

IARA FONTES DEMUNER

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNOCELULOSE
NANOFIBRILADA (LCNF) E CELULOSE NANOFIBRILADA (CNF) E
APLICAÇÃO DE LCNF NA MANUFATURA DE PAPÉIS DE EMBALAGEM
NANOESTRUTURADOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2017

Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa

T

D389p
2017 Demuner, Iara Fontes, 1992-
PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
LIGNOCELULOSE NANOFIBRILADA (LCNF) E
CELULOSE NANOFIBRILADA (CNF) E APLICAÇÃO DE
LCNF NA MANUFATURA DE PAPÉIS DE EMBALAGEM
NANOESTRUTURADOS / Iara Fontes Demuner. – Viçosa,
MG, 2017.

xii, 84f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Jorge Luiz Colodette.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Nanotecnologia. 2. Lignocelulose nanofibrilada.
3. Celulose nanofibrilada. 4. Papéis de embalagens.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia
Florestal. Mestrado em Ciência Florestal. II. Título.

CDD 22. ed. 634.983

IARA FONTES DEMUNER

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNOCELULOSE
NANOFIBRILADA (LCNF) E CELULOSE NANOFIBRILADA (CNF) E
APLICAÇÃO DE LCNF NA MANUFATURA DE PAPÉIS DE EMBALAGEM
NANOESTRUTURADOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 20 de fevereiro de 2017.

Graciela Inês Bolzón de Muniz

Fernando José Borges Gomes
(Coorientador)

Jorge Luiz Colodette
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder força, saúde e proteção.

Ao professor Jorge Luiz Colodette pela orientação, confiança e pela grande oportunidade de crescimento profissional e acadêmico durante o período de graduação e pós-graduação.

Ao professor Fernando Gomes pela co-orientação, amizade e por toda ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Rubens Oliveira pela co-orientação e ensinamentos.

À professora Graciela Muniz pelo carinho, atenção e disponibilidade de ajuda.

Aos meus pais, Antônio e Rita, que estiverem ao meu lado em todos os momentos, me dando incentivo, apoio e amor.

As minhas irmãs, Flávia e Lillian, por todo carinho, ternura e amor.

Aos meus sobrinhos, Heitor e Maria, pelos sorrisos e momentos únicos de alegria.

Ao Ricardo por toda paciência, ajuda e companheirismo.

Aos alunos, estagiários e funcionários do Laboratório de Celulose e Papel (DEF/UFV) pelos ensinamentos e convivência durante o período de graduação e pós-graduação.

Ao Renato Damásio por toda colaboração e amizade.

Aos amigos do Laboratório de Microscopia de Força Atômica, do Laboratório de Embalagens e do Núcleo de Microscopia e Microanálise da Universidade Federal de Viçosa e do Laboratório de Polpa e Papel da Universidade Federal do Paraná, pelo apoio e pelos ensinamentos, o que possibilitou a execução desta dissertação.

Aos demais familiares e amigos da UFV e de Viçosa pelo carinho e incentivo.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	v
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	viii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	xi
INTRODUÇÃO GERAL	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	3
CAPÍTULO 1 - PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNOCELULOSE NANOFIBRILADA (LCNF) E CELULOSE NANOFIBRILADA (CNF).....	4
1. INTRODUÇÃO.....	6
2. MATERIAIS E MÉTODOS	8
2.1 Materiais.....	8
2.2 Métodos.....	8
2.2.1 Organograma da metodologia.....	8
2.2.2 Polpação kraft.....	9
2.2.3 Branqueamento das polpas celulósicas.....	10
2.2.4 Produção da LCNF e CNF.....	11
2.2.5 Caracterização da LCNF e CNF.....	12
2.2.5.1 Composição química.....	12
2.2.5.2 Difração de Raio-X.....	12
2.2.5.3 Análise termogravimétrica (TG/DTG).....	13
2.2.5.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	13
2.2.5.5 Potencial zeta	14
2.2.5.6 Índice de retenção de água (IRA).....	14
2.2.5.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	14
2.2.5.8 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	14
2.2.5.9 Microscopia de força atômica (MFA).....	15
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	15
3.1 Polpação kraft	15
3.2 Branqueamento das polpas celulósicas	16
3.3 Caracterização da LCNF e CNF.....	18
3.3.1 Composição química	18
3.3.1.1 Análise elementar	20
3.3.2 Índice de cristalinidade (Ic).....	21
3.3.3 Termogravimetria (TG/DTG).....	22
3.3.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	25
3.3.5 Potencial zeta.....	26

3.3.6 Índice de retenção de água (IRA).....	27
3.3.7 Caracterização morfológica: MEV, MET e MFA.....	28
4. CONCLUSÕES.....	31
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	33
CAPÍTULO 2 - EFEITO DA ADIÇÃO DE LIGNOCELULOSES NANOFIBRILADAS (LCNF) NAS PROPRIEDADES DE PAPÉIS KRAFTLINER E SACKRAFT NANOESTRUTURADOS	45
1. INTRODUÇÃO.....	47
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
2.1 Materiais.....	48
2.2 Métodos.....	48
2.2.1 Organograma da metodologia.....	48
2.2.2 Incorporação das LCNF na produção de papéis de embalagens.....	49
2.2.3 Testes físico-mecânicos.....	50
2.2.4 Análise estatística.....	50
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
3.1 Papéis kraftliner.....	51
3.1.1 Resistência à drenagem.....	51
3.1.2 Índice de tração.....	53
3.1.3 Índice de arrebentamento.....	54
3.1.4 Resistência à compressão.....	55
3.1.4.1 Resistência ao esmagamento do anel.....	55
3.1.4.2 Resistência à compressão do papelão ondulado.....	56
3.1.5 Resistência a passagem de ar.....	58
3.2 Papéis sackraft.....	59
3.2.1 Resistência à drenagem.....	59
3.2.2 Índice de tração.....	60
3.2.3 Índice de arrebentamento.....	62
3.2.4 Módulo de elasticidade específico.....	63
3.2.5 Índice de rasgo.....	64
3.2.6 Resistência a passagem de ar.....	65
4. CONCLUSÕES.....	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67
CONCLUSÃO GERAL.....	72
APÊNDICE A.....	73
APÊNDICE B.....	75
APÊNDICE C.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS

LCNF – Lignocelulose nanofibrilada

CNF – Celulose nanofibrilada

O – Deslignificação com oxigênio

D – Estágio do branqueamento de dioxidação

(EP) – Estágio do branqueamento de extração alcalina com peróxido de hidrogênio

P – Estágio do branqueamento com uso de peróxido de hidrogênio

HPAEC/PAD – Cromatografia de troca aniônica acoplada com detecção eletroquímica por amperometria pulsada

FAAS – Espectrometria de absorção atômica de chama

XRD – Difração de Raios-X

TG – Termogravimetria

DTG – Termogravimetria derivada

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

IRA – Índice de retenção de água

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MFA – Microscopia de Força Atômica

°SR – Grau Schopper Riegler

IT – Índice de tração

IA – Índice de arrebatamento

RCT – Resistência ao esmagamento do anel

CMT – Resistência à compressão das ondas

RPA – Resistência à passagem de ar

MOE – Módulo de elasticidade específico

IR – Índice de rasgo

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1 - PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNOCELULOSE NANOFIBRILADA (LCNF) E CELULOSE NANOFIBRILADA (CNF)

Figura 1 – Organograma da produção e caracterizações de CNF e LCNF realizadas no estudo .	8
Figura 2 - Fluxograma do plano experimental para produção de LCNF-P, CNF-P, LCNF-E e CNF-E.....	11
Figura 3 - Difractogramas de raio-X das amostras de LCNF e CNF de pinus e eucalipto	22
Figura 4 - Curvas de TG/DTG das amostras de LCNF e CNF de pinus e eucalipto CNF-E.....	23
Figura 5 - Espectros de FTIR das amostras de LCNF e CNF de pinus e eucalipto	25
Figura 6 - Imagens de MEV com aumento de 1.000x – 10 µm: A) LCNF-P; B) CNF-P; C) LCNF-E; D) CNF-E.....	29
Figura 7 - Imagens de MET com aumento de 50.000x – 200nm: A) LCNF-P; B) CNF-P; C) LCNF-E; D) CNF-E.....	30
Figura 8 - Imagens de MFA, micrografia de força atômica varredura no modo de contato intermitente. A) CNF-P, varredura de 0,7x0,7µm ² (detalhe de uma fibrila de celulose); B) CNF-P, imagem 3D da superfície da fibrila de celulose em A; C) CNF-E, varredura de 1x1µm ² (detalhe de uma fibrila de celulose); D) CNF-E, imagem 3D da superfície da fibrila de celulose em C.	31

CAPÍTULO 2 - EFEITO DA ADIÇÃO DE LIGNOCELULOSES NANOFIBRILADAS NAS PROPRIEDADES DE PAPÉIS KRAFTLINER E SACKRAFT NANOESTRUTURADOS

Figura 1 - Organograma da incorporação de LCNF-E e LCNF-P em papéis de embalagens nanoestruturados.....	49
Figura 2 - Resistência à drenagem (°SR) de polpas kraftliner aditivadas com 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P e LCNF-E, em função do consumo de energia de refino.....	52
Figura 3 - Índice de tração de polpas kraftliner aditivadas com 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P e LCNF-E, em função do consumo de energia de refino.....	53
Figura 4 - Índice de arrebentamento de polpas kraftliner aditivadas com 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P e LCNF-E, em função do consumo de energia de refino.....	54
Figura 5 - RTC de polpas kraftliner aditivadas com 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P e LCNF-E, em função do consumo de energia de refino	56
Figura 6 - CMT de polpas kraftliner aditivadas com 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P e LCNF-E, em função do consumo de energia de refino	57
Figura 7 - Resistência a passagem de polpas kraftliner aditivadas com 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P e LCNF-E, em função do consumo de energia de refino.	58
Figura 8 - Resistência à drenagem (°SR) de polpas sackkraft aditivadas com 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P e LCNF-E, em função do consumo de energia de refino	60

Figura 9 - Índice de tração de polpas sackraft aditivadas com 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P e LCNF-E, em função do consumo de energia de refino.....	61
Figura 10 - Índice de arrebentamento de polpas sackraft aditivadas com 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P e LCNF-E, em função do consumo de energia de refino	62
Figura 11 - Módulo de elasticidade específico (MOE) de polpas sackraft aditivadas com 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P e LCNF-E, em função do consumo de energia de refino	63
Figura 12 - Índice de rasgo de polpas sackraft aditivadas com 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P e LCNF-E, em função do consumo de energia de refino.....	64
Figura 13 - Resistência a passagem de ar de polpas sackraft aditivadas com 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P e LCNF-E, em função do consumo de energia de refino	65

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1 - PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNOCELULOSE NANOFIBRILADA (LCNF) E CELULOSE NANOFIBRILADA (CNF)

Tabela 1 - Condições gerais estabelecidas para a polpação kraft de pinus	9
Tabela 2 - Condições operacionais gerais para a polpação kraft de eucalipto	9
Tabela 3 - Procedimentos analíticos utilizados para análise das polpas e licores	10
Tabela 4 - Condições gerais de branqueamento da polpa celulósica de pinus	10
Tabela 5 - Condições gerais de branqueamento da polpa celulósica de eucalipto	10
Tabela 6 - Procedimentos analíticos utilizados para análise das polpas celulósicas.....	11
Tabela 7 - Parâmetros e condições utilizados para produção de nanofibrilas	11
Tabela 8 - Procedimentos analíticos utilizados na caracterização química	12
Tabela 9 - Resultados da polpação kraft das madeiras de pinus e eucalipto.....	15
Tabela 10 - Resultados da deslignificação com oxigênio das polpas celulósicas kraft de pinus e eucalipto	16
Tabela 11 - Resultados do branqueamento da polpa celulósica kraft de pinus e eucalipto até alvura de 90% ISO.....	17
Tabela 12 - Resultados das análises de teor de lignina, ácidos urônicos, ácidos hexenurônicos, cinzas e carboidratos das amostras de LCNF e CNF de pinus e eucalipto	18
Tabela 13 - Número kappa corrigido das polpas celulósicas marrom de pinus e eucalipto	19
Tabela 14 - Resultados das análises de teor de cinzas, insolúveis em HNO ₃ e metais das amostras de LCNF e CNF de pinus e eucalipto	20
Tabela 15 - Composição elementar das amostras das amostras de LCNF e CNF de pinus e eucalipto	21
Tabela 16 - Picos de temperaturas marcantes durante a degradação térmica das amostras de LCNF e CNF de pinus e eucalipto	23
Tabela 17 - Intervalos de temperatura para perda de massa das amostras de LCNF e CNF de pinus e eucalipto.....	25
Tabela 18 - Atribuição das bandas FTIR das amostras de LCNF e CNF de pinus e eucalipto ..	26
Tabela 19 - IRA das polpas celulósicas e nanofibrilas de pinus e eucalipto.....	27

CAPÍTULO 2 - EFEITO DA ADIÇÃO DE LIGNOCELULOSES NANOFIBRILADAS NAS PROPRIEDADES DE PAPÉIS KRAFTLINER E SACKRAFT NANOESTRUTURADOS

Tabela 1 - Testes físico-mecânicos realizados para os papéis kraftliner.	50
Tabela 2 - Testes físico-mecânicos realizados para os papéis sackraft.....	50

RESUMO

DEMUNER, Iara Fontes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2017. **Produção e caracterização de lignocelulose nanofibrilada (LCNF) e celulose nanofibrilada (CNF) e aplicação de LCNF.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Coorientadores: Fernando José Borges Gomes e Rubens Chaves de Oliveira.

A crescente busca pela sustentabilidade incentiva as pesquisas e o setor industrial a investir em recursos renováveis, com o intuito de garantir a preservação ambiental e proporcionar melhor qualidade dos materiais desenvolvidos. As celuloses nanofibriladas ganham destaque por apresentarem propriedades diferenciadas, como alta resistência e rigidez, baixo peso e elevada área superficial e reatividade, podendo ser aplicado em diversas indústrias. A maioria das pesquisas com nanofibrilas de celulose têm sido realizadas com materiais provenientes de fibras celulósicas livres de lignina, as celuloses nanofibriladas (CNF). Entretanto, as fibras não branqueadas contendo lignina residual também podem ser utilizadas com esse mesmo propósito, obtendo as lignoceluloses nanofibriladas (LCNF). Como as pesquisas utilizando as lignoceluloses nanofibriladas ainda são recentes, esse estudo teve como objetivo detalhar sua ultraestrutura, sendo comparadas com as celuloses nanofibriladas produzidas a partir da mesma matéria prima. Além disso, buscou avaliar o potencial dessas LCNF como aditivo na produção de papéis de embalagens nanoestruturados. Nesse contexto, esse estudo foi dividido em dois capítulos: no Capítulo 1 é apresentado a produção de lignocelulose nanofibrilada (LCNF) e celulose nanofibrilada (CNF) oriundas de espécies madeireiras bem estabelecidas no Brasil: *Eucalyptus spp.* e *Pinus spp.*, bem como a caracterização completa da estrutura química, física e morfológica desses nanomateriais utilizando dispositivos de alta tecnologia; no Capítulo 2 é avaliado o efeito da adição de lignoceluloses nanofibriladas, produzidas a partir de polpas celulósicas não branqueadas de *Eucalyptus spp.* e *Pinus spp.*, nas propriedades de papéis kraftliner e sackkraft nanoestruturadas. Para produção das nanofibrilas de celulose foi utilizado o processo mecânico de desfibrilação por meio do moinho *Super Masscolloider Masuko Sangyo* e a caracterização completa da estrutura química, física e morfológica foi realizada utilizando dispositivos de alta tecnologia como análise elementar, HPAEC/PAD, FAAS, XRD, FTIR, análise termogravimétrica, potencial zeta, IRA e microscopias eletrônicas e de força atômica (Capítulo 1). Constatou-se que o processo mecânico de desfibrilação se mostrou eficiente na produção de nanofibrilas de celulose obtidas a partir de polpas celulósicas de pinus e eucalipto, sendo que, as lignoceluloses nanofibriladas tiveram características comparativas com as

celuloses nanofibriladas (CNF) tradicionais. As nanofibrilas estudadas tiveram composição química distinta, elevado índice de cristalinidade e boa estabilidade térmica, sendo que as LCNF tiveram um menor índice de retenção de água, o que reflete em drenabilidade melhorada. A incorporação de LCNF de pinus e eucalipto na produção de papéis de embalagens nanoestruturados (Capítulo 2) foi investigada, determinando-se as propriedades físico-mecânicas dos papéis produzidos. Dosagens de 0, 1, 3 e 5% de LCNF de eucalipto e pinus foram adicionadas em duas polpas celulósicas kraft de pinus, após a operação de refino, que foi realizado em moinho PFI nos níveis de 2000-8000 revoluções: kappa 100 para produção dos papéis kraftliner e kappa 55 para produção dos papéis sackkraft. Concluiu-se a aplicação de LCNF na produção dos papéis resultaram em significativa redução do consumo de energia no refino e mostraram efeitos muito positivos nas propriedades mecânicas dos papéis nanoestruturados produzidos, evidenciando que ambas LCNF (pinus e eucalipto) são alternativas de grande potencial na indústria de embalagens de papel.

ABSTRACT

DEMUNER, Iara Fontes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2017. **Production and characterization of lignocellulose nanofibrils (LCNF) and cellulose nanofibrils (CNF) and LCNF application.** Adviser: Jorge Luiz Colodette. Co-Advisers: Fernando José Borges Gomes and Rubens Chaves de Oliveira.

The growing quest for sustainability encourages researches and the industrial sector to invest in renewable resources, with the intention of ensure environmental preservation and provide better quality of the materials developed. Celluloses nanofibrils have gained prominence because they have difference properties, such as high strength and stiffness, low weight and high surface area and reactivity, and can be applied in several industries. Most studies with cellulose nanofibrils (CNF) use lignin-free fibers obtained from bleached pulps; however, unbleached fibers containing residual lignin may also be used for this same purpose, getting the lignocelluloses nanofibrils (LCNF). As the research using lignocelluloses nanofibrils is still recent, this study aimed to detail its ultrastructure, being compared with celluloses nanofibrils produced from the same raw material. Besides that, it sought to evaluate the potential of these LCNF as additive in nanostructured packaging papers production. In this context, this study was divided in two chapters: Chapter 1 presents the production of lignocellulose nanofibrils (LCNF) and cellulose nanofibrils (CNF) from well-established timber species in Brazil: *Eucalyptus spp.* and *Pinus spp.*, as well as the complete characterization of the chemical, physical and morphological structure of these nanomaterials using high technology devices. In Chapter 2 is evaluated the effect of lignocelluloses nanofibrils addition, produced from unbleached cellulose pulps, on the properties of kraftliner and sackraft nanostructured papers. For the cellulose nanofibrils production was used the mechanical defibrillation process by means of the *Super Masscolloider Masuko Sangyo* mill and the complete chemical, physical and morphological structure characterization was performed using high-tech devices as elemental analysis, HPAEC/PAD, AAS, XRD, FTIR, thermogravimetric analysis, zeta potential, IRA and electronic microscopy and atomic force (Chapter 1). It was concluded that the mechanical defibrillation process was efficient in the production of cellulose nanofibrils, obtained from pine and eucalypt cellulose pulps, and the lignocelluloses nanofibrils (LCNF) had comparative characteristics with traditional celluloses nanofibrils (CNF). The nanofibrils (LCNF and CNF) had different chemical composition, high crystallinity index and good thermal stability; and the lignocellulose nanofibrils had lower water retention index, which

reflects in improved drainage. LCNF-E and LCNF-P incorporation in the nanostructured packaging paper production (Chapter 2) was investigated, determining the physical-mechanical properties of papers produced. 0, 1, 3 and 5% of LCNF-E and LCNF-P were added in two kraft pulps after refining at 2000-8000 rpm PFI mill: kappa 100 for kraftliner papers and kappa 55 for sackraft papers. It was concluded that LCNF application in papers production resulted in a significant reduction of the energy consumption in the refining process and showed very positive effects on mechanical properties of nanostructured papers produced, evidencing that LCNF-E and LCNF-P are great potential alternatives in the paper packaging industry.

INTRODUÇÃO GERAL

A crescente busca pela sustentabilidade incentiva as pesquisas e o setor industrial a investir em recursos renováveis, com o intuito de garantir a preservação ambiental e proporcionar melhor qualidade dos materiais desenvolvidos. A celulose, principal componente da parede celular das fibras vegetais, é um polímero natural atrativo pela sua abundância e biodegradabilidade, sendo a sua utilização destaque na área de polímeros pela vasta aplicabilidade, como por exemplo, em nanocompósitos.

As nanofibrilas de celulose podem ser preparadas a partir das fibras de madeiras ou não-madeiras por tratamentos mecânicos, sendo materiais em escala nanométrica com propriedades únicas, como alta resistência e rigidez, baixo peso e elevada relação de aspecto (SIRO & PLACKETT, 2010; MOON et al., 2011).

A maioria das pesquisas com nanofibrilas de celulose têm sido realizadas com materiais provenientes de polpas celulósicas livres de lignina, as celuloses nanofibriladas (CNF). Entretanto, as fibras não branqueadas contendo lignina residual também podem ser utilizadas com esse mesmo propósito, obtendo as lignoceluloses nanofibriladas (LCNF).

Além das vantagens proporcionadas pelas nanofibrilas de celulose, a produção da LCNF tem como benefícios o alto rendimento, baixo custo de produção e baixo impacto ambiental, por não passar pela etapa de branqueamento (ROJO et al., 2015), além de drenabilidade melhorada pela presença da lignina (OGATA, 2013; SPENCE et al., 2010).

Devido principalmente as propriedades mecânicas excepcionais, as LCNF e CNF têm sido consideradas viáveis em muitas aplicações no campo da ciência material. Com seu tamanho reduzido e abundância, têm sido utilizados em compósitos, filmes, membranas e materiais de embalagens (ABRAHAM et al, 2011). Assim, a incorporação de um aditivo em escala nanométrica pode produzir nanocompósitos com propriedades melhoradas e diferentes aplicações industriais e tecnológicas (WHITESIDES, 2005; MACHADO et al, 2014; MANDAL & CHAKRABARTY, 2014).

Uma aplicação potencial para essas nanoceluloses é na indústria de papel, pois o papel preparado com adição de nanofibrilas pode apresentar melhoras nas propriedades físico-mecânicas (JONOBI 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, com a obtenção de nanofibrilas a partir de polpas celulósicas tradicionais (VIANA, 2013).

Como as pesquisas utilizando lignoceluloses nanofibriladas ainda são recentes, esse estudo teve como objetivo detalhar sua ultraestrutura, sendo comparadas com as celuloses nanofibriladas produzidas a partir da mesma matéria prima. Além disso, buscou avaliar o potencial dessas LCNF como aditivo na produção de papéis de embalagens nanoestruturados.

Nesse contexto, esse estudo foi dividido em dois capítulos: no Capítulo 1 é apresentado a produção de lignocelulose nanofibrilada (LCNF) e celulose nanofibrilada (CNF) oriundas de espécies madeireiras bem estabelecidas no Brasil: *Eucalyptus spp.* e *Pinus spp.*, bem como a caracterização completa da estrutura química, física e morfológica desses nanomateriais utilizando dispositivos de alta tecnologia; no Capítulo 2 é avaliado o efeito da adição de lignoceluloses nanofibriladas, produzidas a partir de polpas celulósicas não branqueadas de *Eucalyptus spp.* e *Pinus spp.*, nas propriedades de papéis de embalagens kraftliner e sackraft nanoestruturadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAM, E.; DEEPA, B.; POTHAN, L.A.; JACOB, M.; THOMAS, S.; CVELBAR, U.; ANANDJIWALA, R. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: a novel approach. **Carbohydr Polym**, v.86, n.4, p.1468–1475, 2011.

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.

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.

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.

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.

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

SPENCE, K.L.; R.A. VENDITTI; Y. HABIBI; O.J. ROJAS; J.J. PAWLAK. 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.

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.

WHITESIDES, G. M. Nanoscience, nanotechnology, and chemistry, **Small**, v.1, p.172-179, 2005.

CAPÍTULO 1

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

RESUMO

O estudo e aplicação de matérias primas biodegradáveis e renováveis, como as fibras celulósicas, têm ganhado destaque pela busca crescente por tecnologias e produtos que proporcionem menor impacto ambiental. Na nanotecnologia, a obtenção e utilização de nanofibrilas de celulose na produção de compósitos tem ganhado destaque, por elas apresentarem propriedades únicas, como alta resistência e rigidez, baixo peso e elevada área superficial e reatividade. A maioria dos estudos com nanofibrilas de celulose (CNF) têm sido realizados com material proveniente de polpas celulósicas livres de lignina, notadamente polpa kraft branqueada. 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), apresentando como benefícios o alto rendimento, baixo custo de produção, baixo impacto ambiental e drenabilidade melhorada. O conhecimento das propriedades destas nano partículas, incluindo suas estruturas físicas, químicas e morfológicas é de grande relevância para o entendimento de suas diversas aplicações, o que justifica um estudo desta natureza. O objetivo desse estudo foi produzir LCNF e CNF a partir das madeiras de pinus e eucalipto e conhecer as propriedades dessas amostras. Foi realizada a caracterização completa da estrutura química, física e morfológica utilizando dispositivos de alta tecnologia como análise elementar, HPAEC/PAD, FAAS, XRD, FTIR, análise termogravimétrica, potencial zeta, IRA e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) e de força atômica (MFA). As fibras celulósicas não branqueadas se mostraram uma alternativa viável para produção de lignocelulose nanofibrilada (LCNF), tendo propriedades comparativas com as da CNF tradicional, que utilizam fibras livre de lignina para sua obtenção. Foram obtidas LCNF-P e LCNF-E com teores de 4,0% e 1,8% de lignina residual, respectivamente. As nanofibrilas estudadas apresentaram elevado índice de cristalinidade e se mostraram termicamente estáveis, sendo que as LCNF apresentaram uma maior temperatura máxima de degradação. O FTIR mostrou espectros característicos de materiais derivados de polímeros celulósicos para LCNF e CNF. As micrografias eletrônicas e de força atômica mostraram que as nanofibrilas apresentam formato alongado com diâmetro médio na escala nanométrica, variando de 18,6 a 38,9nm. O potencial zeta foi alto para as amostras de CNF-P (-31,8mV) e CNF-E (-45,0mV) evidenciando suspensões estáveis. Devido ao caráter hidrofóbico da lignina, as LCNF apresentaram um menor índice de retenção de água, o que facilita o processo de secagem dessas nanofibrilas.

Palavras-chave: nanofibrilas, pinus, eucalipto, LCNF, CNF

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF LIGNOCELLULOSE NANOFIBRILS (LCNF) AND CELLULOSE NANOFIBRILS (CNF)

ABSTRACT

The study and application of biodegradable and renewable raw materials, such as cellulosic fibers, have been highlighted by the growing search for technologies and products that provide less environmental impact. In nanotechnology, the getting and use of cellulose nanofibrils in the composites production has gained featured, by their unique properties, such as high strength and stiffness, low weight and high surface area and reactivity. Most studies with cellulose nanofibrils (CNF) use lignin-free fibers obtained from bleached pulps; however, unbleached fibers containing residual lignin may also be used for this same purpose. In this case, the nanofibrils produced are called lignocellulose nanofibrils (LCNF), presenting as benefits the high yield, low production cost, low environmental impact and improved drainage. The knowledge of nanoparticles properties, including their physical, chemical and morphological structures, it is of great relevance for the understanding of their various applications, which justifies a study of this nature. The aim of this study was to produce LCNF and CNF from pine and eucalypt woods and to know samples properties. Were performed the complete characterization of the chemical, physical and morphological structure using high-tech devices such as elemental analysis, HPAEC/PAD, AAS, XRD, FTIR, thermogravimetric analysis, zeta potential, IRA and electronic microscopy and atomic force. Unbleached cellulosic fibers proved to be a viable alternative for the lignocellulose nanofibrils (LCNF) production, that has comparable properties to CNF traditional, which use lignin-free fibers to obtain them. LCNF-P and LCNF-E were obtained with 4.0% and 1.8% of residual lignin, respectively. The nanofibrils showed a high crystallinity index and were thermally stable, being that the LCNF showed a higher maximum temperature of degradation. The FTIR spectra showed the material characteristics of cellulosic polymers derivatives for LCNF and CNF. After obtaining the images, using electron microscopy and atomic force microscopy was possible to define the elongated shape of the nanofibrils, with a mean diameter in the nanometer scale, varying from 18.6 to 38.9 nm. The zeta potential was high for the samples of CNF-P (-31.8mV) and CNF-E (-45.0mV) showing stable suspensions. Due to the hydrophobic character of the lignin, the LCNF showed a lower water retention value, which facilitates the drying process of these nanofibrils.

Keywords: nanofibrils, pine, eucalyptus, LCNF, CNF

1. INTRODUÇÃO

O estudo e aplicação de matérias primas biodegradáveis e renováveis têm ganhado destaque pela busca crescente por tecnologias e produtos que proporcionem menor impacto ambiental. Dentre esses materiais naturais, a celulose destaca-se como uma matéria prima biodegradável e renovável, além de apresentar excelentes propriedades físico-mecânicas e baixo custo (LIU et al., 2009; DEEPA et al., 2011; VIANA, 2013).

A celulose é o principal componente da parede celular das fibras vegetais, a qual possui uma estrutura organizada e parcialmente cristalina, sendo esse um polímero linear, consistindo única e exclusivamente de unidades β -D-anidroglicopiranosose unidas por ligações éter do tipo (1-4) (FILSON & DAWSON-ANDOH, 2009; COLODETTE et al., 2015). As fibras de celulose são estabilizadas lateralmente por ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxilas (NISHIYAMA, 2009) e são ligadas paralelamente umas às outras por hemiceluloses e lignina (LI et al., 2009).

Nas últimas décadas, intensificaram os estudos na produção e aplicação de partículas de celulose na escala nanométrica, que são amplamente definidos como nanoceluloses. O uso de nanoestruturas a partir de matérias-primas sustentáveis, como as fibras lignocelulósicas em substituição a fibras sintéticas, tem como vantagem o baixo impacto ambiental, além dos produtos apresentarem excelentes propriedades mecânicas (EICHHORN et al., 2010).

Na nanotecnologia, a obtenção e utilização de nanofibrilas de celulose na produção de compósitos tem ganhado destaque, por elas apresentarem propriedades únicas, como alta resistência e rigidez, baixo peso e elevada relação de aspecto (SIRO & PLACKETT, 2010; MOON et al., 2011). Além disso, as nanoceluloses apresentam outras características vantajosas devido à presença dos grupos hidroxílicos, como a biocompatibilidade e a alta reatividade (ZIMMERMANN et al., 2010).

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 fibras de madeira, como por exemplo, o pinus e o eucalipto, que são as principais madeiras utilizadas como matéria prima nas indústrias de celulose e papel no Brasil.

A parede celular das células da madeira é composta por camadas formadas por agregados de microfibrilas combinados com hemiceluloses e lignina (SJÖSTRÖM, 1993; LI et al., 2009) e a obtenção e a separação de nanofibrilas de celulose necessitam de algum

tipo de tratamento químico e/ou mecânico (ZIMMERMANN et al., 2004; IWAMOTO et al., 2007; FUJISAWA et al., 2011; HAAFIZ et al., 2014).

Em trabalhos recentes, pesquisadores têm conseguido o isolamento de nanofibrilas de celulose (CNF) a partir de polpa celulósica por meio de processo mecânico de moagem ou desfibrilação, permitindo a obtenção de nanofibrilas com largura entre 5 e 60 nm e alguns micrômetros de comprimento (IFUKU et al., 2009; ABE & YANO, 2010; PANTHAPULAKKAL & SAIN, 2012; WANG & ZHANG, 2013).

A maioria dos estudos com nanofibrilas de celulose (CNF) têm sido realizados com material proveniente de fibras celulósicas livres de lignina, notadamente polpa kraft branqueada. 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 pelas resistências características das paredes celulares lignocelulósicas, sendo caracterizada pela presença de grupos hidroxílicos fenólicos, possuindo alto peso molecular, estrutura amorfa e baixa solubilidade em solventes comuns. É formada a partir da polimerização por desidrogenação enzimática de três precursores primários: o álcool *p*-coumarílico, álcool coniferílico e o álcool sinapílico, os quais originam as ligninas designadas por 4-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S), respectivamente (COLODETTE et al., 2015).

A produção de polpa celulósica consiste na remoção da lamela média rica em lignina que mantém as fibras fortemente unidas umas às outras, promovendo a individualização das mesmas. Como nesse processo não ocorre total deslignificação, pela presença de lignina na parede celular, normalmente é executado o branqueamento da polpa celulósica (GOMIDE & GOMES, 2015).

Apesar da deslignificação das fibras celulósicas reduzir a energia consumida durante o processo de moagem e obtenção das nanofibrilas (ABE et al., 2007; IWAMOTO et al., 2008; MORÁN et al., 2008; DAMASIO, 2015), a produção de LCNF tem como benefícios o alto rendimento, baixo custo de produção, baixo impacto ambiental e drenabilidade melhorada (ROJO et al., 2015).

Além disso, a lignina pode proporcionar ajuste na polaridade e na hidrofobicidade da celulose nanofibrilada, devido seu caráter hidrofóbico (OGATA, 2013). Como é difícil obter uma dispersão uniforme de nanofibrilas, devido a uma forte tendência de formar estruturas maiores por meio de agregação e a aglomeração (LIU et al., 2010), a lignina pode agir resultando em suspensões coloidais estáveis.

Nesse contexto, esse capítulo propõe a produção de nanofibrilas de celulose oriundas de espécies madeireiras bem estabelecidas no Brasil: *Eucalyptus spp.* e *Pinus spp.*, bem como a sua caracterização. Também propõe a produção e caracterização de lignocelulose nanofibrilada, produzida a partir de fibras não branqueadas dessas madeiras, a qual representa uma matéria-prima alternativa para a produção de nanofibrilas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Neste capítulo foram utilizadas polpas celulósicas de pinus (kappa 30) e eucalipto (kappa 18) produzidas pelo processo kraft, a partir de madeiras fornecidas por uma indústria brasileira do setor de Celulose e Papel.

2.2 Métodos

2.2.1 Organograma da metodologia

O organograma a seguir compreende a produção das nanofibrilas a partir de polpas celulósicas marrons e branqueadas de pinus e eucalipto, além das suas caracterizações químicas, físicas e morfológicas (Figura 1). As metodologias e as técnicas utilizadas estão descritas nos itens a seguir, e foram aplicadas para LCNF e CNF.

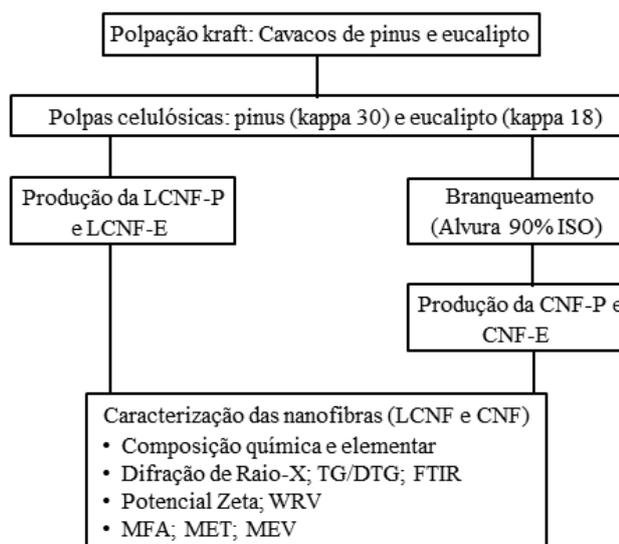


Figura 1 - Organograma da produção e caracterizações de CNF e LCNF realizadas no estudo

2.2.2 Polpação 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 esta temperatura. Durante a fase de cozimento, a temperatura foi de 161°C, com 25 minutos de subida e 185 minutos à temperatura. Na Tabela 1 estão apresentadas as condições gerais utilizadas no cozimento da madeira de pinus.

Tabela 1 – Condições gerais estabelecidas para a polpação kraft de pinus

Parâmetros	Condições
Relação licor/madeira	4/1
Álcali efetivo, %NaOH	21%
Sulfidez	32%
Fator H	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. Na Tabela 2 estão apresentadas as condições gerais utilizadas para o cozimento da madeira de eucalipto.

Tabela 2 – Condições operacionais gerais para a polpação kraft de eucalipto

Parâmetros	Condições
Relação licor/madeira	4/1
Álcali efetivo, %NaOH	15,5%
Sulfidez	30%
Fator H	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.

Foram realizadas as seguintes análises polpa: rendimento total, rendimento depurado e teor de rejeitos. No licor negro foram determinados os valores de pH e álcali

efetivo residual. As análises das polpas celulósicas e licores de pinus e eucalipto foram efetuadas seguindo os procedimentos analíticos descritos na Tabela 3. Todas as análises foram efetuadas em duplicata.

Tabela 3 – Procedimentos analíticos utilizados para análise das polpas e licores

Parâmetros	Metodologia
pH do licor negro	TAPPI T211 om-93
Álcali efetivo residual do licor negro	SCAN N2 :88
Rendimento da polpação	Gravimetria – Norma interna LCP
Rejeitos da polpação	Gravimetria – Norma interna LCP

2.2.3 Branqueamento das polpas celulósicas

As polpas celulósicas de pinus e eucalipto foram branqueadas de acordo com as condições descritas nas Tabelas 4 e 5, respectivamente. Para a polpa de pinus foi adotado a sequência de branqueamento: OD(EP)DP e para polpa de eucalipto: OD(EP)D.

Tabela 4 – Condições gerais de branqueamento da polpa celulósica de pinus

Branqueamento	O	D	(EP)	D	P
Consistência (%)	11	11	11	11	11
Temperatura (°C)	95	70	85	85	90
Tempo (min)	90	30	60	120	60
Pressão, kPa	700	-	-	-	-
Carga NaOH (kg/tas)	25,0	-	-	-	-
Carga O ₂ (kg/tas)	25,0	-	-	-	-
Carga H ₂ O ₂ (kg/tas)	-	-	5,0	-	3,0
Carga ClO ₂ (kg/tas)	-	-	-	*	-
Fator Kappa	-	0,26	-	-	-
pH final	12,0	3,0	11,0	4,0	10,5

* Carga variável para otimização da alvura até 90% ISO.

Tabela 5 – Condições gerais de branqueamento da polpa celulósica de eucalipto

Branqueamento	O	D	(EP)	D
Consistência (%)	11	11	11	11
Temperatura (°C)	95	90	85	85
Tempo (min)	60	120	60	120
Pressão, kPa	700	-	-	-
Carga NaOH (kg/tsa)	20,0	-	-	-
Carga O ₂ (kg/tsa)	20,0	-	-	-
Carga H ₂ O ₂ (kg/tsa)	-	-	5,0	-
Carga ClO ₂ (kg/tsa)	-	-	-	*
Fator Kappa	-	0,26	-	-
pH final	12,0	3,0	11,0	5,5

* Carga variável para otimização da alvura até 90% ISO.

As análises das polpas celulósicas de pinus e eucalipto foram efetuadas seguindo os procedimentos analíticos descritos na Tabela 6. Todas as análises foram efetuadas em duplicata.

Tabela 6 – Procedimentos analíticos utilizados para análise das polpas celulósicas

Parâmetros	Metodologia
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)
Ácidos hexenurônicos	TAPPI T 282 pm-07

2.2.4 Produção da LCNF e CNF

A produção das nanofibrilas foi realizada no Laboratório de Polpa e Papel da Universidade Federal do Paraná sendo executado como descrito no fluxograma a seguir (Figura 2). O processo mecânico de desfibrilação foi realizado por meio do moinho *Super Masscolloider Masuko Sangyo* (MKCA6-3; Masuko Sangyo Co., Ltd.).

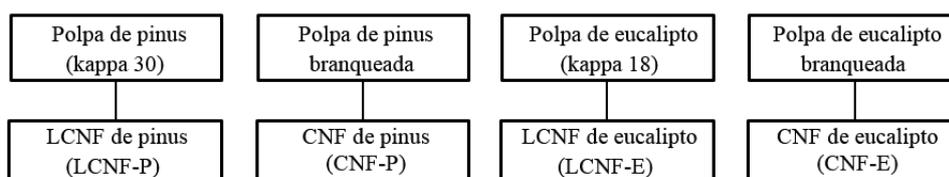


Figura 2 - Fluxograma do plano experimental para produção de LCNF-P, CNF-P, LCNF-E e CNF-E

As polpas celulósicas foram ajustadas em uma consistência de 2% de massa seca em água destilada e foram passadas no moinho seguindo os parâmetros e condições descritas na Tabela 7. Esses parâmetros foram determinados com base em estudos realizados por Abe et al. (2007), Abe & Yano (2010), Potulski (2012) e Viana (2013) utilizando o mesmo moinho. Após esse processo, as fibras celulósicas adquiriram um aspecto de gel, e foram simplesmente designadas de suspensão de nanofibrilas.

Tabela 7 – Parâmetros e condições utilizados para produção de nanofibrilas

Parâmetros	Condições
Consistência	2%
Rotação	1500 rpm
Número de passagens pelo moinho	6 passes
Distância entre os discos	0,1 mm

2.2.5 Caracterização da LCNF e CNF

2.2.5.1 Composição química

A caracterização química foi realizada no Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa (UFV). As seguintes análises químicas foram realizadas em duplicata: teor de carboidratos (glicanas, xilanas, galactanas, mananas e arabinanas), lignina, ácidos urônicos, ácidos hexenurônicos, cinzas, insolúveis em HNO₃ (sílica e silicatos) e metais (Mg, K, Ca, Mn, Fe e Cu).

Para a realização da análise elementar das nanofibrilas (CNF e LCNF), 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*.

Os demais procedimentos analíticos utilizados estão relacionados na Tabela 8.

Tabela 8 – Procedimentos analíticos utilizados na caracterização química

Parâmetros	Procedimentos
Teor de carboidratos*	SCAN-CM 71:09
Lignina solúvel	GOLDSHIMID, 1971.
Lignina insolúvel	GOMIDE & DEMUNER, 1986
Ácidos urônicos	SCOOT, 1979
Teor de cinzas	TAPPI 211 om-93
Metais**	TAPPI T 266 om-94

* Glicanas, xilanas, galactanas, mananas e arabinanas.

** Magnésio, potássio, sódio, cálcio, manganês, ferro e cobre.

2.2.5.2 Difração de Raio-X

A fim de avaliar o índice de cristalinidade da celulose (I_c), as amostras de LCNF e CNF de pinus e eucalipto foram caracterizadas por difração de raio-X, seguindo procedimentos descritos na literatura (BROWNING, 1967; FENGEL & WEGENER, 1989). Foram utilizadas amostras de LCNF e CNF liofilizadas em um liofilizador de bancada, no Departamento de Zootecnia da Universidade Federal de Viçosa.

A técnica de difração de raio-X utiliza o espalhamento coerente da radiação X através de estruturas organizadas (cristais), o que permite realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura e sua fração cristalina (CANEVAROLO, 2004; JACOMASSI, 2010). As análises foram realizadas no Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, à temperatura ambiente em difratômetro *X-ray*

Diffraction System, modelo X' Pert PRO (PANalytical), utilizando filtro de Ni e radiação Co- $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 1,78890 \text{ \AA}$), variação angular de 5 a 40° (2θ), velocidade de 3°/min, tensão de 40kV e corrente de 30 mA.

Para o cálculo do I_c utilizou-se o *software* Origin 8.0 e a equação 1 descrita por Segal et al. (1959).

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

Sendo I_{002} = a intensidade máxima de difração, em $2\theta \approx 22-23^\circ$, atribuída às regiões cristalinas da amostra e; I_{Am} = a intensidade mínima, em $2\theta \approx 18-19^\circ$, atribuída às regiões não cristalinas, quando se usa um difratômetro com tubo de cobre (radiação Cu- $\text{K}\alpha$, $\gamma = 1,524 \text{ \AA}$). No presente trabalho utilizou um difratômetro com tubo de cobalto (radiação Co- $\text{K}\alpha$, $\gamma = 1,79026 \text{ \AA}$), deslocando os picos I_{002} de $2\theta \approx 22-23^\circ$ para $2\theta \approx 25,5-26,5^\circ$ e o pico I_{Am} de $2\theta \approx 18-19^\circ$ para $2\theta \approx 21-22^\circ$ (AZEVEDO, 2011).

2.2.5.3 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Para análise termogravimétrica das LCNF e CNF foi utilizado aproximadamente 3mg de amostra, que foram previamente liofilizadas. As análises foram realizadas sob atmosfera de gás nitrogênio, a uma vazão constante de 50 mL.min⁻¹, 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⁻¹, 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.

A partir das curvas TG foram determinadas as temperaturas de *onset* (inicial) e *endset* (final), e também foram realizados os cálculos de perda de massa nos seguintes intervalos de temperatura: 100-200 °C, 200-300 °C, 300-400 °C, 400-500°C e 500-600 °C.

2.2.5.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para obtenção dos espectros no infravermelho foi utilizado um espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), modelo *VARIAN 600* equipado com *GladiATR* (Attenuated Total Reflectance (ATR)) do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Os espectros obtidos foram classificados em uma

faixa de infravermelho médio de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹.

2.2.5.5 Potencial zeta

O potencial zeta das CNF de pinus e eucalipto foram determinados 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.

2.2.5.6 Índice de retenção de água (IRA)

Os índices de retenção de água foram obtidos de acordo com a norma TAPPI um-256, sendo esse um teste que fornece uma indicação da capacidade das fibras de absorver a água e inchar. As condições padrão da TAPPI utilizadas para a medição do IRA incluem uma força centrífuga relativa (RCF) de 900 G, tempo de duração da centrífuga 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_u é o peso da amostra após a centrifugação e o P_s é o peso seco absoluto da amostra.

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

2.2.5.7 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 de pinus e eucalipto foram observadas em um microscópio eletrônico modelo LEO 1430 VP (Zeiss, Alemanha), no Núcleo de Microscopia e Microanálise (NMM) da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

2.2.5.8 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A observação da estrutura das nanoceluloses foi realizada em microscópio eletrônico de transmissão modelo Zeiss EM 109 a 80 kV, no NMM-UFV. 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 de pinus e eucalipto. A solução de acetato de uranila 2%, utilizada como contraste, foi gotejada sobre o material para facilitar a observação das estruturas.

2.2.5.9 Microscopia de força atômica (MFA)

As medições em microscópio de força atômica das amostras de CNF e LCNF de pinus e eucalipto estudadas foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa (UFV). As topografias das amostras em solução foram estudadas usando microscopia de força atômica (AFM, NT-MDT, Rússia) e analisadas à temperatura ambiente (25°C). As imagens de AFM foram adquiridas em um modo contato intermitente em áreas aleatórias de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Polpação kraft

No processo kraft de polpação, os principais reagentes químicos no licor de cozimento são o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na₂S), sendo o seu objetivo romper as ligações na estrutura da lignina, de modo a reduzir o tamanho desse polímero para que os fragmentos possam ser dissolvidos e removidos no licor de cozimento, mantendo-se mínima a degradação dos carboidratos (GOMIDE et al., 2005; GOUVEA et al., 2009; GOMIDE & GOMES, 2015). Na Tabela 9 são apresentados os resultados obtidos na polpação kraft para as madeiras de pinus e eucalipto.

Tabela 9 – Resultados da polpação kraft das madeiras de pinus e eucalipto

Parâmetros	Pinus	Eucalipto
Número kappa	30,0	18,0
Álcali efetivo (base NaOH), %	21,0	15,5
Rendimento depurado, %	46,7	51,9
Teor de rejeitos, %	0	0,3
Rendimento total, %	46,7	52,2
pH do licor negro	13,3	12,8
Álcali efetivo residual, g/L	9,9	3,5

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 atualmente pelas empresas brasileiras produtoras de celulose kraft branqueada.

Os resultados observados para os cozimentos estão consistentes com os encontrados por Klock (2004) e Torres (2005) em estudos com madeira de pinus (kappa 30) e Gomide et al. (2005) e Gomide et al. (2010) em estudos com madeira de eucalipto (kappa 18).

3.2 Branqueamento das polpas celulósicas

Os resultados da deslignificação com oxigênio e do branqueamento das polpas celulósicas kraft de pinus (kappa 30) e eucalipto (kappa 18) estão apresentados nas Tabelas 10 e 11, respectivamente. Os consumos relatados foram otimizados para a alvura de 90% ISO e os resultados experimentais por estágio de branqueamento estão apresentados nas Tabelas 1A-2A do Apêndice A.

Tabela 10 – Resultados da deslignificação com oxigênio das polpas celulósicas kraft de pinus e eucalipto

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

*Eficiência do estágio O (%) = (Km-K) / Km * 100

**Seletividade (%) = [Km-K] / Km] / [Vm-V] / Vm]*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 & 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 & 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, uma vez que possui maior teor de lignina contendo fenóis

livres (SJÖSTRÖM & ALÉN, 2013), além de conter mais baixos teores de ácidos hexenurônicos (HexA). Os HexA são contabilizados no teste de número Kappa, sendo que cada 9,6 a 11,9 mmoles de HexA/kg de polpa representa uma unidade de número Kappa, dependendo do método empregado para medir o teor de HexA da polpa (VUORINEN et al., 1996; LI & GELLERSTEDT, 1997; TENKANEN et al., 1999). Os HexA não reagem com o O₂ (VUORINEN et al., 1996, PEDRAZZI et al., 2010; COLODETTE & 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.

Tabela 11 – Resultados do branqueamento da polpa celulósica kraft de pinus e eucalipto até alvura de 90% ISO

Parâmetros	Pinus	Eucalipto
Número Pós-O ₂ (K)	16,4	11,7
ClO ₂ , kg/tas - Estágio D ₀	16,2	11,6
ClO ₂ , kg/tas - Estágio D ₁ para 90%ISO	12,0	2,7
ClO ₂ , kg/tas – Total	28,2	14,3
H ₂ O ₂ , kg/tas	8,0	5,0
CAT, kg/tas [@]	90,9	48,1
Branqueabilidade ^{&}	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

*Por interpolação - curva com três doses de ClO₂ no estágio D₁ (10,0; 12,0; 14,0 kg ClO₂/tas).

**Por interpolação - curva com três doses de ClO₂ no estágio D₁ (2,0; 3,0 e 4,0 kg ClO₂/tas).

[@] CAT (kg/tas) = ClO₂ total (kg/tas)*2,63 + H₂O₂ total (kg/tas)*2,09

[&]Branqueabilidade = (K-Kb)/CAT

Os branqueamentos das polpas celulósicas de pinus e eucalipto foram efetuados pelas sequencias OD(EP)DP e OD(EP)D, respectivamente. 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 braqueabilidade da polpa. A maior dificuldade no branqueamento das polpas de coníferas em comparação com as folhosas é explicada pela maior quantidade de lignina residual e a natureza mais condensada da lignina presente na polpa de pinus (MAIA & COLODETTE, 2003).

As ligninas de angiospermas, como as dos *Eucalyptus spp.*, geralmente consistem de unidades de siringila (S) e guaiacila (G), enquanto nas gimnospermas, como as dos

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 (COLLINS et al., 1990; GUTIÉRREZ et al., 2006). 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).

3.3 Caracterização da LCNF e CNF

A partir das polpas celulósicas marrons e branqueadas de pinus e eucalipto, foram produzidas as amostras de lignocelulose nanofibrilada (LCNF-P e LCNF-E) e celulose nanofibrilada (CNF-P e CNF-E). Os resultados da caracterização química, física e morfológica dessas amostras estão detalhados a seguir.

3.3.1 Composição química

Os resultados da composição química das amostras de LCNF-P, CNF-P, LCNF-E e CNF-E estão representados na Tabela 12. 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 lhe deram origem.

Tabela 12 – Resultados das análises de teor de lignina, ácidos urônicos, ácidos hexenurônicos, cinzas e carboidratos das amostras de LCNF e CNF de pinus e eucalipto

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

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 13).

Tabela 13 – Número kappa corrigido das polpas celulósicas marrom de pinus e eucalipto

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

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

**Lignina residual = $Kc * 0,15$

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.

De acordo com Sjöholm et al. (2000), polpas celulósicas branqueadas de fibra longa apresentaram 84,9; 7,4; 6,6; 0,4 e 0,8% de glicanas, xilanas, mananas, galactanas e arabinanas, respectivamente. Em estudo realizado por Ferreira et al. (2006) em polpas celulósicas branqueadas de fibra curta, foi observado 82,2; 14,1; 0,4; 0,5 e 0% de glicanas, xilanas, mananas, galactanas e arabinanas, respectivamente. Os teores desses carboidratos foram semelhantes aos observados nesse estudo para as amostras de CNF-P e CNF-E.

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; SJOSTROM, 1993; KIRK & CULLEN, 1998; JORGENSEN et al., 2007). 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, 2002).

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).

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% e os insolúveis em HNO₃ (sílica) foram inferiores a 0,5% (Tabela 14).

Tabela 14 – Resultados das análises de teor de cinzas, insolúveis em HNO₃ e metais das amostras de LCNF e CNF de pinus e eucalipto

Constituintes	Amostras				
	LCNF-P	CNF-P	LCNF-E	CNF-E	
Cinzas (%)	0,61	0,60	0,81	0,73	
Insolúveis em HNO ₃ (Sílica) (%)	0,23	0,34	0,48	0,45	
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

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 & 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).

3.3.1.1 Análise elementar

As composições elementares com a predominância de oxigênio e carbono é explicado devido as amostras de LCNF e CNF serem compostas basicamente por substâncias orgânicas (celulose, hemiceluloses e lignina), espelhando as polpas celulósicas que lhes deram origem (Tabela 15).

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 (Na₂S) como reagente no processo.

Tabela 15 – Composição elementar das amostras das amostras de LCNF e CNF de pinus e eucalipto

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

3.3.2 Índice de cristalinidade (Ic)

Os espectros de raio-X das amostras de nanofibrilas estão representados na Figura 3. Os padrões de difração das LCNF e CNF tiveram os picos amorfos entre $21^\circ < 2\theta < 22^\circ$ (110) e os cristalinos entre $25,5^\circ < 2\theta < 26,5^\circ$ (002), o que confirma que apenas a celulose I está presente nessas amostras (LIU & HU, 2008). Os valores dos índices de cristalinidade (Ic) das amostras LCNF-P, CNF-P, 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 Ic de 79,5% para CNF de fibra longa e Ic de 85,3% para LCNF de fibra curta. Porém, há estudos que relatam valores de Ic 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 Ic 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 polpação e 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).

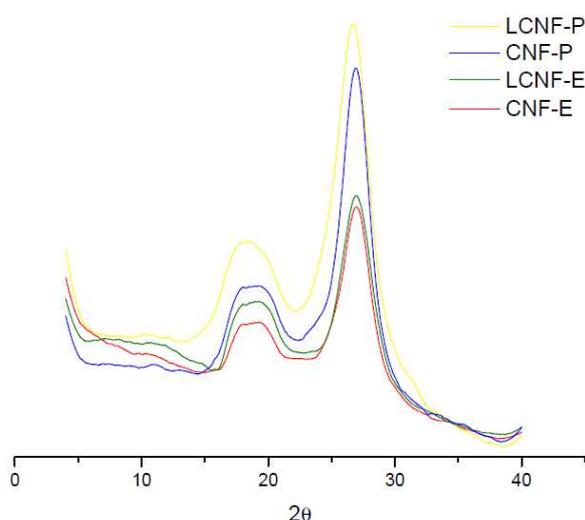


Figura 3 - Difratogramas de raio-X das amostras de LCNF e CNF de pinus e eucalipto

3.3.3 Termogravimetria (TG/DTG)

As curvas termogravimétricas TG/DTG das amostras LCNF-P, CNF-P, LCNF-E e CNF-E estão representadas na Figura 4. 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).

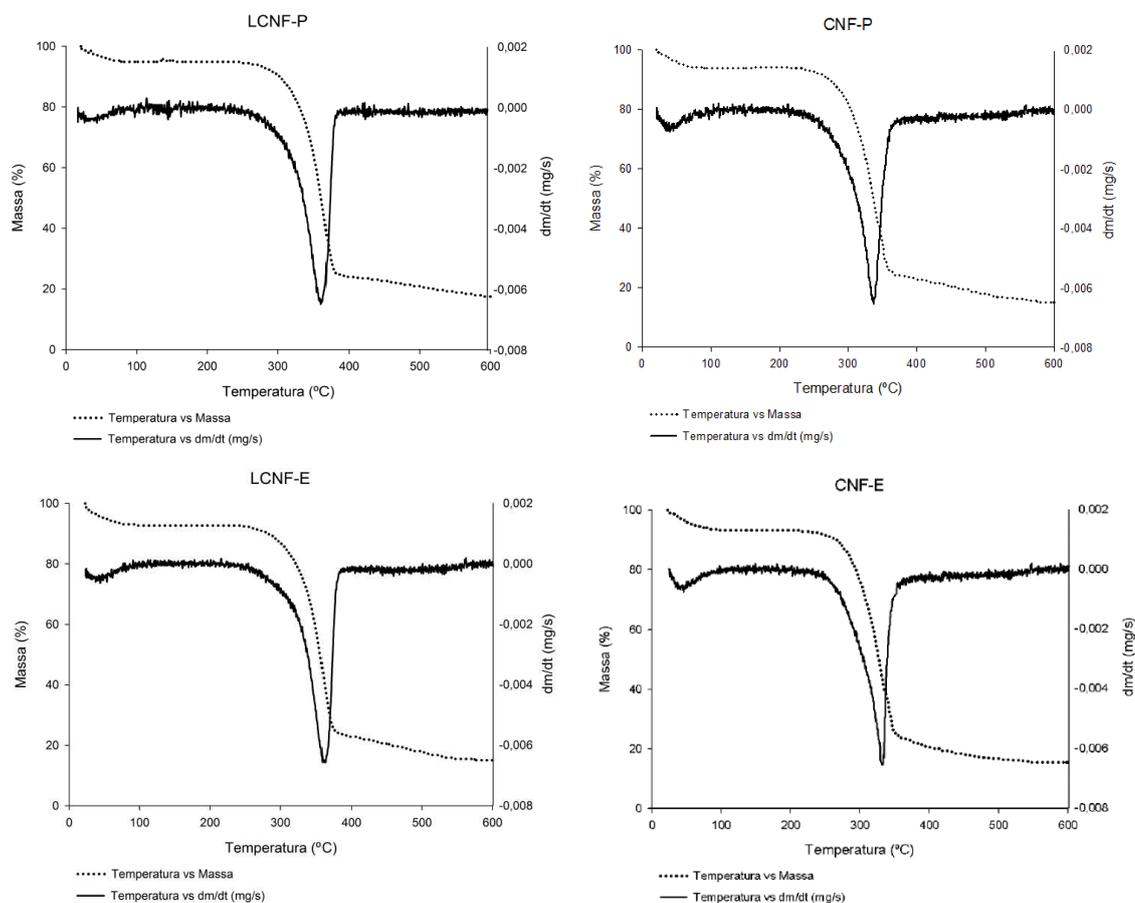


Figura 4 - Curvas de TG/DTG das amostras de LCNF e CNF de pinus e eucalipto

Os picos de temperaturas marcantes durante a degradação térmica das amostras estão representados na Tabela 16. 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 & SINGH, 2011; PENG et al., 2013).

Tabela 16 – Picos de temperaturas marcantes durante a degradação térmica das amostras de LCNF e CNF de pinus e eucalipto

Amostras	Intervalos de Degradação Térmica (°C)		
	Tonset	Tmax	Tendset
LCNF-P	325	365	380
CNF-P	283	336	358
LCNF-E	323	360	375
CNF-E	279	330	350

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 & 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 & MORAES, 2009).

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 17). 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 das LCNF e CNF 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 & WEGENER, 1989; SCHNIEWIND, 1985; FIGUEROA & 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)

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- β -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 & WEGENER, 1989; LI et al., 2001).

Na análise de TG/DTG não se detecta uma faixa específica de degradação da lignina, devido ao fato de esta ocorrer 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 α -O-4 da lignina (SOARES, 2011).

Tabela 17 – Intervalos de temperatura para perda de massa das amostras de LCNF e CNF de pinus e eucalipto

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

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 & WINTER, 2004; NETO et al., 2013).

3.3.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 5 mostra os espectros no infravermelho das amostras de LCNF-P, CNF-P, LCNF-E e CNF-E.

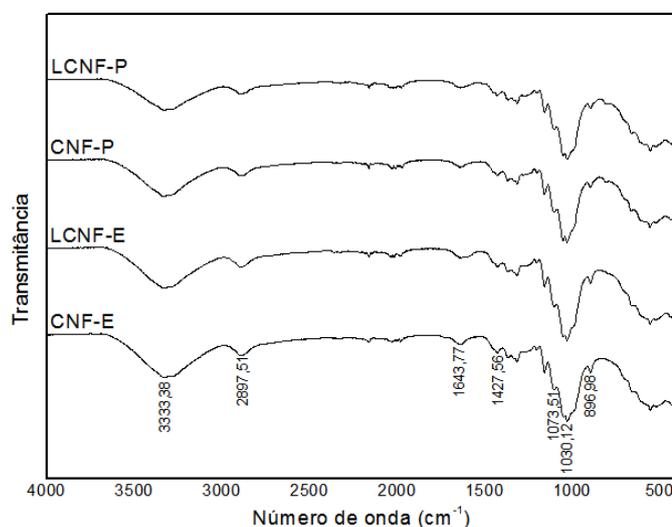


Figura 5 – Espectros de FTIR das amostras de LCNF e CNF de pinus e eucalipto

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. O resumo das bandas e eventos correspondentes está apresentado na Tabela 18.

Tabela 18 – Atribuição das bandas FTIR das amostras de LCNF e CNF de pinus e eucalipto

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições correspondentes	Referências
3550-3200	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
2950-2870	Estiramento de C-H de ligação CH e CH ₂ da celulose	REDDY et al., 2009; JIANG et al., 2013; JONOBI et al., 2011
1644	Deformação angular da ligação O-H da água absorvida	JONOBI et al., 2011
1428	Deformação da ligação simétrica dos grupos CH e CH ₂ da celulose	CHEN et al., 2011 GUIMARÃES JUNIOR et al., 2015.
1073	Estiramento das ligações CH-OH de álcoois secundários existentes nas moléculas de celulose e seus polissacarídeos	ALEMDAR & SAIN, 2008
1030	Estiramento das ligações CH ₂ -OH de álcoois primários existentes nas moléculas de celulose e seus polissacarídeos	ROMANZINI et al., 2012; ALEMDAR & SAIN, 2008
896	Ligações β-glicosídicas entre os monossacarídeos da celulose	JIANG et al., 2013

3.3.5 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 hexenurônicos (Tabela 12) que fazem parte da composição das nanoceluloses e são superiores para as nanofibrilas de eucalipto (WINUPRASITH & SUPHANTHARIKA, 2013), tendo influência direta na estabilidade da suspensão (SOUZA, 2014). Como os valores em módulo encontrados nesse estudo foram maiores que 25 mV, a suspensão foi considerada estável (MIRHOSSEINI et al., 2008).

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 (DUFRESNE et al., 1997; TONOLI et al., 2012) e também, o entrelaçamento das nanoceluloses causados por diferença nos tamanhos (SIQUEIRA et al., 2009).

3.3.6 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 Tabela 19.

Tabela 19 – IRA das polpas celulósicas e nanofibrilas de pinus e eucalipto

Amostras	IRA (%)	
	Polpas celulósicas	Nanofibrilas
Pinus – Não branqueado	165	968
Pinus – Branqueado	181	1335
Eucalipto – Não branqueado	177	1117
Eucalipto – Branqueado	205	1496

Os valores de IRA aumentam após a desfibrilação (HERRICK et al., 1983; TURBAK et al., 1983; NAKAGAITO & YANO, 2004; CHENG et al., 2007; CHENG et al., 2009; WANG & 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 teor/volume de água contidas na superfície das fibras celulósicas (MALONEY et al., 1999; FORSSTROM 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).

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 (Tabela 12) 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 & STENIUS, 1997; WINUPRASITH & SUPHANTHARIKA, 2013).

3.3.7 Caracterização morfológica: MEV, MET e MFA

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; HOEGGER et al., 2013; POTULSKI et al., 2016).

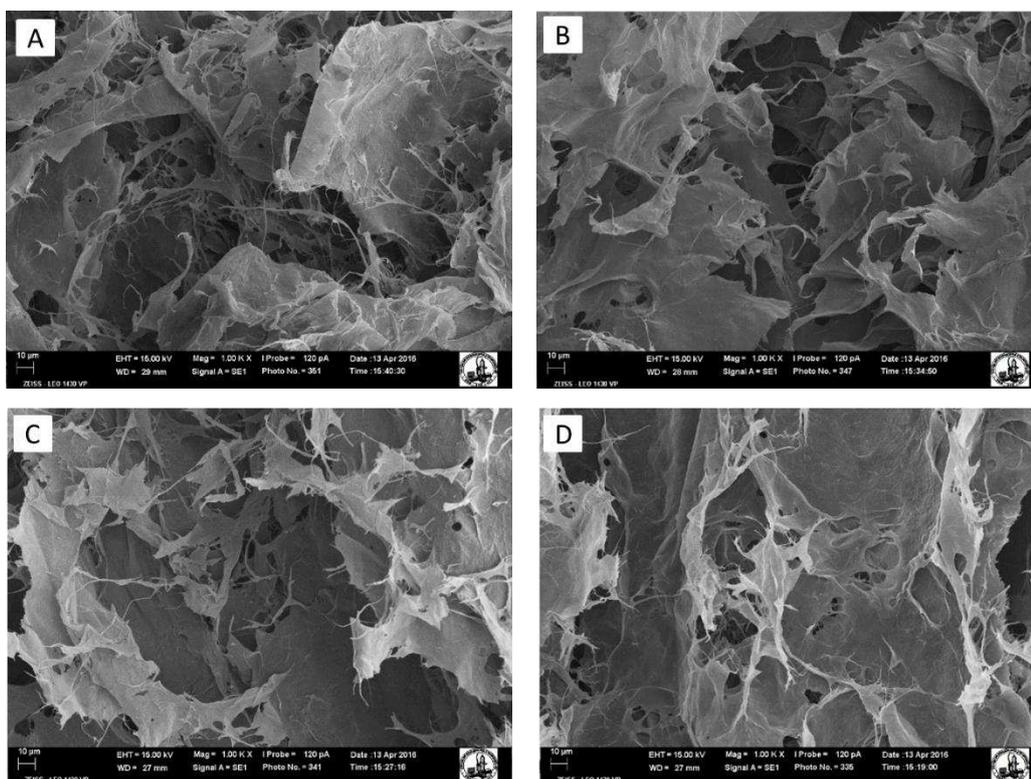


Figura 6 - Imagens de MEV com aumento de 1.000x – 10 μ m: A) LCNF-P; B) CNF-P; C) LCNF-E; D) CNF-E

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 nanorrede, 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).

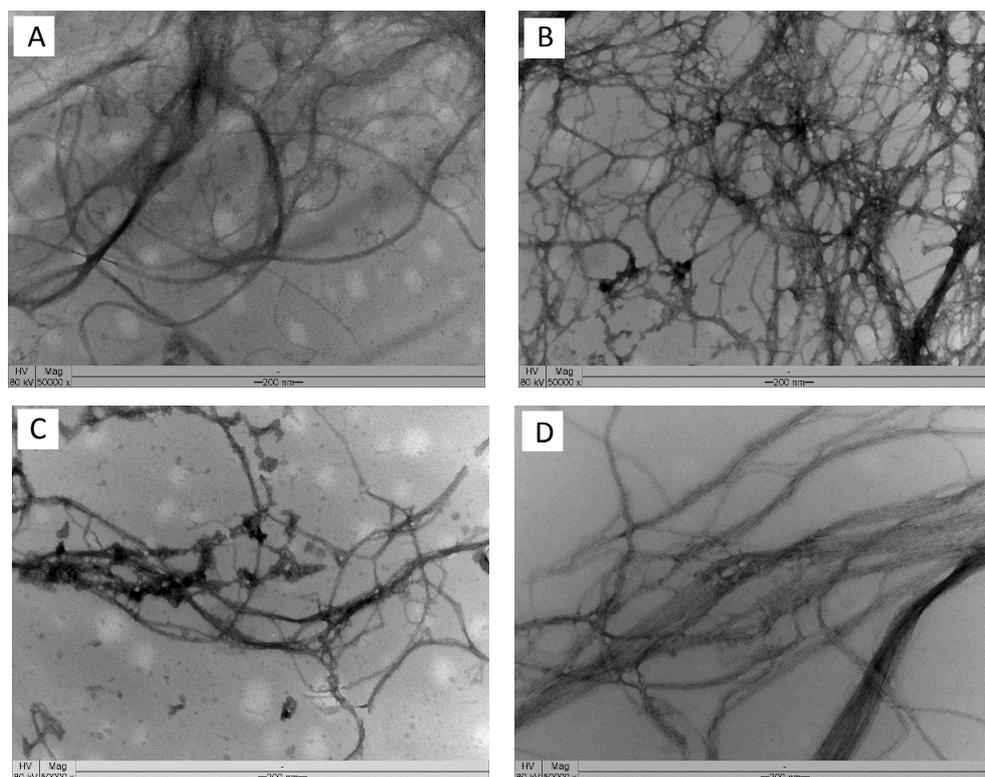


Figura 7 - Imagens de MET com aumento de 50.000x – 200nm: A) LCNF-P; B) CNF-P; C) LCNF-E; D) CNF-E.

A microscopia de força atômica permite a caracterização topográfica dos materiais, sendo que, à medida que ocorre a varredura na frequência de oscilação da ponta, vales e picos são desenhados em função da morfologia das nanoceluloses estudadas (DAMÁSIO, 2015). Não foi possível realizar a caracterização das amostras de LCNF, uma vez que ocorreram aglutinação e formação de flocos das amostras em água, o que pode ser explicado pela presença da lignina, que é um polímero com propriedades hidrofóbicas (HUBBE & LUCIA, 2007; SILVA et al., 2009; WANG et al., 2012).

As imagens de MFA estão representadas na Figura 8 para as amostras de CNF-P e CNF-E, as quais permitiram o mapeamento topográfico 3D e planialtimétrico do material estudado. As nanofibrilas de celulose possuem o comprimento alongado, geralmente em escala micrométrica, e o diâmetro em escala nanométrica – *i.e.* menor ou igual a 100nm (MANOCHA et al., 2006; DUFRESNE, 2008; SEHAQUI et al., 2011; LAVORATTI, 2015).

Assim, as celuloses nanofibriladas possuem elevada relação de aspecto (maior que 100), definida como a razão entre o comprimento e o diâmetro (HENRIKSSON et al., 2008; MOON et al., 2011). Devido tanto a essa característica quanto a sua morfologia, essas CNF conseguem formar uma rede de fibras muito rígida (LAVOINE et al., 2012), apresentando propriedades mecânicas diferenciadas.

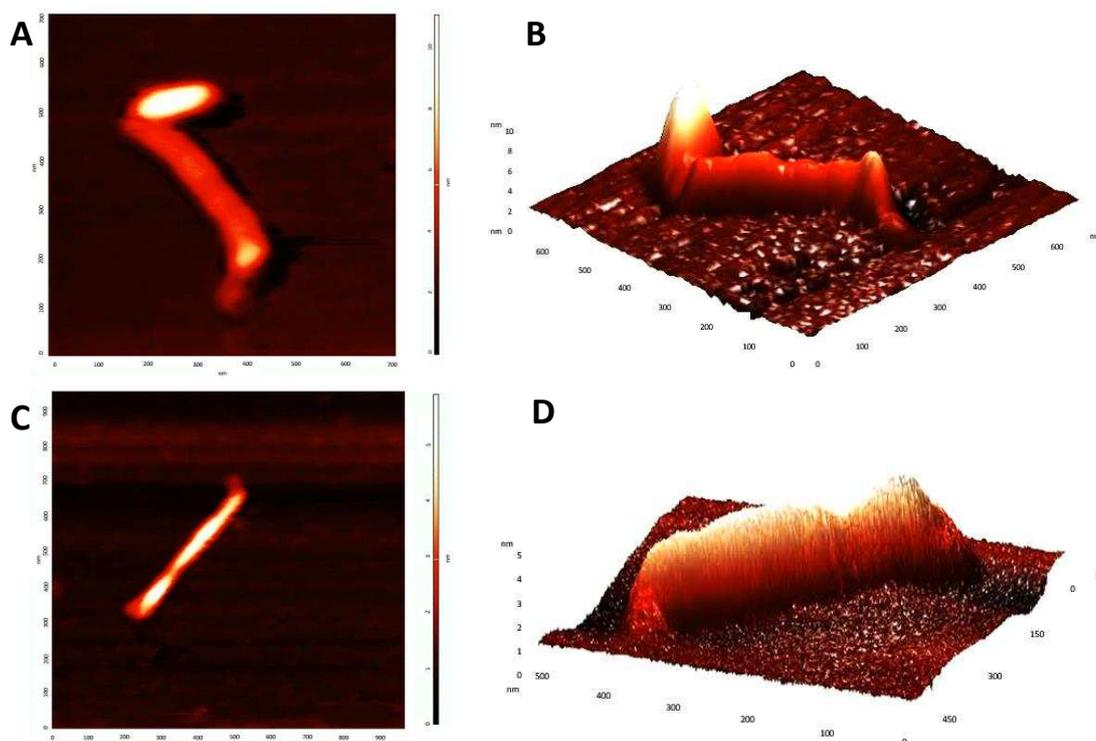


Figura 8- Imagens de MFA, micrografia de força atômica varredura no modo de contato intermitente. A) CNF-P, varredura de $0,7 \times 0,7 \mu\text{m}^2$ (detalhe de uma fibrila de celulose); B) CNF-P, imagem 3D da superfície da fibrila de celulose em A; C) CNF-E, varredura de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (detalhe de uma fibrila de celulose); D) CNF-E, imagem 3D da superfície da fibrila de celulose em C.

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 e de força atômica mostraram que as nanofibrilas apresentam formato alongado com 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 BIBLIOGRÁFICAS

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.

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.

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.

BROWNING, B. L. **Methods of Wood Chemistry**. New York: Interscience Publishers, 1967.

CAMARGO, E. **Influência do nitrogênio na formação e qualidade da madeira de eucalipto**. Tese (Doutorado em Bioquímica), UNICAMP, Campinas, 2013.

CANEVAROLO, S. V., **Técnicas de caracterização de polímeros**, 1ª edição, São Paulo, 2004.

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.

COLLINS, D.J.; PILOTTI, C.A; WALLIS, A.F.A. Correlation of chemical composition and Kraft pulping proprieties 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.

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. Polysaccharide nano crystal reinforced nanocomposites. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 86, p. 484-494, 2008.

DUFRESNE, A.; CAVAILLE, J.; VIGNON, M.R. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 64, n. 6, p. 1185-1194, 1997.

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.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Gruyter, 613p, 1989.

FERREIRA, C.; JUNIOR, M. F.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R.; GOMIDE, J. L. Avaliação tecnológica de clones de eucalipto: parte 2 – Qualidade da celulose branqueada Kraft para papel de imprimir e escrever. **Scientia Forestalis**, n. 71, p. 09-18, 2006.

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.

GOLDSHIMID, O. Ultravioleta Spectra. In: SARKANEM, K.; LUDWING, C. H. **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: J. Wiley, p.241-298, 1971.

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.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina na madeira: método Klason modificado. **O Papel**, São Paulo, v.47, p.36-38, 1986.

GOMIDE, J. L.; FANTUZZI, N. H.; REGAZZI, A. J. Análise de critérios de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose Kraft. **Revista Árvore**, Viçosa, v.34, n.2, p.339-344, 2010.

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.

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.

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.

- HUBBE, M.; LUCIA, L. The “love-hate” relationship present in lignocellulosic materials. **BioResources**, v.2, n.4, p.534-535, 2007.
- IFUKU, S.; NOGI, M.; ABE, K.; YOSHIOKA, M.; MORIMOTO, M.; SAIMOTO, H.; YANO, H. Preparation of Chitin Nanofibers with a Uniform Width as α -Chitin from Crab Shells. **Biomacromolecules**, v.10, p.1584–1588, 2009.
- 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.
- JACOMASSI, F. E. **Estudo das micropropriedades de resíduos sólidos gerados nos decantadores de estações de tratamento de água**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana). São Carlos: UFSCar, 115p., 2010.
- JIANG, F.; HSIEH, Y. Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, p. 32-40, 2013.
- JONOBI, 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 & Biorefining**, v.1, pp. 119-134, 2007.
- JOUTSIMO, 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 & 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.

- 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.
- 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.
- LAVORATTI, A. Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos e poliéster/nanocelulose. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). Caxias do Sul, 79p., 2015.
- 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 & Wood-Based Materials Exeter., Elmsford, NY, n.1, p.271-273, 1989.
- LI, J.; GELLERSTEDST, 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. Starch composites reinforced by bamboo cellulosic crystals. **Bioresource Technology**, n.101, p.2529–2536, 2010.
- 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.

MANOCHA, L. M.; VALAND, J.; PATEL, N.; WARRIER, A.; MANOCHA, S. Nanocomposites for structural applications. **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, v. 44, p. 135–142, 2006.

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

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.

MORÁN, 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.

MORÁN, J. I.; et al. 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.

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.

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.

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.

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.

SEHAQUI, H.; ALLAIS, M.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. **Composites Science and Technology**, n 71, p. 382–387, 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.; HARAGUCHI, S.; MUNIZ, E.; RUBIRA, A. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v.32, n.3, 2009.

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 & Co, v. 1, 608 p., 2006.

SJOHOLM, E.; GUSTAFSSON, K.; BERTHOLD, F.; COLMSJO, A. Influence of the carbohydrate composition on the molecular weight distribution of kraft pulps. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, p. 1–7, 2000.

SJÖSTRÖM, E., ALÉN, R. **Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking**. Springer Science & 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. Microfibrillated 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.

WANG, X.; CUI, X.; ZHANG, L. Preparation and characterization of lignin-containing nanofibrillar cellulose. **Procedia Environmental Sciences**, v.16, p.125-130, 2012.

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.

CAPÍTULO 2

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

RESUMO

A nanotecnologia aplicada ao setor de celulose e papel possibilita a produção de papéis nanoestruturados com excelentes propriedades de resistência, com a obtenção de nanofibrilas a partir de polpas celulósicas tradicionais. Nanofibrilas produzidas a partir de polpas celulósicas branqueadas (CNF) estão sendo estudadas e aplicadas na produção de papéis nanoestruturados. Porém, as nanofibrilas produzidas a partir de polpas não branqueadas contendo lignina residual, designadas de lignocelulose nanofibrilada (LCNF), também podem ser utilizadas com esse mesmo propósito. As LCNF se mostram promissoras para aplicações em papéis de embalagens, que são normalmente fabricados a partir de polpas kraft não branqueadas de fibra longa virgens ou recicladas, e requerem elevada resistência mecânica. A aplicação de LCNF em vez da CNF em papéis não branqueados tem como vantagem a redução dos custos com produtos químicos destinados ao processo de branqueamento, além dos potenciais ganhos de drenabilidade, com consequências positivas no andamento de máquina. Nesse contexto, o objetivo desse estudo foi avaliar o potencial da incorporação de LCNF, produzidas a partir de polpas celulósicas não branqueadas de eucalipto e pinus, como um aditivo na produção de papéis de embalagens nanoestruturados. Dosagens de 0, 1, 3 e 5% de LCNF de eucalipto e pinus foram adicionadas em duas polpas celulósicas kraft de pinus, após a operação de refino, que foi realizado em moinho PFI nos níveis de 2000-8000 revoluções: kappa 100 para produção dos papéis kraftliner e kappa 55 para produção dos papéis sackkraft. Em seguida, as propriedades físico-mecânicas dos papéis produzidos foram determinadas. As LCNF se mostraram viáveis como aditivos para produção de papéis nanoestruturados do tipo kraftliner e sackkraft de altas resistências, com baixo consumo de energia no refino. Para papéis kraftliner refinados a 18 °SR, obteve-se 64% de redução no consumo de energia ao adicionar 5% de LCNF-E e de 53% ao adicionar 5% de LCNF-P. A economia de energia para os papéis sackkraft refinados a 17 °SR foi de aproximadamente de 82% ao adicionar 5% de LCNF-E e de 77% ao adicionar 5% de LCNF-P. A adição de LCNF mostrou efeitos muito positivos nas propriedades mecânicas dos papéis nanoestruturados produzidos, resultando em aumentos significativos nas propriedades estudadas, como por exemplo, índice de tração e índice de arrebentamento.

Palavras-chave: Embalagens, energia de refino, resistências físico-mecânicas, eucalipto, pinus, polpa kraft.

EFFECT OF LIGNOCELLULOSES NANOFIBRILS (LCNF) ADDITION IN THE PROPERTIES OF KRAFTLINER AND SACKRAFT NANOSTRUCTURED PAPERS

ABSTRACT

Nanotechnology applied to pulp and paper sector enables the nanostructured papers production with excellent resistance properties, obtaining nanofibrils from traditional pulps. Nanofibrils produced from bleached pulps (CNF) are being studied and applied in nanostructured papers production. However, nanofibrils produced from unbleached pulps containing residual lignin, the lignocellulose nanofibrils (LCNF), may also be used for this same purpose. LCNF are promising for applications in packaging papers, which are usually manufactured from virgin or recycled long fiber unbleached kraft pulps, and require high mechanical strength. LCNF application in unbleached papers, in substitution the CNF, has the advantage of reducing the bleaching chemicals costs and potential drainage gains, with positive consequences on machine progress. In this context, the aim of this study was to evaluate the LCNF incorporation potential, produced from unbleached cellulose pulps of eucalypt (E) and pine (P), as an additive in nanostructured packaging papers production. 0, 1, 3 and 5% of LCNF-E and LCNF-P were added in two kraft pulps after refining at 2000-8000 rpm PFI mill: kappa 100 for kraftliner papers and kappa 55 for sackkraft papers. Then, the physical-mechanical properties of papers produced were determined. LCNF proved to be viable as additives for the nanostructured papers production with high strength, with low energy consumption in refining process. For refined kraftliner papers at 18°SR, 64% reduction in energy consumption was achieved by adding 5% LCNF-E, and 53% by adding 5% LCNF-P. Energy reduction for sackkraft papers refined at 17°SR was approximately 82% by adding 5% LCNF-E and 77% by adding 5% LCNF-P. LCNF addition showed very positive effects on the mechanical properties of nanostructured papers produced, resulting in significant increases in the studied properties, such as tensile index and burst index.

Keywords: Packaging, refining energy, physical-mechanical resistances, eucalyptus, pine, kraft pulps.

1. INTRODUÇÃO

As celuloses nanofibriladas tem ganhado destaque em um vasto campo de aplicações, como na indústria de papéis, reforços em compósitos, produtos para construção civil, componentes de embalagens, aplicação em filmes biodegradáveis e na biomedicina (IOELOVICH et al., 2008; VIANA, 2013) por apresentam propriedades únicas e diferenciadas.

Nas últimas décadas, o reforço de polímeros com nanofibrilas de celulose têm atraído pesquisadores e o setor industrial devido a melhoria das propriedades mecânicas e térmicas, em virtude principalmente do tamanho nanométrico e elevada relação de aspecto (LEE et al., 2009; EICHHORN et al., 2010; MOON et al., 2011; MACHADO et al., 2014), além dos benefícios ambientais obtidos com a utilização de um produto biodegradável (ABRAHAM et al., 2013).

A intensa interação entre as nanopartículas e a matriz onde estas estão inseridas está relacionado com a elevada área superficial dos nanocompósitos, apresentando um comportamento distinto dos compósitos (ASSIS, 2012). Assim, a incorporação de um aditivo em escala nanométrica, sendo esse adicionado em pequena quantidade, para produção de nanocompósitos têm se destacado pela melhoria nas propriedades e diferentes aplicações (WHITESIDES, 2005; MACHADO et al., 2014; MANDAL & CHAKRABARTY, 2014).

Uma aplicação potencial para essas nanoceluloses é na indústria de papel, pois o papel preparado com adição de nanofibrilas pode apresentar melhores propriedades ópticas, mecânicas e físicas (JONOBI 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, com a obtenção de nanofibrilas a partir de polpas celulósicas tradicionais.

No Brasil, os papéis de embalagens lideram em produção, seguidos dos papéis de imprimir e escrever e papéis imprensa (IBÁ, 2016). Dentre os inúmeros papéis de embalagens, destacam-se os papéis kraftliner e sackraft, que são produzidos a partir de fibras celulósicas kraft não branqueadas.

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, 2015). Os papéis sackraft produzidos a partir de celulose kraft marrom são empregados na confecção de sacos e corresponde a

mais da metade do volume destinado a aplicações em sacarias, por exemplo, usados para produção de sacos de cimento (ANDRADES & FRINHANI, 2015).

Tanto os papéis kraftliner quanto os sackraft 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 celulose e podem fabricar celulose e lignocelulose nanofibrilada a partir de sua própria matéria-prima, por um processo de desfibrilação mecânica (ABE et al., 2007; ABE & YANO 2010; WANG et al., 2013).

A lignocelulose nanofibrilada (LCNF), a qual contém lignina residual, representa uma matéria prima promissora para aplicação como aditivo na produção de papéis kraft (SPENCE et al. 2011). Os autores verificaram que a presença da lignina aumentou significativamente a dureza, índice de tração e o módulo de elasticidade em comparação aos papéis com adição de nanoceluloses deslignificados (CNF). Por outro lado, a LCNF apresenta a vantagem de menor custo em relação a CNF por não passar por uma etapa de branqueamento.

O objetivo desse estudo foi 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 sackraft nanoestruturadas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Neste capítulo 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.

2.2 Métodos

2.2.1 Organograma da metodologia

O organograma a seguir compreende a aplicação das lignoceluloses nanofibriladas de eucalipto (LCNF-E) e de pinus (LCNF-P) em dois tipos de polpa kraft refinadas em

moinho PFI, a saber: (1) Polpa kraft de pinus de kappa 100 destinada à fabricação de papel kraftliner e (2) polpa kraft de pinus kappa 55 destinadas à fabricação de papel sackkraft (Figura 1). Os papéis nanoestruturados resultantes foram avaliados quando as suas propriedades físico-mecânicas.

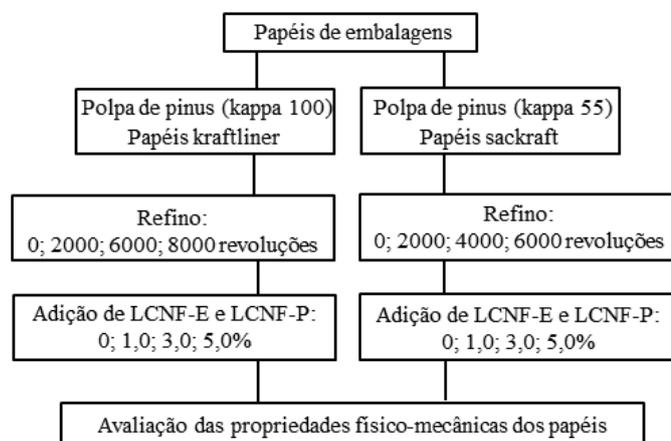


Figura 1 - Organograma da incorporação de LCNF-E e LCNF-P em papéis de embalagens nanoestruturados

2.2.2 Incorporação das LCNF na produção de papéis de embalagens

Para a produção de papéis de embalagens nanoestruturados kraftliner e sackkraft, foram utilizadas polpas celulósicas da madeira de pinus, com número kappa de 100 e 55, respectivamente. Foi adotado gramatura de 120g/m² para os papéis kraftliner e de 60g/m² para os papéis sackkraft. 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 sackkraft. 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.

2.2.3 Testes físico-mecânicos

Os procedimentos analíticos para execução dos testes físico-mecânicos realizados para os papéis kraftliner e sackraft estão descritos nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1 – Testes físico-mecânicos realizados para os papéis kraftliner

Parâmetros	Procedimentos
Índice de tração	TAPPI 494 om-06
Índice de arrebentamento	TAPPI 403 om-02
Resistência ao esmagamento do anel (RCT)	TAPPI 822 om-93
Resistência à compressão do papelão ondulado (CMT)	TAPPI 809 om-99
Resistência à passagem de ar	TAPPI 536 om-07

Tabela 2 – Testes físico-mecânicos realizados para os papéis sackraft

Parâmetros	Procedimentos
Índice de tração	TAPPI 494 om-06
Índice de arrebentamento	TAPPI 403 om-02
Módulo de elasticidade (MOE)	TAPPI 494 om-06
Índice de rasgo	TAPPI 414 om-04
Resistência à passagem de ar	TAPPI 536 om-07

2.2.4 Análise estatística

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_0 , 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_0 , onde existe ao mínimo uma média estatisticamente distinta das demais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os gráficos a seguir descrevem o efeito da adição de LCNF-E e LCNF-P nas proporções estudadas (0; 1; 3 e 5%), em relação às propriedades físico-mecânicas dos papéis kraftliner e sackraft, produzidos com polpa de pinus kappa 100 e 55, respectivamente. Essas propriedades são parâmetros de controle e avaliação da qualidade do papel para diferentes aplicações finais desse material compósito.

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/m² (BRÄNNVALL & GÖRAN, 2009). São utilizados para produção das camadas de capa e forro das caixas de papelão ondulado (IBÁ, 2015), 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 & GÖRAN, 2009). Assim, papéis kraftliner de gramatura em torno de 125g/m² requerem altos índices de arrebentamento e tração, além de elevada resistência a compressão (BORCSEK, 2012; G.A. PAPER INTERNATIONAL, 2017).

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.

3.1.1 Resistência à drenagem

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, uma vez que, mensura a quantidade de água retirada de uma suspensão de fibra derramada em uma tela fina.

Na Figura 2 está representado o °SR em função do consumo de energia no refino para as polpas produzidas com adição de LCNF-E e LCNF-P. Houve diferença significativa nos valores de °SR entre todas as dosagens (0, 1, 3 e 5%) de LCNF-E adicionadas. Com a adição de LCNF-P, não houve diferença significativa nos tratamentos de 0 e 1%.

Na ausência de refino ($x=0$), as polpas kraftliner aditivadas com 5% de LCNF-E e LCNF-P apresentaram aumento nas resistências à drenagem (°SR) 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.

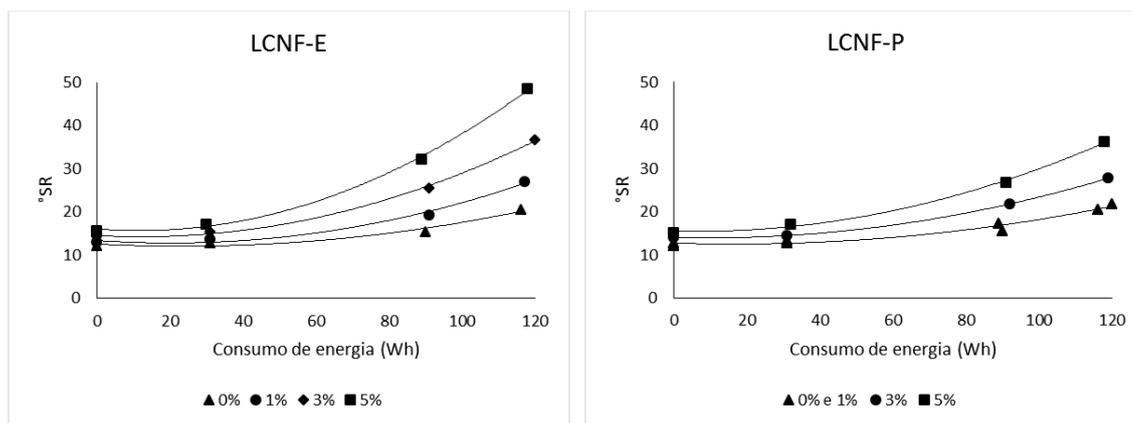


Figura 2 - Resistência à drenagem ($^{\circ}\text{SR}$) de polpas kraftliner aditivadas com 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P e LCNF-E, em função do consumo de energia de refino.

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 (Tabela 12 – Capítulo 1), resultando em maior $^{\circ}\text{SR}$ com adição de LCNF-E. As xilanas possuem grupos de ácidos carboxílicos que aumentam a quantidade de com cargas negativas nas fibrilas, aumentando assim o número e a qualidade das ligações de hidrogênio entre elas (LAINE & STENIUS, 1997; WINUPRASITH & 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-metilglicurônico 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 & 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 diminui 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.

3.1.2 Índice de tração

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.

O índice de tração em função do consumo de energia no refino para os papéis produzidos com adição de LCNF-E e LCNF-P está representado na Figura 3. Houve diferença significativa nos valores de IT entre todas as dosagens (0, 1, 3 e 5%) de LCNF-E adicionadas. Com a adição de LCNF-P, não houve diferença significativa entre os tratamentos de 1 e 3%.

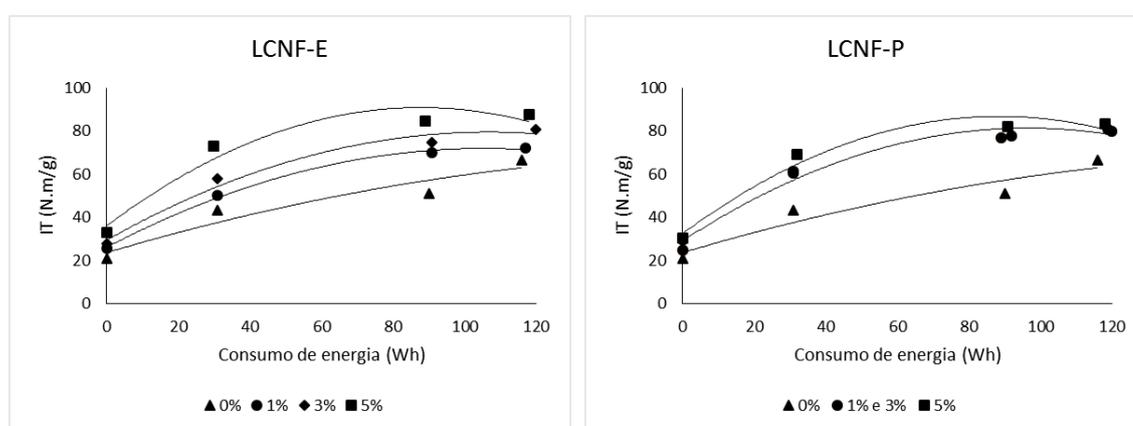


Figura 3 - Índice de tração de polpas kraftliner aditivadas com 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P e LCNF-E, em função do consumo de energia de refino.

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.

3.1.3 Índice de arrebatamento

O índice de arrebatamento é definido como a pressão necessária para produzir o arrebatamento 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 ligações (MOREIRA, 2006).

Na Figura 4 está representado o índice de arrebatamento (IA) em função do consumo de energia no refino para os papéis produzidos com adição de LCNF-E e LCNF-P. Houve diferença significativa nos valores de IA entre todas as dosagens (0, 1, 3 e 5%) de LCNF-E adicionadas. Com a adição de LCNF-P, não houve diferença significativa nos tratamentos de 1 e 3%. Sendo essa tendência a mesma observada para o índice de tração.

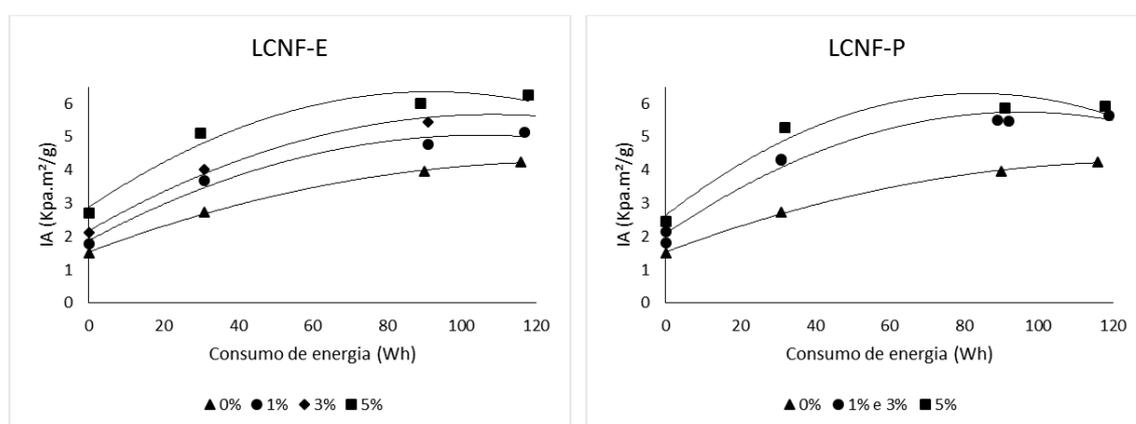


Figura 4 - Índice de arrebatamento de polpas kraftliner aditivadas com 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P e LCNF-E, em função do consumo de energia de refino.

Na ausência de refino ($x=0$) com a adição de 5% de nanofibrilas, o índice de arrebatamento 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.m²/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.m²/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 (BORCSEK, 2012).

3.1.4 Resistência à compressão

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).

3.1.4.1 Resistência ao esmagamento do anel

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 & DALTOÉ, 2012).

O RCT em função do consumo de energia no refino para os papéis produzidos com adição de LCNF-E e LCNF-P está representado na Figura 5. Não houve diferença significativa entre os tratamentos de 0 e 1% e 3 e 5% de LCNF-E adicionadas. Com a adição de LCNF-P, não houve diferença significativa entre os tratamentos de 1, 3 e 5%.

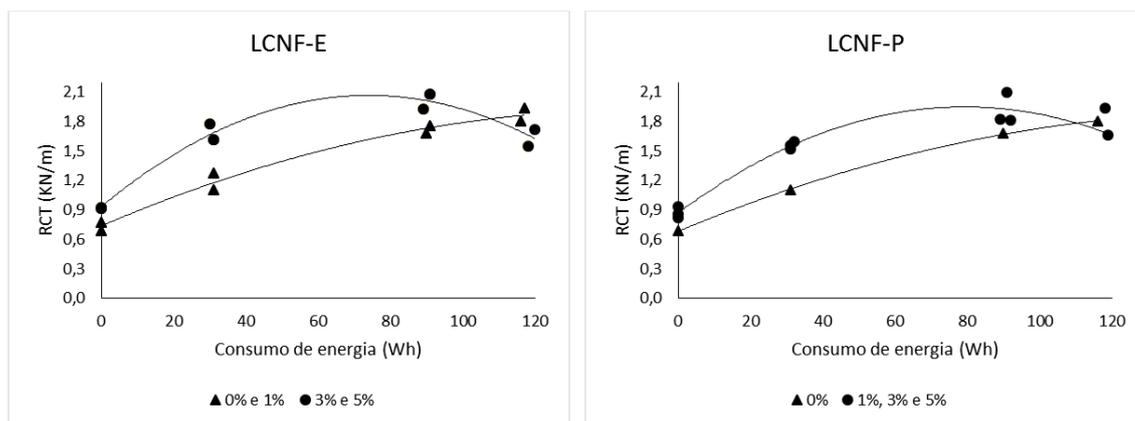


Figura 5 – RCT de polpas kraftliner aditivadas com 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P e LCNF-E, em função do consumo de energia de refino.

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 & 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 interfibrilas (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 & 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.

3.1.4.2 Resistência à compressão do papelão ondulado

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 ondulador, a altas temperaturas, para formação de uma estrutura corrugada, posicionado entre duas barras com certa rugosidade. O valor da resistência à compressão ondulada foi expresso em função da força aplicada durante o ensaio (SILVA, 2011).

Na Figura 6 está representado o CMT em função do consumo de energia no refino para os papéis produzidos com adição de LCNF-E e LCNF-P. Houve diferença significativa nos valores de CMT entre todas as dosagens (0, 1, 3 e 5%) de LCNF-E adicionadas. Com a adição de LCNF-P, não houve diferença significativa entre o tratamento sem nanofibrilas e as dosagens de 1 e 3%.

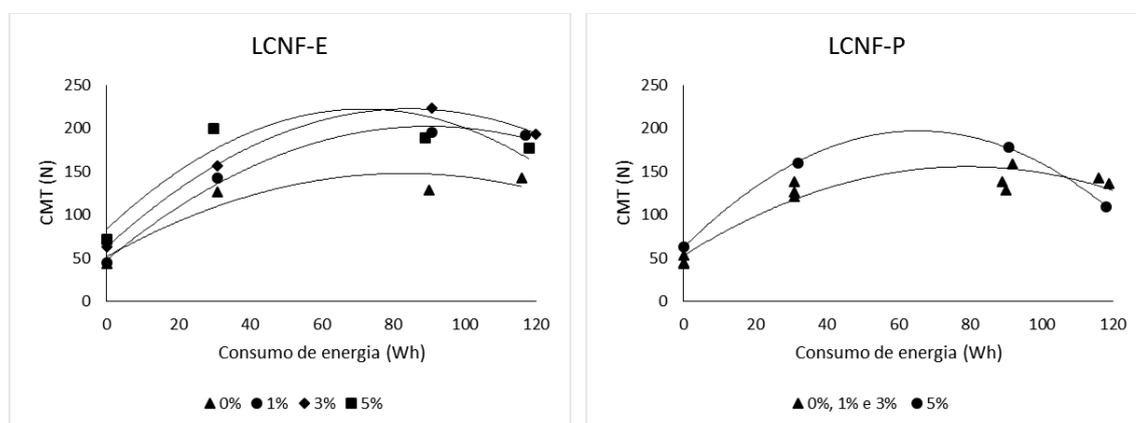


Figura 6 - CMT de polpas kraftliner aditivadas com 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P e LCNF-E, em função do consumo de energia de refino.

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 (Tabela 12 – Capítulo 1), 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 LCNF-P.

3.1.5 Resistência a passagem de ar

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.

A RPA em função do consumo de energia no refino para as polpas produzidas com adição de LCNF-E e LCNF-P está representado na Figura 7. Como mostra os dados apresentados, houve diferença estatística entre todas as dosagens (0, 1, 3 e 5%) com adição de LCNF-E e LCNF-P.

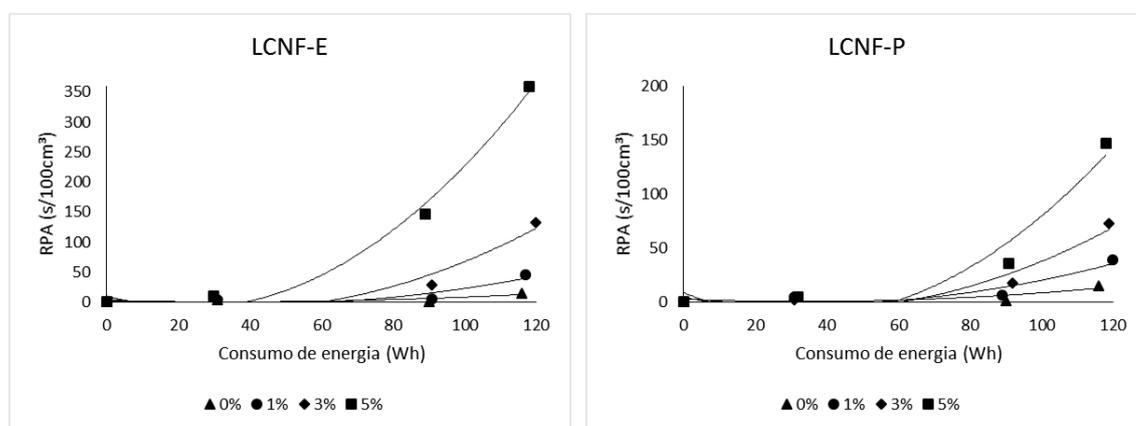


Figura 7 - Resistência a passagem de polpas kraftliner aditivadas com 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P e LCNF-E, em função do consumo de energia de refino.

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 (Tabela 12 – Capítulo 1) 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/100cm³ e com 5% de LCNF-P foi de 0,6 s/100cm³. Sem adição de nanofibrilas a RPA foi superior a esses valores, sendo de 13,0 s/100cm³, para atingir esse o °SR estudado.

3.2 Papéis sackraft

Os papéis sackraft são fabricados com gramatura entre 60 e 150g/m² 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 & GÖRAN, 2009), sendo empregados na confecção de sacos, correspondendo a mais da metade do volume destinado a aplicações em sacarias (ANDRADES & 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 & 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).

Para os papéis sackraft os resultados experimentais estão apresentados nas Tabelas 1C e 2C do Apêndice C, para LCNF-E e LCNF-P, respectivamente. As equações ajustadas para avaliação de cada propriedade estão representadas nas Tabelas 3C-14C, do Apêndice C.

3.2.1 Resistência à drenagem

Na Figura 8 está representado o °SR em função do consumo de energia no refino para as polpas produzidas com adição de LCNF-E e LCNF-P. 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.

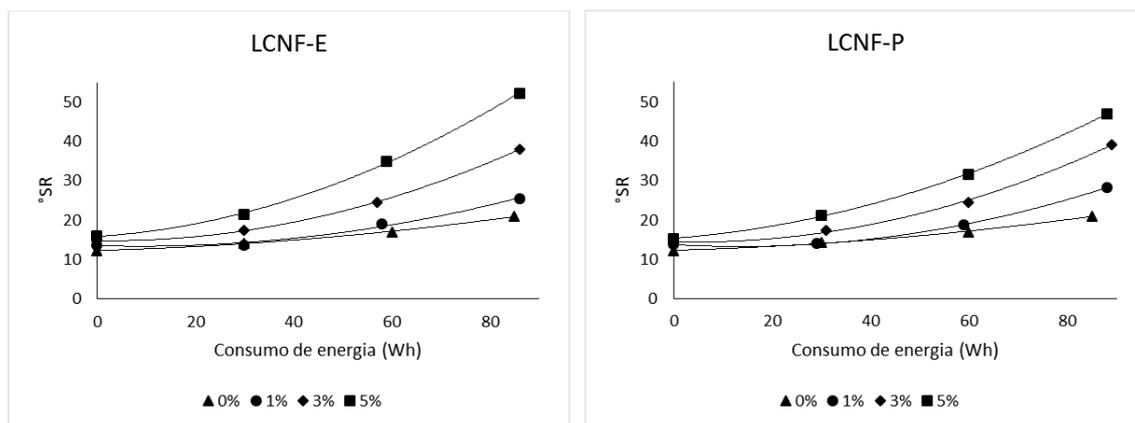


Figura 8 - Resistência à drenagem ($^{\circ}$ SR) de polpas sackraft aditivadas com 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P e LCNF-E, em função do consumo de energia de refino.

Na ausência de refino ($x=0$) com a adição de 5% de LCNF-E e LCNF-P, o $^{\circ}$ 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 diminuiu 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 (κ 55) utilizada para produção dos papéis sackraft apresentaram um $^{\circ}$ SR maior quando comparado a polpa (κ 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 κ 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 & DALTOÉ, 2012). Além disso, o caráter hidrofóbico da lignina colabora com uma menor resistência a drenagem da polpa celulósica.

3.2.2 Índice de tração

Na Figura 9 está representado o índice de tração em função do consumo de energia no refino para as polpas produzidas com adição de nanofibrilas. Não houve diferença

significativa nos tratamentos de 3 e 5% de adição de LCNF-E e LCNF-P, observando a tendência de aumento do IT com a incorporação das LCNF.

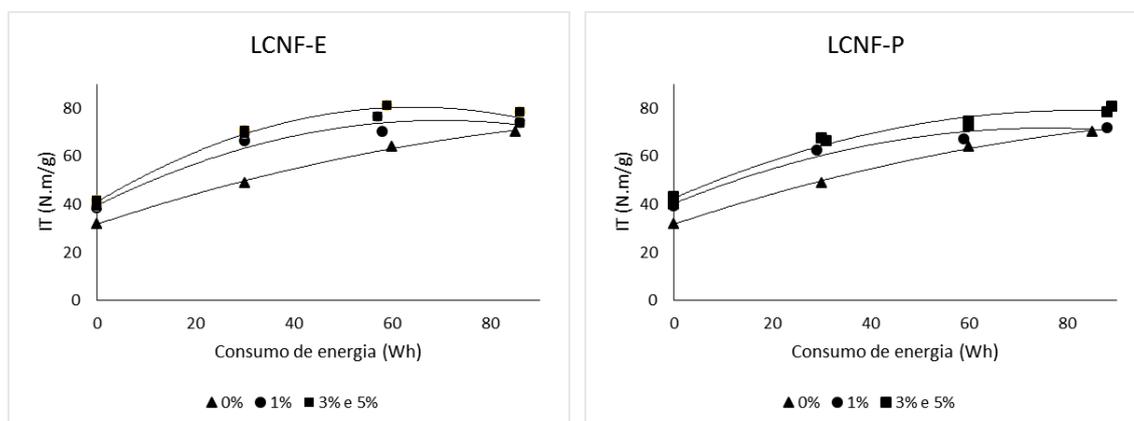


Figura 9 - Índice de tração de polpas sackraft aditivadas com 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P e LCNF-E, em função do consumo de energia de refino.

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 (SCHONBERG 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%.

3.2.3 Índice de arrebatamento

A resistência ao arrebatamento é uma propriedade importante para os papéis sackraft, por mensurar o quanto de pressão o papel pode tolerar antes da ruptura (SILVA, 2015).

Na Figura 10 está representado o índice de arrebatamento (IA) em função do consumo de energia no refino para as polpas produzidas com adição de LCNF-E e LCNF-P. Não houve diferença significativa nos tratamentos de 3 e 5% de adição de LCNF-E. Com a adição de LCNF-P, não houve diferença significativa nos tratamentos de 1, 3 e 5%.

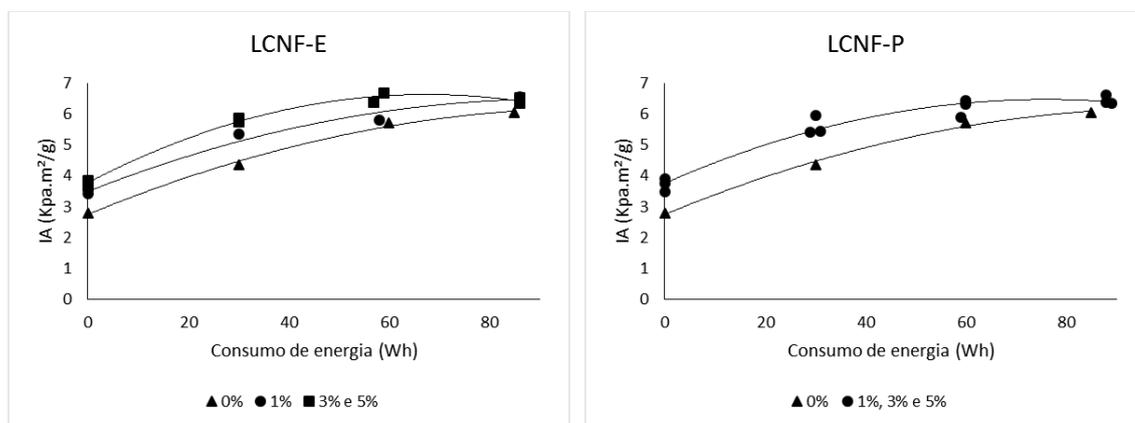


Figura 10 - Índice de arrebatamento de polpas sackraft aditivadas com 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P e LCNF-E, em função do consumo de energia de refino.

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

Refinando a polpa sackraft até atingir o °SR de 17, sem adição de LCNF, o IA foi de 5,6 kPa.m²/g, estimado com a equação de regressão. Adicionando 1% de LCNF-E, esse índice foi de 6,0 kPa.m²/g, o que proporcionou um aumento de aproximadamente 7% na propriedade de arrebatamento. Nesse mesmo °SR, com adição de 3 e 5% de LCNF-E e 1, 3 e 5% de LCNF-P, o índice de arrebatamento foi de aproximadamente 4,6 kPa.m²/g, sendo esse valor menor do que encontrado com adição de 0%.

3.2.4 Módulo de elasticidade específico

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 & OLIVEIRA, 2000).

Na Figura 11 está representado o MOE em função do consumo de energia no refino para as polpas produzidas com adição de LCNF-E e LCNF-P. Houve diferença significativa nos valores de MOE entre todas as dosagens (0, 1, 3 e 5%) de LCNF-E. Não houve diferença significativa nas dosagens de 1 e 3% de LCNF-P adicionada.

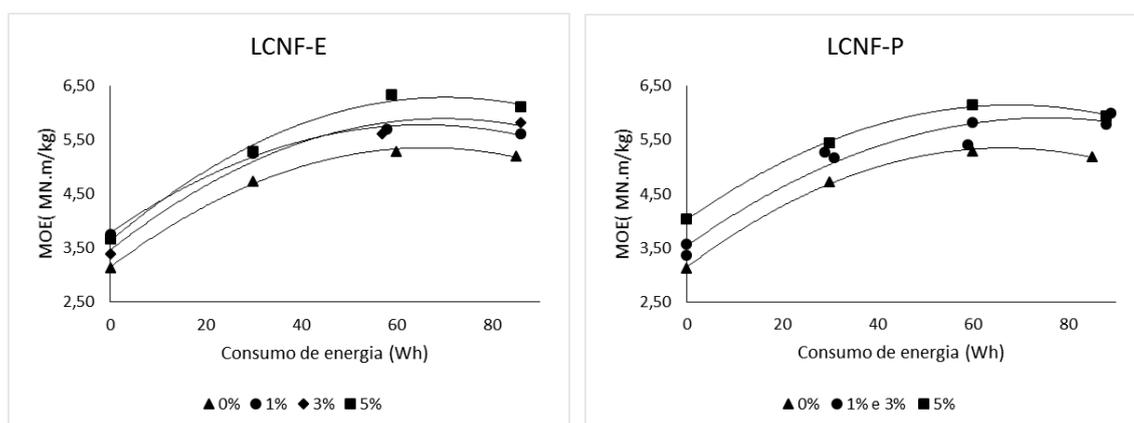


Figura 11 - Módulo de elasticidade específico (MOE) de polpas sackraft aditivadas com 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P e LCNF-E, em função do consumo de energia de refino.

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 sackkraft 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.m²/g, respectivamente, sendo esses valores inferiores do que encontrado com adição de 0%.

3.2.5 Índice de rasgo

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.

Na Figura 12 está representado o IR em função do consumo de energia no refino para as polpas produzidas com adição de LCNF-E e LCNF-P. Não houve diferença significativa nos valores de IR entre as dosagens de 0, 1 e 3% com adição de LCNF-E e LCNF-P.

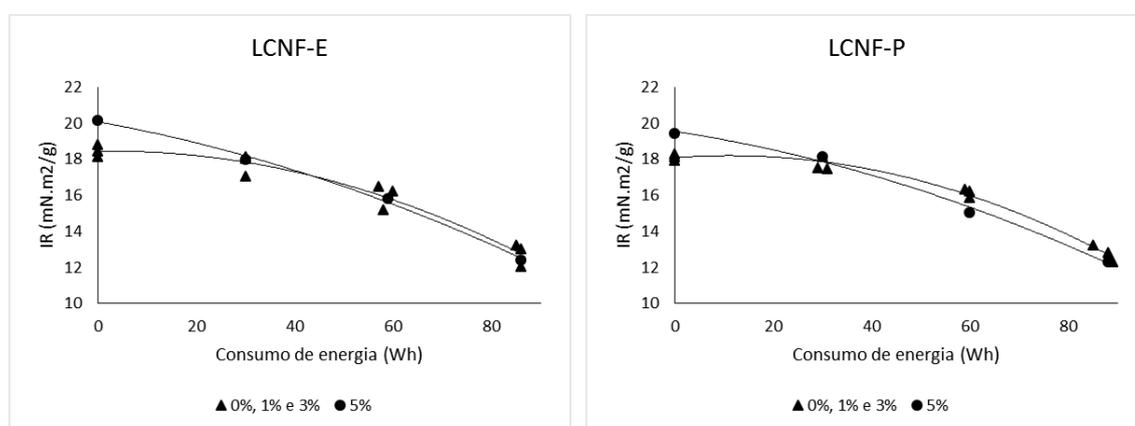


Figura 12 - Índice de rasgo de polpas sackraft aditivadas com 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P e LCNF-E, em função do consumo de energia de refino.

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 (FAVARO et al., 2014; CARVALHO et al., 1997; HAKANEN & HARTLER, 1995). Além disso, as nanofibrilas que tem o comprimento reduzido, também contribuem para redução do índice de rasgo. Esse comportamento também foi observado por Gonzáles (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.m²/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.m²/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.

3.2.6 Resistência a passagem de ar

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 na Figura 13. Como mostra os dados apresentados, houve diferença estatística entre todas as dosagens (0, 1, 3 e 5%) de LCNF-E e LCNF-P adicionadas.

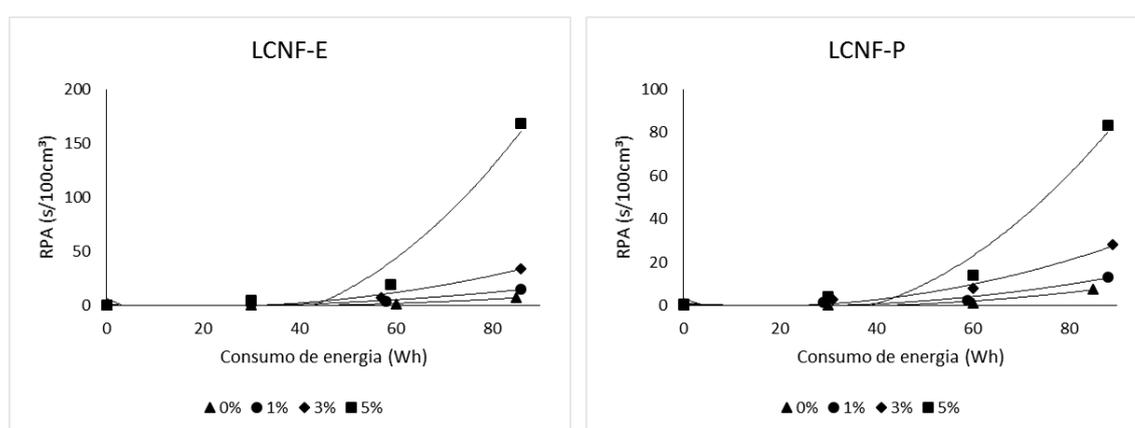


Figura 13 - Resistência a passagem de ar de polpas sackraft aditivadas com 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P e LCNF-E, em função do consumo de energia de refino.

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 & 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/100cm³ e com 5% de LCNF-P foi de 1,4 s/100cm³. Sem adição de nanofibrilas a RPA foi similar a esses valores, sendo de 1,7 s/100cm³, 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 BIBLIOGRÁFICAS

- 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., POTHEN; 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 sackkraft 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.
- BRÄNNVALL, E; GÖRAN, A. Pulp Characterisation. **In: Pulping Chemistry and Technology**. 1ed: Berlin, Walter de Gruyter, v.2, p. 429-460, 2009.
- BORCSEK, P. Containerboard paper types and their properties. Research, Development, Technology. **Papíripar**, 2012. Disponível em: < http://www.hamburger-hungaria.com/download/presse/papiripar_2012-12.pdf >. Acesso em: 30 jan. 2017.
- BURKINSHAW, S. Cellulose Fibers. **In: Physico-chemical Aspects of Textile Coloration**. 1ed: Hoboken : John Wiley & 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 papeleiro. **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 Reciclad. **In: 33º Congresso da ABTCP-TAPPI**, São Paulo-SP, 2000.

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.

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 & Ciência – ACET**, v. 3, n. 1, p. 65-74, 2012.

G.A. PAPER INTERNATIONAL. Kraft Linerboard 125 – 200 GSM). Disponível em: <<http://www.gapaper.com/resources/typical-specifications/kraft-lineboard>> Acesso em: 30 jan. 2017

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**, Raleigh: North Carolina State University, 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 26, Julho, 2016. Disponível em: <http://iba.org/images/shared/Cenarios/Cenrios_Julho2016.pdf>. Acesso em: 18 ago. 2016.

IBÁ – Industria brasileira de árvores, **Papéis para embalagens**, Junho, 2015. Disponível em: <<http://iba.org/pt/9-conteudo-pt/551-papéis-para-embalagens>>. Acesso em: 23 ago. 2015.

IOELOVICH, M., et al. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review - Nanostructured cellulose: Review, **BioResources**, v. 3, n. 4, p. 1403-1418, 2008.

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.

KARLSSON, H. Fibre Guide. Fibre analysis and process applications in the pulp and paper industry. **Lorentzen & 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.

LEE, S.Y.; MOHAN, D.J.; KANG, I.A., DOH, G.H., LEE, S.; HAN, S.O. Nanocellulose reinforced PVA composite films: Effects of acid treatment and filler loading, **Fiber Polym**, n.10, p.77-82, 2009.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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 ^{13}C NMR spectroscopy. **Carbohydrate research**, v.272, n.1, p.55-71, 1995.

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.

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.

WHITESIDES, G. M. Nanoscience, nanotechnology, and chemistry. **Small**, v.1, p.172-
179, 2005.

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.

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

CONCLUSÃO GERAL

O processo mecânico de desfibrilação se mostrou eficiente na produção de nanofibrilas de celulose obtidas a partir de polpas celulósicas de pinus e eucalipto. As lignoceluloses nanofibriladas (LCNF), derivadas de polpas não branqueadas, tiveram características comparativas com as celuloses nanofibriladas (CNF) tradicionais, que utilizam fibras livres de lignina para sua obtenção. As nanofibrilas estudadas tiveram composição química distinta, elevado índice de cristalinidade e boa estabilidade térmica, sendo que as LCNF tiveram um menor índice de retenção de água, o que reflete em drenabilidade melhorada.

Assim, a aplicação de LCNF em vez da CNF em papéis não branqueados tem como vantagem a redução dos custos com o processo de branqueamento, além dos potenciais ganhos de drenabilidade, com consequências positivas no andamento de máquina.

Essas lignoceluloses nanofibriladas de eucalipto (E) e pinus (P), aplicadas como aditivos em polpa kraft não branqueada de pinus para a produção de papéis kraftliner e sackkraft nanoestruturados, resultaram em significativa redução do consumo de energia no refino e mostraram efeitos muito positivos nas propriedades mecânicas dos papéis nanoestruturados produzidos. 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.

APÊNDICE A

Tabela 1A – Resultados do branqueamento da polpa celulósica kraft de pinus (kappa 30), até alvura de 90% ISO.

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento											
	MARRROM	O	D	(EP)	D(a)	D(b)	D(b)	D(int)	P(a)	P(b)	P(c)	P(int)
Consistência, %	-	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Temperatura, °C	-	95	70	85	85	85	85	85	90	90	90	90
Tempo, min	-	90	30	60	120	120	120	120	60	60	60	60
Pressão, kPa	-	700	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₂ , kg/tas	-	25,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	-	-	0,26	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , como ClO ₂ , kg/tas	-	-	16,2	-	10,0	12,0	14,0	12,0	-	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/tas	-	-	-	5,0	-	-	-	-	3,0	3,0	3,0	3,0
H ₂ SO ₄ , kg/tas	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NaOH, kg/tas	-	25,0	0,8	11,0	1,2	2,2	2,8	2,2	4,5	4,5	4,5	4,5
pH final	-	11,7	3,2	10,9	3,8	3,9	3,8	3,8	10,7	10,8	10,6	10,8
Consumo de Reagentes, %	-	-	100	78,8	100	99,3	99,4	99,7	79,6	84,7	82,2	81,3
Número Kappa	30,0	16,4	-	2,7	-	-	-	-	-	-	-	0,9
Alvura, % ISO	28,9	30,1	54,2	75,5	85,6	87,7	88,2	87,9	89,4	90,0	90,2	90,0
Reversão de Alvura, % ISO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,8
Viscosidade, dm ³ /kg	1129	931	-	849	-	-	-	-	-	-	-	728
HexA, mmol/kg	37,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0

Tabela 2A – Resultados do branqueamento da polpa celulósica kraft de eucalipto (kappa 18), até alvura de 90% ISO.

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento							
	MARROM	O	D	(EP)	D(a)	D(b)	D(c)	D(int)
Consistência, %	-	11	11	11	11	11	11	11
Temperatura, °C	-	95	90	85	85	85	85	85
Tempo, min	-	60	120	60	120	120	120	120
Pressão, kPa	-	700	-	-	-	-	-	-
O ₂ , kg/tas	-	20,0	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	-	-	0,26	-	-	-	-	-
ClO ₂ , como ClO ₂ , kg/tas	-	-	11,6	-	2,0	3,0	4,0	2,7
H ₂ O ₂ , kg/tas	-	-	-	5,0	-	-	-	-
H ₂ SO ₄ , kg/tas	-	-	7,0	-	1,2	0,5	-	0,5
NaOH, kg/tas	-	20,0	-	11,0	-	-	0,5	-
pH final	-	11,5	3,2	11,2	5,3	5,3	5,5	5,4
Consumo de Reagentes, %	-	-	100	53,3	100	100	100	100
Número Kappa	18,0	11,7	-	2,0	-	-	-	0,8
Alvura, % ISO	34,4	47,4	70,2	87,5	89,8	90,1	90,7	90,0
Reversão de Alvura, % ISO	-	-	-	-	-	-	-	2,5
Viscosidade, dm ³ /kg	1108	1008	-	822	-	-	-	800
HexA, mmol/kg	74,4	-	-	-	-	-	-	6,8

APÊNDICE B

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

Adição de LCNF-E (%)	Número de revoluções	Consumo de energia (Wh)	°SR	IT (N.m/g)	IA (kPa.m ² /g)	RCT (kN/m)	CMT (N)	RPA (s/100 cm ³)
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

°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.

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

Adição de LCNF-P (%)	Número de revoluções	Consumo de energia (Wh)	°SR	IT (N.m/g)	IA (kPa.m ² /g)	RCT (kN/m)	CMT (N)	RPA (s/100 cm ³)
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

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

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 ²
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 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 ²
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

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

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

LCNF (%)	Equações ajustadas	R ²
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 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

LCNF (%)	Equações ajustadas	R ²
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

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

Tabela 7B – 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 ²
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 8B – Equações de regressão ajustadas para os índices de arrebetamento em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P

LCNF (%)	Equações ajustadas	R ²
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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tabela 11B – 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 ²
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 12B – Equações de regressão ajustadas para o CMT em função do consumo de energia de refino: 0, 1, 3 e 5% de LCNF-P

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

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

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 ²
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 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

LCNF (%)	Equações ajustadas	R ²
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

APÊNDICE C

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

Adição de LCNF-E (%)	Número de revoluções	Consumo de energia (Wh)	°SR	IR (mN.m ² /g)	IT (N.m/g)	IA (kPa.m ² /g)	MOE (MN.m/kg)	RPA (s/100 cm ³)
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

°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.

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

Adição de LCNF-P (%)	Número de revoluções	Consumo de energia (Wh)	°SR	IR (mN.m ² /g)	IT (N.m/g)	IA (kPa.m ² /g)	MOE (MN.m/kg)	RPA (s/100 cm ³)
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

°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

Tabela 3C – 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 ²
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 4C – 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 ²
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 5C – 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 ²
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

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

Tabela 6C – 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

LCNF (%)	Equações ajustadas	R ²
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

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

Tabela 7C – 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

LCNF (%)	Equações ajustadas	R ²
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

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

Tabela 8C – 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

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

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

Tabela 9C – 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 ²
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 10C – 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

LCNF (%)	Equações ajustadas	R ²
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

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

Tabela 11C – 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

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

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

Tabela 12C – 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

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

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

Tabela 13C – 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 ²
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 14C – 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

LCNF (%)	Equações ajustadas	R ²
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