LCNF-P) e de eucalipto (LCNF-E) e duas polpas celulósicas industriais não branqueadas de pinus (kappa 100 e 55) para produção de papéis de embalagens. Para a produção de papéis de embalagens

nanoestruturados kraftliner e sackraft, foram utilizadas polpas celulósicas da madeira de pinus, com número kappa de 100 e 55, respectivamente. Foi adotado gramatura de 120g/m<sup>2</sup> para os papéis kraftliner e de 60g/m<sup>2</sup> para os papéis sackraft. A LCNF-P e LCNF-E foram adicionadas a suspensão no preparo de massa em diferentes porcentagens: 0, 1, 3 e 5 % a fim de avaliar as propriedades físico-mecânicas dos papéis produzidos.

Neste estudo foram utilizados três níveis de refino diferentes, com base no número de revoluções 2.000, 6.000 e 8.000 rpm para os papéis kraftliner e 2.000, 4.000 e 6.000 rpm para os papéis sackraft. O refino da polpa celulósica foi realizado em refinador PFI, modelo MARK VI da Hamar Norway seguindo a norma TAPPI T248 sp-08. A determinação da resistência à drenagem, em graus Schopper-Riegler, foi feita seguindo a norma ISO 5267-1:1999. A suspensão de LCNF foi adicionada no preparo de massa após o procedimento de refino, sendo dispersa na massa de fibras durante um tempo de reação estabelecido de 10 minutos. Para dispersão da LCNF na massa de fibras, utilizou-se um misturador de bancada a uma consistência de 0,8% e 30.000 revoluções.

A confecção das folhas laboratoriais foi realizada em uma formadora de folhas, obedecendo à metodologia estabelecida pela TAPPI 205 om-81. As folhas formadas foram acondicionadas em ambiente com umidade relativa do ar de 50 ± 2% e temperatura de 23± 1°C, estabelecidas pela mesma norma.

Os procedimentos analíticos para execução dos testes físico-mecânicos realizados para os papéis kraftliner foram: índice de tração (TAPPI 494 om-06), índice de arrebentamento (TAPPI 403 om-02), resistência ao esmagamento do anel (TAPPI 822 om-93), resistência à compressão do papelão ondulado (TAPPI 809 om-99) e resistência à passagem de ar (TAPPI 536 om-07). Para os papéis sackraft foram realizados os seguintes testes físico-mecânicos: índice de tração (TAPPI 494 om-06), índice de arrebentamento (TAPPI 403 om-02), módulo de elasticidade (TAPPI 494 om-06), índice de rasgo (TAPPI 414 om-04) e resistência à passagem de ar (TAPPI 536 om-07).

Para os resultados das propriedades físico-mecânicas das polpas, foi realizada a comparação de equações de regressão não lineares dos parâmetros, utilizando teste F para identidade de modelos, conforme metodologia apresentada por Regazzi e Silva (2004), adotando-se um nível de significância de até 5% de probabilidade. As hipóteses testadas foram a) aceita-se H<sub>0</sub>, onde as médias das amostras analisadas são iguais, ou seja, não existe diferença significativa entre os tratamentos, podendo-se gerar uma curva média entre amostras, e b) rejeita-se H<sub>0</sub>, onde existe ao mínimo uma média estatisticamente distinta das demais.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Papéis kraftliner

Os papéis kraftliner são fabricados com grande participação de fibras virgens, principalmente com polpa kraft de alto rendimento de número kappa de 80 a 110, e com gramatura de 100 a 400g/m<sup>2</sup> (BRÄNNVALL e GÖRAN, 2009; CCB, 2017). São utilizados para produção das camadas de capa e forro das caixas de papelão ondulado (IBÁ, 2020), sendo o miolo desse papelão feito de vários tipos de papéis, incluindo reciclados e pastas mecânicas.

As embalagens feitas com papéis kraftliner requerem boa resistência contra fraturas, alta resistência a compressão para fabricação de caixas de papelão, e também, alta rigidez para não se desintegrarem quando submetidas a forças de tensões (BRÄNNVALL e GÖRAN, 2009). Arrebentamento, tração e compressão são importantes propriedades de resistência, sendo utilizados para mensurar o desempenho das caixas de papelão fabricados com papéis kraftliner não branqueados (CCB, 2017).

O efeito da adição de lignoceluloses nanofibrilas (0, 1, 3 e 5%) em relação às propriedades físico-mecânicas dos papéis kraftliner, em função do consumo de energia no processo de refino (Wh) estão apresentados nas Figuras 1 (LCNF-E) e 2 (LCNF-P). Os resultados experimentais estão apresentados nas Tabelas 1A e 2A do Apêndice A, para LCNF-E e LCNF-P, respectivamente. As equações ajustadas para avaliação de cada propriedade estão representadas nas Tabelas 3A-14A, do Apêndice A.

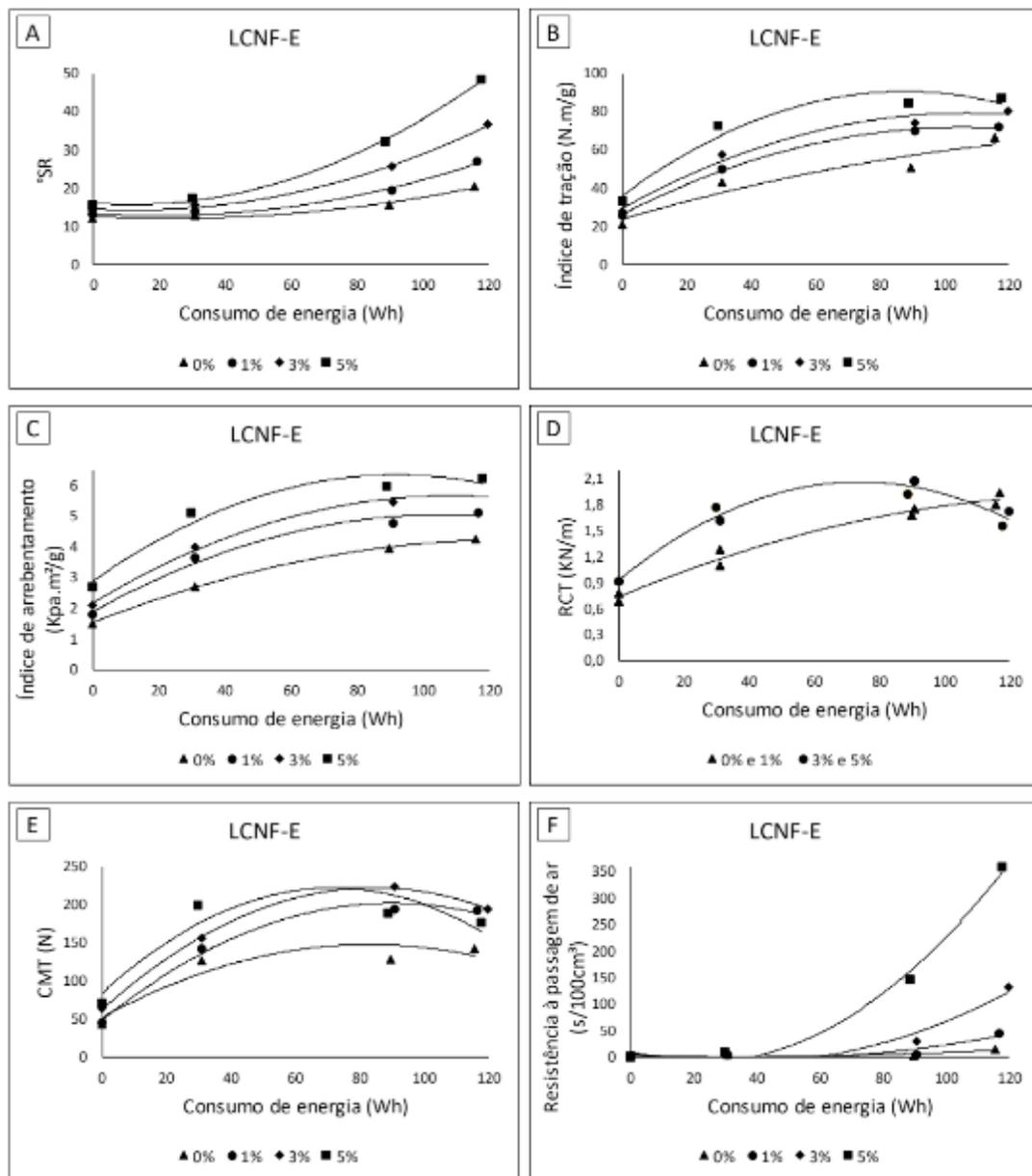


Figura 1 – Propriedades dos papéis kraftliner com adição de 0, 1, 3 e 5% de LCNF-E, em função do consumo de energia: A) Resistência à drenagem ( $^{\circ}$ SR); B) Índice de tração; C) Índice de arrebatamento; D) Resistência ao esmagamento do anel (RCT); E) Resistência à compressão do papelão ondulado (CMT); F) Resistência à passagem de ar.

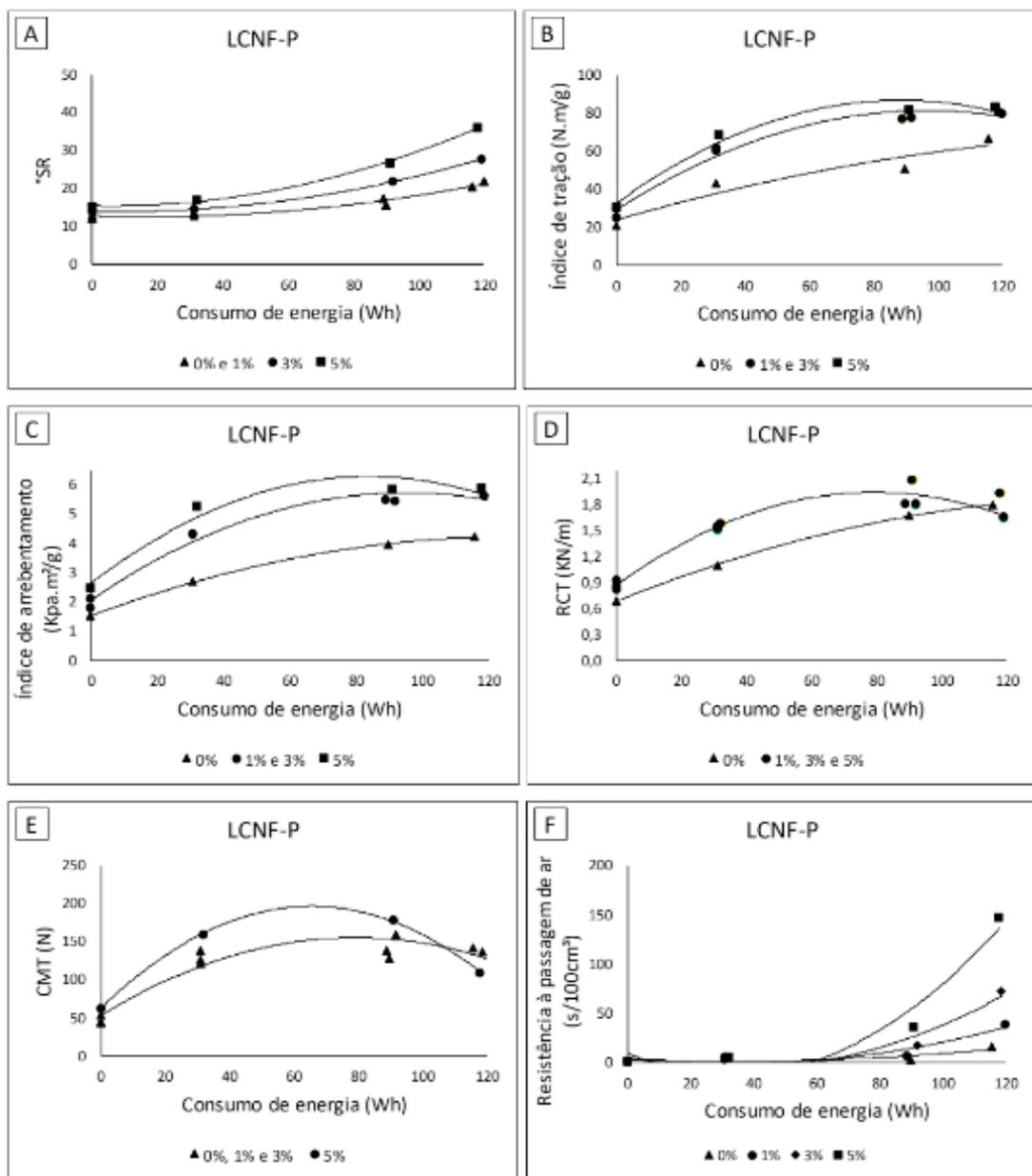


Figura 2 – Propriedades dos papéis kraftliner com adição de 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P, em função do consumo de energia: A) Resistência à drenagem (°SR); B) Índice de tração; C) Índice de arrebentamento; D) Resistência ao esmagamento do anel (RCT); E) Resistência à compressão do papelão ondulado (CMT); F) Resistência à passagem de ar.

A resistência à drenagem da polpa foi medida pelo método de Schopper-Riegler (°SR), sendo esse um importante parâmetro de avaliação de entrelaçamento de fibras porque mensura a quantidade de água retirada de uma suspensão de fibra derramada em uma tela fina. Houve diferença significativa nos valores de °SR entre todas as dosagens (0, 1, 3 e 5%) de LCNF-E adicionadas (Figura 1A). Com a adição de LCNF-P, não houve diferença significativa nos tratamentos de 0 e 1% (Figura 2A).

Na ausência de refino ( $x=0$ ), as polpas kraftliner aditivadas com 5% de LCNF-E e LCNF-P apresentaram aumento nas resistências à drenagem (oSR) de 33 e 25%, respectivamente, em relação à polpa kraftliner com adição de 0%. Nos tratamentos com refino de 2.000, 6.000 e 8.000 rpm, as polpas kraftliner aditivadas com 5% de LCNF-E apresentaram, respectivamente, 30, 106 e 136 % de aumento da resistência a drenagem,

em relação à polpa sem aditivos. O aumento da resistência à drenagem com a adição de 5% de LCNF-P foi de 30, 74 e 76%, respectivamente.

Esse aumento da resistência à drenagem com a incorporação das LCNF à polpa kraftliner é explicado principalmente pela elevada área superficial das nanofibrilas, devido ao seu grau de desfibrilação. Essa tendência também foi observada em outros estudos (GONZÁLEZ et al., 2012, POTULSKI, 2012; KUMAR et al., 2014, ANKERFORS, 2015, DAMASIO, 2015; SILVA, 2015).

As ligações interfibrilares com a adição da LCNF-E são potencializadas, em relação às LCNF-P, pois a primeira possui em sua composição química maior teor de hemiceluloses do tipo xilanas em relação a segunda, resultando em maior °SR com adição de LCNF-E. As xilanas possuem grupos de ácidos carboxílicos que aumentam a quantidade de cargas negativas nas fibrilas, aumentando assim o número e a qualidade das ligações de hidrogênio entre elas (LAINE e STENIUS, 1997; WINUPRASITH e SUPHANTHARIKA, 2013).

Os baixos valores de pKa dos ácidos carboxílicos presentes nas hemiceluloses do tipo xilanas, da ordem de 3,13 para o ácido 4-O-metilglucurônico e de 3,03 para os ácidos hexenurônicos (TELEMAN et al., 1995), em relação aos grupos hidroxilas da celulose e hemiceluloses, pKa 13,0-14,0 (SARIC e SCHOFIELD, 1946; CALKIN, 1951; RYDHOLM, 1965; BURKINSHAW, 2016), favorecem muito as ligações de hidrogênio e a retenção de água pelas fibras. Além disso, a LCNF-P apresenta maior teor de lignina residual quando comparado a LCNF-E, polímero que tem propriedades hidrofóbicas e colabora para uma menor resistência à drenagem da polpa (SPENCE et al., 2010).

Para refinar a polpa e atingir 18°SR, valor este utilizado para produção de papéis kraftliner atualmente, foram despendidos 113Wh de energia sem adição de LCNF, estimado com a equação de regressão. Adicionando-se 5% de LCNF-E e LCNF-P à polpa kraftliner natural, o consumo de energia para atingir 18°SR diminuiu para 41 e 53 Wh, respectivamente, devido ao efeito provocado pela adição dessas nanofibrilas. Dessa forma, verifica-se uma economia de 64% de energia ao se adicionar 5% de LCNF-E e de 53% ao se adicionar 5% de LCNF-P à polpa. Esses ganhos são muito significativos, especialmente tendo em vista o grande impacto econômico da energia de refino no custo total de fabricação de papel.

O índice de tração (IT) consiste na força necessária para promover a ruptura de uma folha durante o seu processo de produção. Segundo Segura (2015) essa propriedade está relacionada com a durabilidade e utilidade de um papel destinado à produção de embalagens e a outros produtos sujeitos a forças de tração. Houve diferença significativa nos valores de IT entre todas as dosagens (0, 1, 3 e 5%) de LCNF-E adicionadas (Figura 1B). Com a adição de LCNF-P, não houve diferença significativa entre os tratamentos de 1 e 3% (Figura 2B).

Com a adição de 5% de nanofibrilas à polpa kraftliner não refinada ( $x=0$ ), o índice de tração do papel aumentou 57% para LCNF-E e 45% para LCNF-P, em relação ao do

papel kraftliner natural, sem aditivo. No caso das polpas kraftliner refinadas, também houve aumento significativo do índice de tração dos papéis produzidos com a adição das nanofibrilas, em relação à adição de 0%. Sendo que o benefício do aditivo LCNF se potencializou nas polpas refinadas, até valores de 90 Wh.

A propriedade de tração é influenciada pelo grau de refino, ligações entre fibras, estrutura da folha e comprimento das fibras (FERREIRA, 2008). A adição de nanofibrilas promove o aumento da resistência à tração dos papéis em razão da sua alta capacidade de formação de ligações entre fibras, o que promove o preenchimento dos espaços vazios entre elas durante a formação da folha de papel, resultando em papel mais homogêneo e resistente (POTULSKI, 2012; SILVA, 2015).

O índice de tração do papel kraftliner à 18 °SR, sem adição de LCNF, foi de 62,4 N.m/g, estimado com a equação de regressão. Adicionando 5% de LCNF-E e LCNF-P à polpa kraftliner, esse índice subiu para 77,8 e 78,1 N.m/g, respectivamente. Assim, além da economia de energia para atingir um dado °SR, a adição de nanofibrilas resultou aumento de aproximadamente 25% na propriedade de tração com adição de LCNF-E e LCNF-P.

O índice de arrebentamento é definido como a pressão necessária para produzir o arrebentamento do material, quando uma pressão uniformemente crescente é aplicada por um diafragma elástico de área circular (D'ALMEIDA, 1981, SILVA, 2015). Esse parâmetro está diretamente relacionado com o número de ligações interfibras e com a força dessas essas ligações (MOREIRA, 2006). Houve diferença significativa nos valores de IA entre todas as dosagens (0, 1, 3 e 5%) de LCNF-E adicionadas (Figura 1C). Com a adição de LCNF-P, não houve diferença significativa nos tratamentos de 1 e 3% (Figura 2C). Sendo essa tendência a mesma observada para o índice de tração.

Na ausência de refino ( $x=0$ ) com a adição de 5% de nanofibrilas, o índice de arrebentamento aumentou em 79% para LCNF-E e 62% para LCNF-P, em relação à adição de 0%. Damasio (2015) relatou ganho de 80% na propriedade de índice de arrebentamento com adição de 12% de celulose nanofibrilada de fibra longa quando comparado a 0% de adição, também na ausência de refino.

Tanto a propriedade de índice de arrebentamento, quando a de índice de tração, são afetadas principalmente pela capacidade de ligação entre as fibras, o que justifica a semelhança na tendência observada para ambas as propriedades (POLTUSKI et al., 2014). Segundo Kumar et al. (2014), o aumento desses com adição de LCNF é explicado pela elevada área superficial dessas nanofibrilas em contato com as fibras, o que reflete em alta frequência de interações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares.

Para o °SR de 18, sem adição de LCNF o IA foi de 3,72 kPa.m<sup>2</sup>/g, estimado com a equação de regressão. Adicionando 5% de LCNF-E e LCNF-P, esse índice foi de 5,30 e 5,86 kPa.m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Assim, além da economia de energia para atingir o °SR quando há adição de nanofibrilas, verificou-se um aumento de aproximadamente 57 e 42% na propriedade de arrebentamento com adição de LCNF-E e LCNF-P, respectivamente.

Esses ganhos são muito significativos por essa propriedade ser considerada uma das mais importantes na produção de papéis kraftliner (CCB, 2017).

A resistência à compressão é uma das propriedades mais importantes dos papéis que serão submetidos à compressão e empilhamento, tal como o papelão ondulado usado na fabricação de caixas (SILVA, 2011; SILVA et al, 2013). Neste estudo, a resistência à compressão foi avaliada de duas maneiras: *Ring Crush Test* (RCT) e *Corrugated Medium Test* (CMT).

O teste de resistência ao esmagamento do anel (RCT) consiste na força necessária para esmagar a amostra, através do deslocamento vertical da parte móvel de uma prensa sobre a parte estacionária. O RCT é indispensável para avaliar a qualidade de um papel para a confecção de chapas de papelão ondulado, usualmente usados como embalagens (FRINHANI e DALTOÉ, 2012). Não houve diferença significativa entre os tratamentos de 0 e 1% e 3 e 5% de LCNF-E adicionadas (Figura 1D). Com a adição de LCNF-P, não houve diferença significativa entre os tratamentos de 1, 3 e 5% (Figura 2D). Observou-se que somente com a adição de nanofibrilas aumentou o RCT, em comparação com a polpa inicial ( $x=0$ ). Com a incorporação de 5% da LCNF de pinus e eucalipto houve aumento de aproximadamente 35%, em comparação à polpa não refinada e sem reforço de nanofibrilas.

É conhecido no meio industrial que o aumento da refinação acima de certo nível traz como consequência a redução da resistência à compressão do anel (FRINHANI e DALTOÉ, 2012). Esse fato foi observado principalmente na combinação de refinação de alta intensidade com as dosagens de 3 e 5% de adição de LCNF-E e 1, 3 e 5% de adição de LCNF-P. Acredita-se que este comportamento é devido ao enfraquecimento da parede celular das fibras pela ação do refino (SILVA, 2015).

As LCNF potencializam a propriedade de RCT por proporcionar aumento no número de ligações interfibras (SILVA, 2015), sendo que os valores máximos de RTC com adição de nanofibrilas foram obtidos próximos do grau de refinação de 60Wh. Assim, juntamente com a resistência da parede das fibras, esse aumento do número de ligações têm um efeito sinérgico e aumentam a estabilidade sob a coluna de compressão (CASTANHO e OLIVEIRA, 2000).

Para refinar a polpa e atingir 18°SR, com adição de 0 e 1% de LCNF-E o RCT foi de 1,88 KN/m, estimado com a equação de regressão, e adicionando 3 e 5% de LCNF-E esse índice foi de 1,85 KN/m. Com a adição de 0% e de 1, 3 e 5% de LCNF-P o RCT foi de 1,77 e 1,75 KN/m, respectivamente, mostrando valores similares para a propriedade de RCT no °SR estudado.

A resistência à compressão do papelão ondulado, avaliada neste estudo pelo método do CMT, foi determinada pela compressão de amostras de papel após serem submetida a um ondulado, a altas temperaturas, para formação de uma estrutura corrugada, posicionado entre duas barras com certa rugosidade. O valor da resistência à compressão ondulado foi expresso em função da força aplicada durante o ensaio (SILVA,

2011). Houve diferença significativa nos valores de CMT entre todas as dosagens (0, 1, 3 e 5%) de LCNF-E adicionadas (Figura 1E). Com a adição de LCNF-P, não houve diferença significativa entre o tratamento sem nanofibrilas e as dosagens de 1 e 3% (Figura 2E).

A adição de LCNF foi capaz de proporcionar incrementos comparando com a polpa não reforçada. Silva (2015) também relatou esse incremento com a adição de 5% de LCNF de fibra curta e justificou estar relacionado com o aumento do número de ligações interfibrilares e melhor formação da rede de fibras proporcionada pela introdução das estruturas menores.

As ligações interfibrilares com a adição da LCNF-E são potencializadas por essa LCNF ter em sua composição química maiores teores de hemiceluloses do tipo xilanas, com a presença de grupos carboxílicos com cargas negativas nas fibrilas, que promovem o aumento número e qualidade das ligações de hidrogênio.

Para o °SR de 18, sem adição de LCNF o CMT foi de 135,7 N, estimado com a equação de regressão. Adicionando 5% de LCNF-E e LCNF-P, esse índice foi de 196,8 e 191,9 N, respectivamente. Assim, além da economia de energia para atingir o °SR quando há adição de nanofibrilas, verificou-se um aumento de 45 e 41% na propriedade de CMT com adição de LCNF-E e LCNFP.

A resistência à passagem de ar (RPA) consiste no tempo de um determinado volume de gás ou vapor fluir através de um papel sob condições especificadas. É uma propriedade muito influenciada pelo grau de compactação das fibras e pelo tipo e quantidade das cargas utilizadas (SILVA, 2011), sendo de grande relevância para os papéis de embalagens e sacarias. Houve diferença estatística entre todas as dosagens (0, 1, 3 e 5%) com adição de LCNF-E (Figura 1E) e LCNF-P (Figura 2E).

O tratamento de refino exerce a função de melhorar a capacidade de ligação entre as fibras, tendo influência direta na resistência a passagem de ar, sendo o ganho dessa propriedade exponencial de acordo com o aumento do grau de refinação.

O efeito combinando dos tratamentos de refino com a adição de LCNF, proporcionou altos valores de RPA nos papéis kraftliner, sendo os valores encontrados de RPA com adição de LCNF-E superiores quando comparado a adição de LCNF-P. Como a LCNF-E tem maior teor de hemiceluloses do tipo xilanas com a presença de grupos com cargas negativas, há um aumento dos grupos ligantes e do número de ligações de hidrogênio (ZIMMERMANN et al., 2010), o que reflete em uma maior RPA no grau máximo de refinação estudado.

Segundo Gomes (2010), um papel mais poroso conduz a uma menor resistência a passagem do ar. Assim, o aumento dessa propriedade com a adição de LCNF é justificada pelo preenchimento dos espaços vazios por essas nanofibras, diminuindo a porosidade e criando redes ou superfícies com maior número de ligações de hidrogênio (GONZÁLEZ et al., 2012; KUMAR et al., 2010). O aumento da resistência a passagem de ar pode ser importante como barreiras de gás em materiais compósitos e embalagens destinadas ao

setor alimentício (BELBEKHOUCHE et al., 2011).

A resistência a passagem do ar no grau de refinação para atingir 18°SR, com 5% de LCNF-E foi de 2,1 s/100cm<sup>3</sup> e com 5% de LCNF-P foi de 0,6 s/100cm<sup>3</sup>. Sem adição de nanofibrilas a RPA foi superior a esses valores, sendo de 13,0 s/100cm<sup>3</sup>, para atingir esse o °SR estudado.

### 3.2 PAPÉIS SACKRAFT

Os papéis sackraft são fabricados com gramatura entre 60 e 150g/m<sup>2</sup> e combinações de fibras virgens. A matéria prima utilizada para produção desses papéis são polpas kraft não branqueadas de número kappa na faixa de 35-55 (BRÄNNVALL e GÖRAN, 2009), sendo empregados na confecção de sacos, correspondendo a mais da metade do volume destinado a aplicações em sacarias (ANDRADES e FRINHANI, 2015).

Os *sackpapers* precisam suportar forças aplicadas de grande magnitude e requerem alta elasticidade e durabilidade. Além disso, é importante uma boa porosidade para que o ar possa escapar de dentro do saco quando esse está preenchido com produtos (BRÄNNVALL e GÖRAN, 2009). Assim, papéis sackraft requerem altos índices de rasgo, arrebentamento e tração, além de elevado módulo de elasticidade e porosidade (HART et al., 2011).

O efeito da adição de lignoceluloses nanofibrilas (0, 1, 3 e 5%) em relação às propriedades físico-mecânicas dos papéis sackraft, em função do consumo de energia no processo de refino (Wh), são apresentados nas Figuras 3 (LCNF-E) e 4 (LCNF-P). Os resultados experimentais estão apresentados nas Tabelas 1B e 2B do Apêndice B, para LCNF-E e LCNF-P, respectivamente. As equações ajustadas para avaliação de cada propriedade estão representadas nas Tabelas 3B-14B, do Apêndice B.

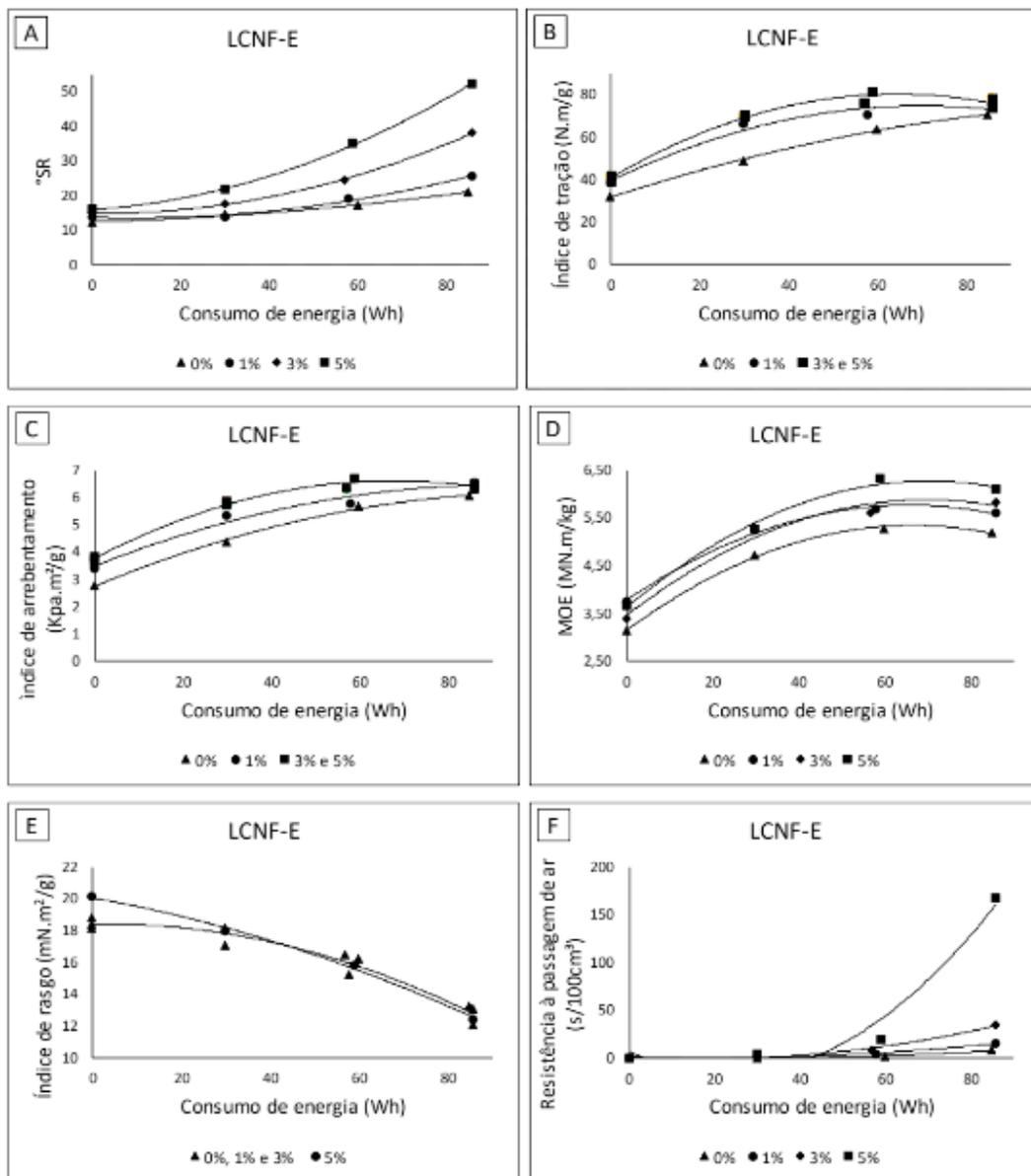


Figura 3 – Propriedades dos papéis sackraft com adição de 0, 1, 3 e 5% de LCNF-E, em função do consumo de energia: A) Resistência à drenagem (°SR); B) Índice de tração; C) Índice de arrebentamento; D) Módulo de elasticidade (MOE); E) Índice de rasgo; F) Resistência a passagem de ar.

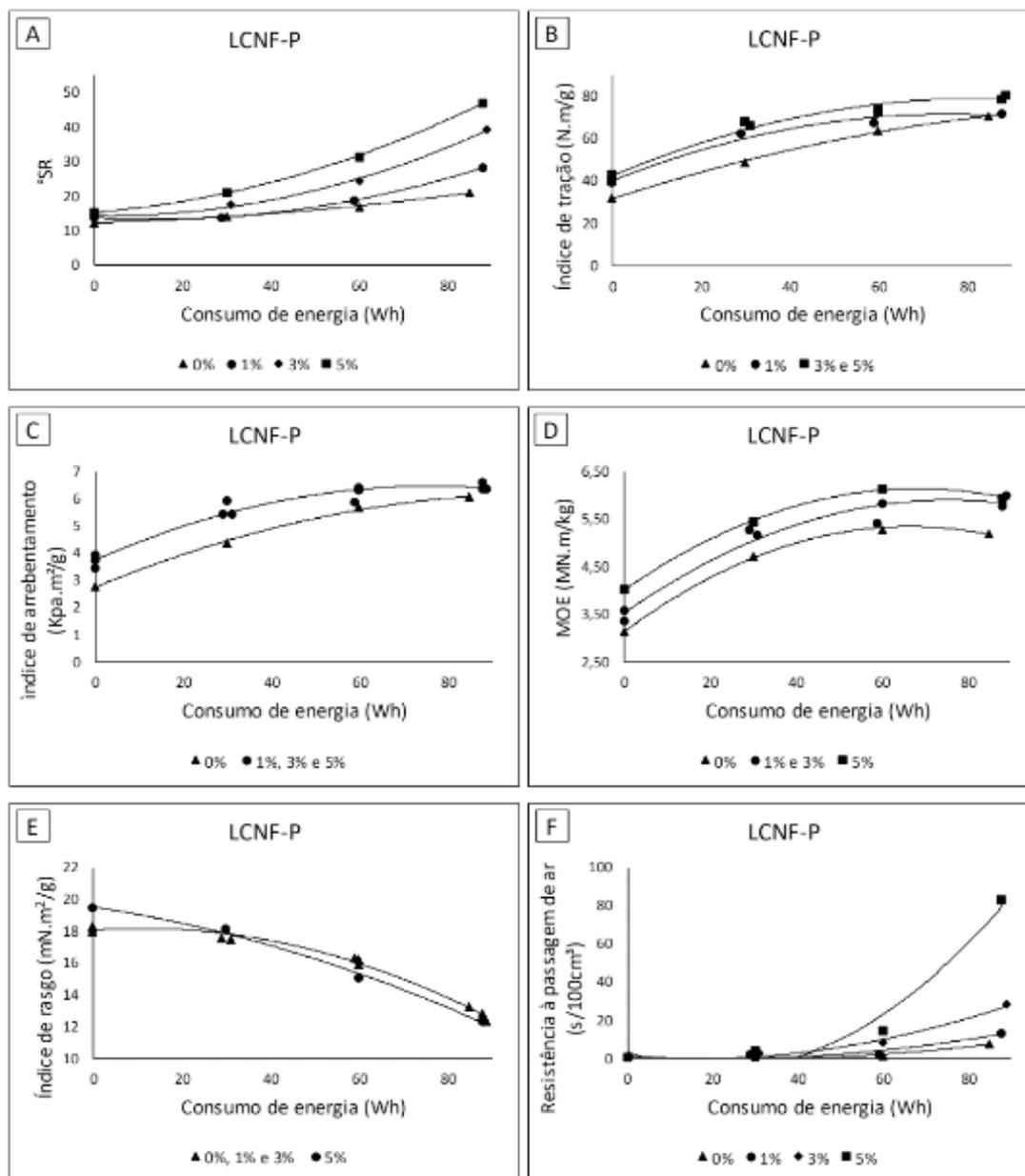


Figura 4 – Propriedades dos papéis sackraft com adição de 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P, em função do consumo de energia: A) Resistência à drenagem (°SR); B) Índice de tração; C) Índice de arrebentamento; D) Módulo de elasticidade (MOE); E) Índice de rasgo; F) Resistência a passagem de ar.

Foi observado um aumento na resistência à drenagem das polpas com a adição de LCNF-E (Figura 3A) e LCNF-P (Figura 4A) nos papéis sackraft. Houve diferença significativa nos valores de °SR entre todas as dosagens (0, 1, 3 e 5%) de LCNF-E e LCNF-P adicionadas à polpa celulósica para produção de papéis sackraft, com tendência de aumento da resistência a drenagem com a incorporação das LCNF.

Na ausência de refino ( $x=0$ ) com a adição de 5% de LCNF-E e LCNF-P, o °SR apresentou ganho de 33 e 25%, respectivamente, em relação à adição de 0%. Esse ganho foi o mesmo encontrado nesse estudo para os papéis kraftliner e por Silva (2015) em estudo com LCNF de fibra curta. Para refinar a polpa e atingir 17°SR, o qual é utilizado para produção de papéis sackraft atualmente, foram despendidos 58 Wh de energia sem adição de LCNF, estimado com auxílio da equação de regressão. Adicionando 5%

de LCNF-E e LCNF-P, o consumo de energia para atingir 17°SR diminui para 10 e 13 Wh, respectivamente, devido ao efeito provocado pela adição dessas nanofibrilas. Dessa forma, verifica-se uma economia de cerca de 82% de energia ao adicionar 5% de LCNF-E e de 77% ao adicionar 5% de LCNF-P à polpa.

Foi observado que a polpa (kappa 55) utilizada para produção dos papéis sackraft apresentaram um °SR maior quando comparado a polpa (kappa 100) utilizada para produção dos papéis kraftliner, ao fim do processo de refinação. Segundo Rosa (2003), esse fato é explicado em razão da menor deslignificação e, conseqüentemente, menor hidratação da polpa kappa 100. As fibras celulósicas menos degradadas e com maior conteúdo de lignina, faz com que haja menor exposição dos grupos hidroxilas dos carboidratos, resultando em redução das ligações das fibras com moléculas de água (FRINHANI e DALTOÉ, 2012). Além disso, o caráter hidrofóbico da lignina colabora com uma menor resistência a drenagem da polpa celulósica.

O índice de tração foi avaliado e não houve diferença significativa nos tratamentos de 3 e 5% de adição de LCNF-E (Figura 3B) e LCNF-P (Figura 4B), observando a tendência de aumento do IT com a incorporação das LCNF. Na ausência de refino ( $x=0$ ) com a adição de 5% de nanofibrilas, o IT apresentou ganho de 31% para LCNF-E e 35% para LCNF-P em relação à adição de 0%. Damasio (2015) relatou ganho de 33% na propriedade de índice de tração com adição de 12% de celulose nanofibrilada de fibra longa quando comparado a 0% de adição.

A combinação dos tratamentos de refino e adição das LCNF conferiram aos papéis elevada resistência à tração. O processo de refinação, assim como as nanofibrilas, aumenta as ligações interfibrilares nos papéis, por meio de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas das cadeias de celulose (SCHÖNBERG et al, 2001), conferindo melhorias nas propriedades mecânicas.

Avaliando o índice de tração considerando o °SR de 17 para os papéis sackraft, sem adição de LCNF o IT foi de 62,3 N.m/g, estimado com a equação de regressão. Adicionando 1% de LCNF-E e LCNF-P, esse índice foi de 72,0 e 68,3 N.m/g, respectivamente. Assim, além da economia de energia de cerca de 13% para atingir o °SR de 17, a adição de 1% de LCNF-E e LCNF-P proporcionou um aumento de 16% e 9% na propriedade de tração, respectivamente. Nesse mesmo °SR, com adição de 3 e 5% de LCNF-E e LCNF-P, os valores de IT foram de aproximadamente 52,0 N.m/g, sendo esse valor menor do que encontrado com adição de 0%.

A resistência ao arrebentamento é uma propriedade importante para os papéis sackraft, por mensurar o quanto de pressão o papel pode tolerar antes da ruptura (SILVA, 2015). Não houve diferença significativa nos tratamentos de 3 e 5% de adição de LCNF-E (Figura 3C). Com a adição de LCNF-P, não houve diferença significativa nos tratamentos de 1, 3 e 5% (Figura 4C).

Na ausência de refino ( $x=0$ ) com a adição de 5% de nanofibrilas, o índice de

arrebetamento apresentou ganho de 31% para LCNF-E e 40% para LCNF-P, em relação à adição de 0%, mostrando o efeito das nanofibrilas. Nos tratamentos com refino também houve aumento significativo do IA.

O refino tem efeito bastante positivo na propriedade de IA, uma vez que confere maior flexibilidade e melhor conformabilidade às fibras, aumentando o colapsamento entre as fibras e, conseqüentemente, o número de ligações interfibras (MOREIRA, 2006). Assim, a combinação dos tratamentos de refino e adição das LCNF conferiram aos papéis elevada resistência ao arrebetamento.

Refinando a polpa sackraft até atingir o °SR de 17, sem adição de LCNF, o IA foi de 5,6 kPa.m<sup>2</sup>/g, estimado com a equação de regressão. Adicionando 1% de LCNF-E, esse índice foi de 6,0 kPa.m<sup>2</sup>/g, o que proporcionou um aumento de aproximadamente 7% na propriedade de arrebetamento. Nesse mesmo °SR, com adição de 3 e 5% de LCNF-E e 1, 3 e 5% de LCNF-P, o índice de arrebetamento foi de aproximadamente 4,6 kPa.m<sup>2</sup>/g, sendo esse valor menor do que encontrado com adição de 0%.

O módulo de elasticidade específico (MOE) é uma propriedade que expressa a capacidade de um material em resistir à deformação, quando submetida a um esforço, a cada variação crescente de carga aplicada por unidade de massa específica do material. Quando o papel é submetido a um esforço contínuo, inicialmente é apresentado um comportamento linear de elasticidade, e em seguida, assume um comportamento plástico até atingir a carga máxima ao rompimento (KARLSSON, 2006; SILVA e OLIVEIRA, 2000).

Houve diferença significativa nos valores de MOE entre todas as dosagens (0, 1, 3 e 5%) de LCNF-E (Figura 3D). Não houve diferença significativa nas dosagens de 1 e 3% de LCNF-P adicionada (Figura 4D). Foi observado a tendência de aumento do módulo de elasticidade com a incorporação das LCNF. Na ausência de refino (x=0), com a adição de 5% de nanofibrilas, o MOE apresentou ganho de 17% para LCNF-E e 28% para LCNF-P, em relação à adição de 0%. Damasio (2015) observou ganhos de 27% no MOE com a adição de 12% de CNF de fibra longa, quando comparado a 0% de adição. Nos tratamentos com refino também houve aumento significativo do MOE, mostrando o efeito das nanofibrilas nessa propriedade.

Segundo Gomes (2010), elevados valores de MOE indicam a capacidade do material de absorver a força sem sofrer deformações substanciais, o que está diretamente relacionado ao seu potencial de rigidez. Os valores máximos de MOE com adição de nanofibrilas foram obtidos próximos do grau de refinação de 60Wh, obtendo papéis sackraft mais rígidos.

Para o °SR de 17, sem adição de LCNF o MOE foi de 5,3 MN.m/kg, estimado com a equação de regressão. Adicionando 5% de LCNF-E e LCNF-P, esse índice foi de 4,3 e 4,7 kPa.m<sup>2</sup>/g, respectivamente, sendo esses valores inferiores do que encontrado com adição de 0%.

A resistência ao rasgo, avaliado pelo índice de rasgo (IR), mensura o trabalho mecânico executado por um pêndulo, necessário para rasgar um conjunto de folhas, após realizar

um corte inicial nas amostras até uma distância predeterminada (KLOCK, 2000). Segundo Ferreira (2008), os principais fatores que influenciam o índice de rasgo são o processo de refinação e o comprimento das fibras, além da quantidade de fibras e da resistência da ligação entre elas. Não houve diferença significativa nos valores de IR entre as dosagens de 0, 1 e 3% com adição de LCNF-E (Figura 3E) e LCNF-P (Figura 3E).

Ao contrário das outras propriedades, o índice de rasgo não apresentou diferença estatística e crescimento significativo para os papéis sackraft quando combinado refinação de alta intensidade e adição de LCNF. Porém, na ausência de refino, com adição de 5% de LCNF-E e LCNF-P foi observado aumento de 11 e 7% nessa propriedade.

Em estudo realizado por Hassan et al. (2011) com celulose microfibrilada obtida a partir de polpa de bagasso não foi observado aumento significativo no IR na ausência de refino e ainda, houve diminuição dessa propriedade com dosagens superiores a 30%. Damasio (2015), com adição de 6 e 12% de CNF de fibra curta, observou crescimento de 45 e 70%, respectivamente, na ausência de refino.

Quando combinado refinação e adição de LCNF não foi observado resultados relevantes. Esse fato ocorre devido ao refino reduzir o comprimento médio das fibras, e a resistência ao rasgo estar diretamente relacionada a esse comprimento (CARVALHO et al., 1997; HAKANEN e HARTLER, 1995; FAVARO et al., 2014). Além disso, as nanofibrilas que tem o comprimento reduzido, também contribuem para redução do índice de rasgo. Esse comportamento também foi observado por González (2012), Potulski et al. (2014) e Damasio (2015).

Avaliando o índice de rasgo considerando o °SR de 17 para os papéis sackraft, com adição de 0, 1 e 3% de LCNF o IR foi de 16 mN.m<sup>2</sup>/g, estimado com a equação de regressão. Adicionando 5% de LCNF-E e LCNF-P, esse índice foi de 19,5 e 18,9 mN.m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Assim, além da economia de energia para atingir o °SR de 17, a adição de 5% de LCNF-E e LCNF-P proporcionou um aumento de 21% e 18% na propriedade índice de rasgo, respectivamente.

A resistência a passagem de ar (RPA) em função do consumo de energia no refino para as polpas produzidas com adição de LCNF-E e LCNF-P está representado nas Figuras 3E e 4E, respectivamente. Como mostra os dados apresentados, houve diferença estatística entre todas as dosagens (0, 1, 3 e 5%) de LCNF-E e LCNF-P adicionadas.

A tendência observada para as polpas kraftliner, de maiores valores de resistência a passagem de ar no fim do processo de refinação com adição de LCNF de eucalipto, quando comparado a adição de LCNF pinus, também foi observado para as polpas sackraft. Vale ressaltar que para os papéis sackraft é importante uma boa porosidade para que o ar possa escapar de dentro do saco quando esse está preenchido com produtos (BRÄNNVALL e GÖRAN, 2009), sendo assim, altos valores de RPA não são desejáveis.

A resistência a passagem do ar no grau de refinação para atingir 17°SR, com 5% de LCNF-E foi de 1,5 s/100cm<sup>3</sup> e com 5% de LCNF-P foi de 1,4 s/100cm<sup>3</sup>. Sem adição de

nanofibrilas a RPA foi similar a esses valores, sendo de 1,7 s/100cm<sup>3</sup>, para atingir esse o °SR estudado, evidenciando que a adição de LCNF não prejudicou a porosidade dos papéis sackraft estudados.

## 4 | CONCLUSÕES

A aplicação de lignoceluloses nanofibriladas (LCNF), derivadas de polpas não branqueadas de eucalipto (E) e pinus (P), à polpa kraft não branqueada de pinus, para a produção de papéis kraftliner e sackraft, resultaram significativa redução do consumo de energia no refino e mostraram efeitos positivos nas propriedades mecânicas dos papéis nanoestruturados produzidos.

Houve economia de 64 e 53% de energia de refino ao se adicionar 5% de LCNF-E e LCNF-P, respectivamente, na produção de papéis kraftliner (18 °SR), e de 82 e 77% ao se adicionar 5% de LCNF-E e LCNF-P, respectivamente, na produção de papéis sackraft (17 °SR).

A propriedade de RCT aumentou 44% e 26% com adição de 5% de LCNF-E e LCNF-P, respectivamente, enquanto que a propriedade de CMT aumentou 45 e 41%, respectivamente, na produção de papéis kraftliner. A propriedade de MOE aumentou 20% e 16% com adição de 5% de LCNF-E e LCNF-P, respectivamente, na produção de papéis sackraft.

Outras propriedades tais como índice de tração, índice de arrebentamento e resistência a passagem de ar dos papéis kraftliner e sackraft tiveram também aumentos substanciais com a adição de LCNF (E) e LCNF (P) à polpa kraft não branqueada de pinus. Em geral, concluiu-se que ambas LCNF-E e LCNF-P são alternativas de grande potencial para a indústria de embalagens de papel, sendo a LCNF-E a mais atrativa.

## REFERÊNCIAS

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.

ABE, K.; YANO, H. **Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates isolated from fiber and parenchyma cells of Moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*)**. *Cellulose*, v. 17, p. 271-277, 2010.

ABRAHAM, E.; THOMAS, M. S.; JOHN, C., POTHEEN; L. A., SHOSEYOV, O.; THOMAS, S. GREEN. **Nanocomposites of natural rubber/nanocellulose: membrane transport, rheological and thermal degradation characterizations**. *Industrial Crops and Products*, v.51, p.415-424, 2013.

ANDRADES, C.; FRINHANI, E.M. **Propriedades físico-mecânicas de polpas kraft com números kappa 45 e 55 destinadas a fabricação de papel sackraft de baixa gramatura**. *O PAPEL*, v. 76, n. 7, p. 53-58, 2015.

ANKERFORS, M. **Microfibrillated cellulose: Energy-efficient preparation techniques and applications in paper**. Thesis. Stockholm / Sweden, 2015.

ASSIS, L.M. **Características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos**. Brazilian Journal of food technology, Campinas, v. 15, p. 99-109, 2012.

BELBEKHOUCHE, S.; BRAS, J.; SIQUEIRA, G.; CHAPPEY, C.; LEBRUN, L.; KHELIFI, B.; MARAIS, S.; DUFRESNE, A. **Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films**. Carbohydrate Polymer, v. 83, p. 1740–1748, 2011.

BHARIMALLA, A. K.; PATIL, P. G.; MUKHERJEE, S.; YADAV, V.; PRASAD, V. **Nanocellulose-Polymer Composites: Novel Materials for Food Packaging Applications**. In: Polymers for Agri-Food Applications. Springer, Cham, p. 553-599, 2019.

BRÄNNVALL, E; GÖRAN, A. **Pulp Characterisation**. In: Pulping Chemistry and Technology. 1ed: Berlin, Walter de Gruyter, v.2, p. 429-460, 2009.

BRODIN, F. W.; GREGERSEN, O. W.; SYVERUD, K. **Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material - A review**. Nord. Pulp Paper Res. J. v.29, p.156-166, 2014.

BURKINSHAW, S. **Cellulose Fibers**. In: Physico-chemical Aspects of Textile Coloration. 1ed: Hoboken:John Wiley e Sons Inc., p. 249–357, 2016.

CALKIN, J. B. **The system cellulose-sodium hydroxide-water: determination of the ionization constant of cellulose**. Tappi, v.34, n.9, p.108-112, 1951.

CARVALHO, M. G.; MARTINS, A. A.; FIGUEREDO, M. M. **Fracionamento de pasta kraft de eucalipto: caracterização físico-química e desempenho papelero**. O Papel, São Paulo, v. 58, n. 7, p. 83-86, 1997.

CASTANHO, C. G.; OLIVEIRA, R. C. **Estudos de Aproveitamento de Rejeito Fibroso Industrial da Polpação Kraft de Eucalipto na Produção de Papéis Reciclados**. In: 33º Congresso da ABTCP-TAPPI, São Paulo-SP, 2000.

CCB – Cepi Container Board. **European list of corrugated base papers**, Outubro, 2017. Disponível em: < [www.cepi-containerboard.org](http://www.cepi-containerboard.org) > display\_doc>. Acesso em: 25 março 2020.

CHAKRABARTY, A.; TERAMOTO, Y. **Recent advances in nanocellulose composites with polymers: A guide for choosing partners and how to incorporate them**. Polymers, v. 10, n. 5, p. 517, 2018.

CHEMIN, M.; HEUX, L.; GUÉRIN, D. CROWTHER-ALWYN, L. JEAN, B. **Hybrid Gibbsite Nanoplatelet/ Cellulose Nanocrystal Multilayered Coatings for Oxygen Barrier Improvement**. Front. Chem. v.7, p.1-10, 2019.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. IPT-SENAI, 2ª ed. São Paulo v. 1, 1981.

DAMASIO, R. **Caracterização E Aplicações De Celuloses Nanofibrilada (CNF) e Nanocristalina (CNC)**. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 102p., 2015.

DELGADO-AGUILAR M., GONZÁLEZ I., TARRÉS Q., PÈLACH M., ALCALÀ M., MUTJÉ P. **The key role of lignin in the production of low-cost lignocellulosic nanofibers for papermaking applications**, Industrial Crops and Products, v.86, p.295-300, 2016.

EICHHORN, et al. **Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites**. Journal of Materials Science, v. 45, n 1, p. 1-33, 2010.

FAVARO, J. S. C., VENTORIM, G., CARASCHI, J. C. **Effect of bleaching reagents on eucalyptus kraft pulp fractionation and refining**. Cerne, v.20, n.3, p.385-392, 2014.

FERREIRA, P. **Propriedades do papel. Ciência e Tecnologia da pasta do papel.** Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra. 2008.

FRINHANI, E., M.; DALTOÉ, R. **Comparação das propriedades físico-mecânicas de polpas celulósicas Kappa 45 e Kappa 100 destinada à fabricação de papéis para embalagens rígidas.** Unoesc e Ciência – ACET, v. 3, n. 1, p. 65-74, 2012.

GOMES, F. J. B. **Aperfeiçoamento do branqueamento de polpa kraft da mistura de madeira de Pinus spp. e Eucalyptus spp. pela sequência OQD\*(PO)D e OQD\*(PO)DP.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Celulose e Papel). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 168p., 2010.

GONZÁLEZ, I.; BOUFI, S.; PÈLACH, M. A.; ALCALÀ, M.; VILASECA, F.; MUTJÉ, P. **Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps.** BioResources, v. 7, n. 4, p. 5167-5180, 2012.

HAKANEN, A.; HARTLER, N. **Fiber deformations and strength potential of kraft pulp.** Paperi ja Puu-Paper and Timber, Helsinki, v. 77, n. 5, p. 339-341, 1995.

HART, P. et al. **Impact of impregnation on high kappa number hardwood pulps.** Bio Resources, v.6, n.4, p. 5139-5150, 2011.

HASSAN, E.; HASSAN, M. OKSMAN, K. **Improving bagasse pulp paper sheet properties with microfibrillated cellulose isolated from xylanase-treated bagasse.** Wood and Fiber Science, v.43, n.1, 2011.

IBÁ – Industria brasileira de árvores, **Cenários IBÁ: Edição 60**, Dezembro, 2019. Disponível em: <[https://iba.org/datafiles/e-mail-marketing/cenarios/60-cenarios\\_2.pdf](https://iba.org/datafiles/e-mail-marketing/cenarios/60-cenarios_2.pdf)>. Acesso em: 25 março 2020.

IBÁ – Industria brasileira de árvores, **Papéis para embalagens**, Março, 2020. Disponível em: <<https://www.iba.org/papeis-para-embalagens>>. Acesso em: 25 março 2020.

ISMAIL, A. F.; HILAL, N.; JAAFAR, J.; WRIGHT, C. **Nanofiber Membranes for Medical, Environmental, and Energy Applications.** Boca Raton, Florida, 2019.

JONOOBI, M.; MATHEW, A.P.; OKSMAN, K. **Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials.** Industrial Crops and Products, v. 40, p. 232– 238, 2012.

KARIMI, S.; TAHIR, M.; DUFRESNE, A.; KARIMI, A.; ABDULKHANI, A. **A comparative study on characteristics of nanocellulose reinforced thermoplastic starch biofilms prepared with different techniques.** Nord. Pulp Pap. Res. J. v.29, n.1, p.41-45, 2014.

KARLSSON, H. **Fibre Guide. Fibre analysis and process applications in the pulp and paper industry.** Lorentzen e Wettre, Sweden. ISBN, 120p., 2006.

KLOCK, U. **Qualidade da Madeira Juvenil de Pinus Maximinoi H. E. Morre.** Tese (Doutorado em Ciências Florestais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 324p., 2000.

KUMAR, A.; SINGH, S. P.; SINGH, A. K. **Preparation and characterization of cellulose nanofibers from bleached pulp using a mechanical treatment method.** Tappi Journal, v. 13, n. 5, p. 25-31, 2014.

LAINE, J.; STENIUS, P. **Effect of charge on the fibre and paper properties of bleached industrial kraft pulps.** Paperi ja puu, v. 79, n. 4, p.257-266, 1997.

LOPES, M. S.; POTULSKI, D. C.; VIANA, L. C.; CARNEIRO, M. E.; DE MUNIZ, G. I. B.; DE ANDRADE, A. S. **Nanocellulose obtained mechanically by different colloid grinding intensities.** Floresta, v.50, n.1, p.897-904, 2019.

MACHADO, B. A. S.; REIS, J. H. O.; SILVA, J. B.; CRUZ, L. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F.; DRUZIAN, J. I. **Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol.** Química Nova, v.37, n.8, p.1275-1282, 2014.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. **Studies on the mechanical, thermal, morphological and barrier properties of nanocomposites based on poly (vinyl alcohol) and nanocellulose from sugarcane bagasse,** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v.20, p.462-473, 2014.

MOON, R.J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. **Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites.** Chemical Society Reviews, v. 40, p. 3941-3994, 2011.

MOREIRA, E. **Efeito da lixiviação ácida de cavacos de eucalipto no processo kraft.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa, 127p., Viçosa, 2006.

PHANTHONG P., REUBROYCHAROEN P., HAO X., XU G., ABUDULA A., GUAN G. **Nanocellulose: extraction and application.** Carbon Resour. Convers. 1:32-43, 2018.

POTULSKI, D. C.; **Efeito da incorporação de microfibrilas de celulose sobre as propriedades do papel.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 73p, 2012.

POTULSKI, D. C.; MUNIZ, G. I. B.; KLOCK, U.; ANDRADE, A. L. **The influence of incorporation of microfibrillated cellulose on mechanical strength properties of paper.** Sci. For., v. 42, n. 103, p. 345-351, 2014.

RASOULI, R.; BARHOUM, A.; BECHELANY, M.; DUFRESNE, A. **Nanofibers for biomedical and healthcare applications.** Macromol. Biosci., v.19, n.2, p.1800256, 2019.

REGAZZI, A.; SILVA, C. H. O. **Teste para verificar a igualdade de parâmetros e a identidade de modelos de regressão não-linear. I. Dados no delineamento inteiramente casualizado.** Revista Matemática Estatística, v. 22, n. 3, p. 33 - 45, 2004.

ROJO et al. **Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films.** Green Chem., v.17, p.1853-1866, 2015.

ROSA, C. A. B. **Influência do Teor de Lignina da Madeira de Eucalyptus Globulus na Produção e na Qualidade da Celulose Kraft.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 150 f., 2003.

RYDHOLM, S. A. **Pulping Processes.** New York, NY, Interscience Publishers, 153p., 1965.

SARIC, S. P.; SCHOFIELD, R. K. **The dissociation constants of the carboxyl and hydroxyl groups in some insoluble and sol-forming polysaccharides.** The Proceedings of the Royal Society of London, v.185, p.431-447, 1946.

SCHÖNBERG, C.; OKSANEN, T.; SUURNÄKKI, A.; KETTUNEN, H.; BUCHERT, J. **The importance of xylan for the strength properties of spruce kraft pulp fibres.** Holzforschung, v.55, n.6, p.639-644, 2001.

SEGURA, T.E.S. **Avaliação das madeiras de Corymbia citriodora, Corymbia torelliana e seus híbridos visando à produção de celulose kraft branqueada.** Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 199p, Piracicaba, 2015.

SEHAQUI, H.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. **Nanofibrillated cellulose for enhancement of strength in highdensity paper structures.** Nord. Pulp Paper Res. J. v.28, n.2, p.182- 189, 2013.

SILVA et al. **Combinação dos tratamentos enzimáticos, mecânicos e ultrassônicos para o melhoramento das propriedades de polpas secundárias.** Cerne, v. 19, n. 4, p. 653-660, 2013.

SILVA, J. C. **Aplicação de enzimas, extração e adição de hemiceluloses combinadas com ondas ultrassônicas para desenvolvimento de propriedades de papéis reciclados.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, 184 p., 2011.

SILVA, J. C. **Biorefinery of lignocellulosic materials: novel products, methods and applications of forest and agricultural feedstocks.** Tese (Doutorado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 96p., 2015.

SILVA, R. P.; OLIVEIRA, R. C. **Efeitos da ação do refino e da reciclagem nas propriedades de papéis de pinus e eucalipto.** Revista Árvore, v. 24, n. 2, p.349-360, 2000.

SOYKEABKAEW, N.; TAWICHAI, N.; THANOMSILP, C.; SUWANTONG, O. **Nanocellulose-reinforced “green” composite materials.** Walailak Journal of Science and Technology (WJST), v. 14, n. 5, p. 353-368, 2017.

SPENCE, K.L.; VENDITTI, R.A.; HABIBI, Y.; ROJAS, O.J.; PAWLAK, J.J. **The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: Mechanical processing and physical properties.** Bioresources Technol. v.101, n.15, p.5961–5968, 2010.

SPENCE, K.; VENDITTI, R.; ROJAS, O. HABIBI, Y.; PAWLAK, J. **A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods.** Cellulose, v. 18, p.1097–1111, 2011.

TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Standard Methods,** Atlanta: TAPPI 2002.

TELEMAN, A.; HARJUNPÄÄ, V.; TENKANEN, M.; BUCHERT, J.; HAUSALO, T.; DRAKENBERG, T.; VUORINEN, T. **Characterisation of 4-deoxy-β-L-threo-hex-4-enopyranosyluronic acid attached to xylan in pine kraft pulp and pulping liquor by 1H and 13C NMR spectroscopy.** Carbohydrate research, v.272, n.1, p.55-71, 1995.

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.

WINUPRASITH, T.; SUPHANTHARIKA, M. **Microfibrillated cellulose from mangosteen (Garcinia mangostana L.) rind: Preparation, characterization, and evaluation as an emulsion stabilizer.** Food Hydrocolloids, v.32, p.383-394, 2013.

YAROVA, S.; JONES, D.; JAOUEN, F.; CAVALIERE, S. **Strategies to Hierarchical Porosity in Carbon Nanofiber Webs for Electrochemical Applications.** Surfaces, v.2, n.1, p.159-176, 2019.

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E. **Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential.** Carbohydrate Polymers, v. 79, 2010.

## APÊNDICE A

Adição de LCNF-E (%)	Número de revoluções	Consumo de energia (Wh)	°SR	IT (N.m/g)	IA (kPa.m <sup>2</sup> /g)	RCT (kN/m)	CMT (N)	RPA (s/100 cm <sup>3</sup> )
0	0	0	12,0	21,00	1,51	0,69	43,97	0,53
0	2000	31	13,0	43,24	2,72	1,10	126,42	0,62
0	6000	90	15,5	50,89	3,95	1,68	128,85	2,01
0	8000	116	20,5	66,37	4,25	1,80	142,66	15,54
1	0	0	13,0	25,63	1,78	0,77	44,91	0,51
1	2000	31	14,0	50,18	3,67	1,28	142,48	0,65
1	6000	91	19,0	69,82	4,76	1,76	194,97	5,91
1	8000	117	27,0	71,98	5,13	1,94	192,40	45,52
3	0	0	14,0	27,72	2,11	0,92	63,67	0,52
3	2000	31	15,5	57,92	4,01	1,62	156,92	1,12
3	6000	91	25,5	74,58	5,46	2,08	223,22	29,09
3	8000	121	37,0	80,67	5,68	1,72	193,50	132,53
5	0	0	16,0	33,07	2,71	0,92	71,47	0,54
5	2000	30	17,0	73,15	5,12	1,78	199,98	8,08
5	6000	89	32,0	84,61	6,00	1,92	188,96	146,14
5	8000	118	48,5	87,46	6,25	1,55	177,36	358,85

Tabela 1A – Resultados dos testes físicos dos papéis kraftliner produzidos com adição de 0, 1, 3 e 5% de LCNF-E

°SR = grau Schopper Riegler; IT = índice de tração; IA = índice de arrebentamento; RCT = resistência ao esmagamento do anel; CMT = resistência à compressão das ondas; RPA = resistência a passagem de ar.

Adição de LCNF-P (%)	Número de revoluções	Consumo de energia (Wh)	°SR	IT (N.m/g)	IA (kPa.m <sup>2</sup> /g)	RCT (kN/m)	CMT (N)	RPA (s/100 cm <sup>3</sup> )
0	0	0	12,0	21,00	1,51	0,69	43,97	0,53
0	2000	31	13,0	43,24	2,72	1,10	126,42	0,62
0	6000	90	15,5	50,89	3,95	1,68	128,85	2,01
0	8000	116	20,5	66,37	4,25	1,80	142,66	15,54
1	0	0	13,0	24,96	1,80	0,82	45,18	0,51
1	2000	31	13,5	60,32	4,32	1,56	121,70	1,49
1	6000	89	17,0	76,93	5,50	1,82	137,95	7,08
1	8000	122	22,0	79,99	5,57	1,44	128,04	38,99
3	0	0	14,0	29,72	2,13	0,86	53,90	0,52
3	2000	31	14,5	61,52	4,31	1,52	138,80	2,12
3	6000	92	22,0	77,73	5,47	1,82	158,78	17,78
3	8000	119	28,0	80,58	5,64	1,66	136,40	72,69
5	0	0	15,0	30,46	2,46	0,93	63,13	0,53
5	2000	32	17,0	68,92	5,27	1,60	160,02	5,05
5	6000	91	27,0	81,91	5,86	2,09	178,60	35,97
5	8000	118	36,0	83,26	5,91	1,94	109,71	146,96

Tabela 2A – Resultados dos testes físicos dos papéis kraftliner produzidos com adição de 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P

°SR = grau Schopper Riegler; IT = índice de tração; IA = índice de arrebentamento; RCT = resistência ao esmagamento do anel; CMT = resistência à compressão das ondas; RPA = resistência a passagem de ar.

LCNF (%)	Equações ajustadas	R <sup>2</sup>
0	$y = 0,0009x^2 - 0,0436x + 12,559$	0,9724
1	$y = 0,0015x^2 - 0,0589x + 13,382$	0,9858
3	$y = 0,0018x^2 - 0,0409x + 14,497$	0,9980
5	$y = 0,0029x^2 - 0,0666x + 16,052$	0,9986

Tabela 3A – Equações de regressão ajustadas para os °SR em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-E

LCNF (%)	Equações ajustadas	R <sup>2</sup>
Comum*	$y = 0,0008x^2 - 0,0269x + 12,722$	0,9649
3	$y = 0,0011x^2 - 0,0207x + 14,014$	1,0
5	$y = 0,0016x^2 - 0,0189x + 15,469$	0,9978

Tabela 4A – Equações de regressão ajustadas para os °SR em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P\*Curva comum: Referente as dosagens de 0 e 1%

LCNF (%)	Equações ajustadas	R <sup>2</sup>
0	$y = -0,0013x^2 + 0,4897x + 23,695$	0,9156
1	$y = -0,0041x^2 + 0,8683x + 26,149$	0,9976
3	$y = -0,0043x^2 + 0,9300x + 29,537$	0,9793
5	$y = -0,0071x^2 + 1,2476x + 36,063$	0,9504

Tabela 5A – Equações de regressão ajustadas para os índices de tração em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-E

LCNF (%)	Equações ajustadas	R <sup>2</sup>
0	$y = -0,0013x^2 + 0,4897x + 23,695$	0,9156
Comum*	$y = -0,0056x^2 + 1,0831x + 29,109$	0,9771
5	$y = -0,0069x^2 + 1,2264x + 32,488$	0,9715

Tabela 6A – Equações de regressão ajustadas para os índices de tração em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P

\*Curva comum: Referente as dosagens de 1 e 3%

LCNF (%)	Equações ajustadas	R <sup>2</sup>
0	$y = -0,0002x^2 + 0,0419x + 1,534$	0,9989
1	$y = -0,0003x^2 + 0,0602x + 1,8795$	0,9827
3	$y = -0,0003x^2 + 0,0646x + 2,1712$	0,9955
5	$y = -0,0004x^2 + 0,0756x + 2,8786$	0,9616

Tabela 7A – Equações de regressão ajustadas para os índices de arrebentamento em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-E

LCNF (%)	Equações ajustadas	R <sup>2</sup>
0	$y = -0,0002x^2 + 0,0419x + 1,534$	0,9989
Comum*	$y = -0,0004x^2 + 0,0768x + 2,0831$	0,9793
5	$y = -0,0005x^2 + 0,0874x + 2,6386$	0,9519

Tabela 8A – Equações de regressão ajustadas para os índices de arrebentamento em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P

\*Curva comum: Referente as dosagens de 1% e 3%

LCNF (%)	Equações ajustadas	R <sup>2</sup>
Comum*	$y = -0,00005x^2 + 0,0158x + 0,7365$	0,9812
Comum**	$y = -0,0002x^2 + 0,0307x + 0,9321$	0,9559

Tabela 9A – Equações de regressão ajustadas para o RCT em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-E

\*Curva comum: Referente as dosagens de 0 e 1%

\*Curva comum: Referente as dosagens de 3 e 5%

LCNF (%)	Equações ajustadas	R <sup>2</sup>
0	$y = -0,00005x^2 + 0,0153x + 0,6828$	0,9998
Comum*	$y = -0,0002x^2 + 0,0273x + 0,8698$	0,9197

Tabela 10A – Equações de regressão ajustadas para o RCT em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P

\*Curva comum: Referente as dosagens de 1, 3 e 5%

LCNF (%)	Equações ajustadas	R <sup>2</sup>
0	$y = -0,0139x^2 + 2,313x + 51,796$	0,8741
1	$y = -0,0190x^2 + 3,4269x + 48,05$	0,9918
3	$y = -0,0221x^2 + 3,7543x + 63,036$	0,9997
5	$y = -0,0269x^2 + 3,8626x + 83,663$	0,8528

Tabela 11A – Equações de regressão ajustadas para o CMT em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-E

LCNF (%)	Equações ajustadas	R <sup>2</sup>
Comum*	$y = -0,0164x^2 + 2,5926x + 53,094$	0,9058
5	$y = -0,0314x^2 + 4,1098x + 62,323$	0,9990

Tabela 12A – Equações de regressão ajustadas para o CMT em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P\*Curva comum: Referente as dosagens de 0, 1 e 3%

LCNF (%)	Equações ajustadas	R <sup>2</sup>
0	$y = 0,0027x^2 - 0,2055x + 1,7943$	0,8754
1	$y = 0,0031x^2 - 0,2066x + 1,6698$	0,9438
3	$y = 0,0187x^2 - 1,2966x + 8,0367$	0,9491
5	$y = 0,0397x^2 - 1,7953x + 9,0332$	0,9910

Tabela 13A – Equações de regressão ajustadas para a resistência a passagem de ar em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-E

LCNF (%)	Equações ajustadas	R <sup>2</sup>
0	$y = 0,0027x^2 - 0,2055x + 1,7943$	0,8754
1	$y = 0,0053x^2 - 0,3750x + 2,9531$	0,9400
3	$y = 0,00103x^2 - 0,700x + 4,9311$	0,9343
5	$y = 0,0226x^2 - 1,3584x + 9,1498$	0,9329

Tabela 14A – Equações de regressão ajustadas para a resistência a passagem de ar em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P

## APÊNDICE B

Adição de LCNF-E (%)	Número de revoluções	Consumo de energia (Wh)	°SR	IR (mN.m <sup>2</sup> /g)	IT (N.m/g)	IA (kPa.m <sup>2</sup> /g)	MOE (MN.m/kg)	RPA (s/100 cm <sup>3</sup> )
0	0	0	12,0	18,13	31,94	2,78	3,13	0,52
0	2000	30	14,0	18,12	48,94	4,37	4,72	0,55
0	4000	60	17,0	16,26	64,01	5,71	5,29	1,15
0	6000	85	21,0	13,22	70,41	6,05	5,19	7,74
1	0	0	14,0	18,44	38,46	3,42	3,76	0,55
1	2000	30	14,0	18,06	66,46	5,35	5,24	1,50
1	4000	58	19,0	15,21	70,51	5,80	5,69	3,88
1	6000	86	25,5	13,05	74,10	6,55	5,60	15,34
3	0	0	15,0	18,79	39,27	3,86	3,39	0,50
3	2000	30	17,5	17,06	69,55	5,74	5,30	2,80
3	4000	57	24,5	16,50	76,53	6,36	5,60	7,59
3	6000	86	38,0	12,05	73,87	6,34	5,82	34,67
5	0	0	16,0	20,14	41,88	3,66	3,66	0,52
5	2000	30	21,5	17,96	70,87	5,86	5,29	4,62
5	4000	59	35,0	15,84	81,33	6,69	6,34	19,65
5	6000	86	52,0	12,44	78,59	6,52	6,10	168,57

Tabela 1B – Resultados dos testes físicos dos papéis sackraft produzidos com adição de 0, 1, 3 e 5% de LCNF-E °SR = grau Schopper Riegler; IR = índice de rasco; IT = índice de tração; IA = índice de arrebatamento; MOE = módulo de elasticidade específico; RPA = resistência a passagem de ar.

Adição de LCNF-P (%)	Número de revoluções	Consumo de energia (Wh)	°SR	IR (mN.m <sup>2</sup> /g)	IT (N.m/g)	IA (kPa.m <sup>2</sup> /g)	MOE (MN.m/kg)	RPA (s/100 cm <sup>3</sup> )
0	0	0	12,0	18,13	31,94	2,78	3,13	0,52
0	2000	30	14,0	18,12	48,94	4,37	4,72	0,55
0	4000	60	17,0	16,26	64,01	5,71	5,29	1,15
0	6000	85	21,0	13,22	70,41	6,05	5,19	7,74
1	0	0	14,0	17,96	39,32	3,47	3,37	0,59
1	2000	29	14,0	17,54	62,64	5,42	5,27	1,76
1	4000	59	19,0	16,36	67,23	5,89	5,42	2,35
1	6000	88	28,0	12,82	71,81	6,38	5,79	13,42
3	0	0	14,0	18,30	40,23	3,76	3,58	0,50
3	2000	31	17,5	17,46	66,51	5,46	5,17	2,91
3	4000	60	24,5	15,89	74,65	6,31	5,82	7,96
3	6000	89	39,0	12,30	80,78	6,35	6,00	28,17
5	0	0	15,0	19,45	43,10	3,91	4,03	0,71
5	2000	30	21,0	18,12	67,81	5,95	5,44	4,21
5	4000	60	31,5	15,07	72,75	6,43	6,15	14,25
5	6000	88	47,0	12,33	78,59	6,60	5,95	83,33

Tabela 2B – Resultados dos testes físicos dos papéis sackraft produzidos com adição de 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P

°SR = grau Schopper Riegler; IR = índice de rasco; IT = índice de tração; IA = índice de arrebatamento; MOE = módulo de elasticidade específico; RPA = resistência a passagem de ar

LCNF (%)	Equações ajustadas	R <sup>2</sup>
0	$y = 0,0008x^2 + 0,0347x + 12,312$	0,9978
1	$y = 0,0021x^2 - 0,0365x + 13,567$	0,9917
3	$y = 0,0033x^2 - 0,0151x + 14,804$	0,9998
5	$y = 0,004x^2 + 0,0814x + 15,87$	0,9995

Tabela 3B – Equações de regressão ajustadas para os °SR em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-E

LCNF (%)	Equações ajustadas	R <sup>2</sup>
0	$y = 0,0008x^2 + 0,0347x + 12,312$	0,9978
1	$y = 0,0027x^2 - 0,0738x + 13,78$	0,9999
3	$y = 0,0034x^2 - 0,0257x + 14,438$	0,9978
5	$y = 0,003x^2 + 0,0959x + 15,359$	0,9996

Tabela 4B – Equações de regressão ajustadas para os °SR em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P

LCNF (%)	Equações ajustadas	R <sup>2</sup>
0	$y = -0,0026x^2 + 0,6793x + 31,685$	0,9982
1	$y = -0,0072x^2 + 1,0105x + 39,463$	0,9708
Comum*	$y = -0,0095x^2 + 1,2274x + 40,902$	0,9838

Tabela 5B – Equações de regressão ajustadas para os índices de tração em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-E

\*Curva comum: Referente as dosagens de 3 e 5%

LCNF (%)	Equações ajustadas	R <sup>2</sup>
0	$y = -0,0026x^2 + 0,6793x + 31,685$	0,9982
1	$y = -0,0055x^2 + 0,8288x + 40,306$	0,9699
Comum*	$y = -0,0054x^2 + 0,8881x + 42,509$	0,9759

Tabela 6B – Equações de regressão ajustadas para os índices de tração em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P

\*Curva comum: Referente as dosagens de 3 e 5%

LCNF (%)	Equações ajustadas	R <sup>2</sup>
0	$y = -0,0003x^2 + 0,067x + 2,7517$	0,9963
1	$y = -0,0003x^2 + 0,064x + 3,4939$	0,9743
Comum*	$y = -0,0006x^2 + 0,0845x + 3,7772$	0,9901

Tabela 7B – Equações de regressão ajustadas para os índices de arrebatamento em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-E

\*Curva comum: Referente as dosagens de 3 e 5%

LCNF (%)	Equações ajustadas	R <sup>2</sup>
0	$y = -0,0003x^2 + 0,067x + 2,7517$	0,9963
Comum*	$y = -0,0005x^2 + 0,0713x + 3,7598$	0,9590

Tabela 8B – Equações de regressão ajustadas para os índices de arrebatamento em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P

\*Curva comum: Referente as dosagens de 1, 3 e 5%

LCNF (%)	Equações ajustadas	R <sup>2</sup>
0	$y = -0,0005x^2 + 0,0664x + 3,1425$	0,9988
1	$y = -0,0005x^2 + 0,0608x + 3,7783$	0,9968
3	$y = -0,0005x^2 + 0,0696x + 3,4557$	0,9759
5	$y = -0,0005x^2 + 0,0757x + 3,6213$	0,9922

Tabela 9B – Equações de regressão ajustadas para o módulo de elasticidade específico em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-E

LCNF (%)	Equações ajustadas	R <sup>2</sup>
0	$y = -0,0005x^2 + 0,0664x + 3,1425$	0,9988
Comum*	$y = -0,0004x^2 + 0,0627x + 3,5355$	0,9611
5	$y = -0,0005x^2 + 0,0624x + 4,0166$	0,9990

Tabela 10B – Equações de regressão ajustadas para o módulo de elasticidade específico em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P

\*Curva comum: Referente as dosagens de 1 e 3%

LCNF (%)	Equações ajustadas	R <sup>2</sup>
Comum*	$y = -0,0008x^2 + 0,0047x + 18,427$	0,9562
5	$y = -0,0004x^2 - 0,0483x + 20,068$	0,9964

Tabela 11B – Equações de regressão ajustadas para os índices de rasgo em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-E

\*Curva comum: Referente as dosagens de 0, 1 e 3%

LCNF (%)	Equações ajustadas	R <sup>2</sup>
Comum*	$y = -0,0009x^2 + 0,0205x + 18,079$	0,9879
5	$y = -0,0005x^2 - 0,0421x + 19,54$	0,9948

Tabela 12B – Equações de regressão ajustadas para os índices de rasgo em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P

\*Curva comum: Referente as dosagens de 0, 1 e 3%

LCNF (%)	Equações ajustadas	R <sup>2</sup>
0	$y = 0,0021x^2 - 0,1056x + 0,8327$	0,9378
1	$y = 0,0033x^2 - 0,1174x + 0,9197$	0,9778
3	$y = 0,0075x^2 - 0,2701x + 1,3585$	0,9771
5	$y = 0,1552x^2 - 2,0961x + 6,893$	0,9521

Tabela 13B – Equações de regressão ajustadas para a resistência a passagem de ar em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-E

LCNF (%)	Equações ajustadas	R <sup>2</sup>
0	$y = 0,0021x^2 - 0,1056x + 0,8327$	0,9378
1	$y = 0,0029x^2 - 0,1222x + 1,1679$	0,9401
3	$y = 0,0052x^2 - 0,1627x + 1,0928$	0,9827
5	$y = 0,0525x^2 - 0,8448x + 3,5048$	0,9632

Tabela 14B – Equações de regressão ajustadas para a resistência a passagem de ar em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P

# SOBRE OS AUTORES

**IARA FONTES DEMUNER** - É Engenheira Florestal formada em 2014 e Mestre em Ciência Florestal, em 2017, pela Universidade Federal de Viçosa (UFV). Atuando na área de Celulose e Papel desde 2012, possui experiência nos processos de produção e branqueamento de polpa celulósica e em tecnologia de papéis. No mestrado, desenvolveu pesquisas com foco da produção de nanoceluloses branqueada e não branqueada e de papéis de embalagens nanoestruturados (sackraft e kraftliner). Atualmente no doutorado, desenvolve sua tese na área de biorrefinaria da lignina kraft para produção de lignosulfonatos. Também exerce o cargo de Professora Substituta do Departamento de Engenharia Florestal da UFV desde 2018, atuando em projetos de pesquisa vinculados à biorrefinaria e tecnologia de celulose e papel.

**JORGE LUIZ COLODETTE** - Formou-se em Engenharia Florestal em 1978 pela Universidade Federal de Viçosa, onde também concluiu o mestrado em Ciência Florestal em 1981. Em 1986, concluiu o doutorado no College Environmental Science and Engineering da Universidade de Nova York, USA. Trabalhou como pesquisador visitante do grupo de branqueamento de pastas mecânicas da Abitibi-Price Inc. em Mississauga, Canadá, em 1987. Realizou treinamento, a nível pós-doutorado, na Universidade Estadual da Carolina do Norte no período de 1992 a 1993. Atuou como professor titular da Universidade Federal de Viçosa, trabalhando em ensino e pesquisa nas áreas de química da madeira e de branqueamento de celulose. Publicou mais de cem trabalhos técnico-científicos em revistas e anais de congressos nacionais e internacionais e registrou cerca de dez patentes no INPI, no USA Patent Office e no European Bureau of Patents. Jorge Luiz Colodette recebeu o título honorário de “Tappi Fellow” da Technical Association of the Pulp and Paper Industry Norte Americana.

**FERNANDO JOSÉ BORGES GOMES** - É Engenheiro Florestal em 2009, Mestre em Tecnologia de Celulose e Papel em 2010, Doutor em Produtos Florestais em 2013 sendo os títulos obtidos junto à Universidade Federal de Viçosa (UFV). Entre 2014 a 2016 também realizou o estágio pós-doutoral em Plataformas de Biorrefinaria associada à indústria de Celulose e Papel, também pela UFV. Atualmente, atua como docente junto ao Departamento de Produtos Florestais da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) desde agosto de 2016, onde atua na graduação e pós-graduação. É professor colaborador junto à UFV nos cursos de Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel e Pós-graduação Lato Sensu em Tecnologia de Celulose e Papel. Atua como representante acadêmico junto ao Conselho Executivo da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel (ABTCP).

**RUBENS CHAVES DE OLIVEIRA** - É Engenheiro Florestal pela Universidade Federal de Viçosa-UFV em 1976, Mestre em Tecnologia de Celulose e Papel-Ciências Florestais da UFV em 1979. Ph.D. em Engenharia e Ciências de Celulose e Papéis pelo College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, NY, USA em 1993. Com 44 anos de experiência em ensino, pesquisa e extensão é atualmente Professor e Pesquisador Titular Colaborador voluntario do Setor de Celulose e Papel do Departamento de Engenharia Florestal da UFV. Apresenta grande experiência na elaboração, execução e coordenação de projetos de pesquisa, financiados por órgãos do governo e em parcerias universidade-empresas. Assessor e Consultor Técnico Científico da SIF-Sociedade de Investigações Florestais às empresas florestais e de seus subprodutos. Consultor Ad. Hoc. de associações e comissões técnicas. Autor de vários artigos científicos, palestras e apresentações em congressos nacionais e internacionais. Currículo Vitae: <http://lattes.cnpq.br/8866892043245395>. Outras informações [http://www.eucalyptus.com.br/news/04\\_news49\\_Rubens\\_Doris.pdf](http://www.eucalyptus.com.br/news/04_news49_Rubens_Doris.pdf).

*Produção e Caracterização de  
Nanofibrilas de Celulose para  
Manufatura de Papéis de  
Embalagem Nanoestruturados*

[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br) 

[contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br) 

[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora) 

[www.facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br) 

*Produção e Caracterização de  
Nanofibrilas de Celulose para  
Manufatura de Papéis de  
Embalagem Nanoestruturados*

[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br) 

[contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br) 

[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora) 

[www.facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br) 