



**CAIO CESAR NEMER MARTINS**

**EFEITO DA HORNIFICAÇÃO DAS FIBRAS NO  
PROCESSO DE OBTENÇÃO DAS  
MICRO/NANOFIBRILAS DE CELULOSE**

**LAVRAS – MG**

**2019**

**CAIO CESAR NEMER MARTINS**

**EFEITO DA HORNIFICAÇÃO DAS FIBRAS NO PROCESSO DE OBTENÇÃO  
DAS MICRO/NANOFIBRILAS DE CELULOSE**

Trabalho de Conclusão de Curso  
de graduação apresentado à  
Universidade Federal de Lavras,  
como parte das exigências do  
Curso de Engenharia Florestal,  
para obtenção de título de  
Bacharel.

Orientador

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli

Coorientador

MSc. Matheus Cordazzo Dias

**Lavras – MG**

**2019**

**CAIO CESAR NEMER MARTINS**

**EFEITO DA HORNIFICAÇÃO DAS FIBRAS NO PROCESSO DE OBTENÇÃO  
DAS MICRO/NANOFIBRILAS DE CELULOSE**

Trabalho de Conclusão de Curso  
de graduação apresentado à  
Universidade Federal de Lavras,  
como parte das exigências do  
Curso de Engenharia Florestal,  
para obtenção de título de  
Bacharel.

APROVADO em 18 de novembro de 2019.

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli UFLA

Msc. Alisson Farley Soares Durães UFLA

Msc. Maressa Carvalho Mendonça UFLA

Orientador

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli

Coorientador

MSc. Matheus Cordazzo Dias

**LAVRAS – MG**

**2019**

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a Deus por sempre estar comigo nessa longa caminhada.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Ciências Florestais, pela graduação de qualidade.

Ao meu orientador, prof. Gustavo Henrique Denzin Tonoli, ao meu coorientador, Matheus Cordazzo Dias, aos componentes da banca, Maressa Carvalho Mendonça e Alisson Farley Soares Durães por toda orientação e incentivo.

À minha mãe Célia, meu pai Antônio e minha irmã Jéssica por todo amor, carinho e incentivo a sempre seguir em frente.

A todos os meus amigos de Lavras, em especial Jefferson, Pedro, Murillo, Paula, Hudson, Josiane, Rafaela, Victória, Mário e Mayck.

A todos os meus companheiros de laboratório por toda ajuda e amizade nesses anos da minha graduação.

A todos os meus amigos de Visconde do Rio Branco, em especial Felipe, Jeferson, Raquel e Ketheleen.

## **DEDICATÓRIA**

À minha família por todo carinho, amor e apoio em todos esses anos dedico.

## RESUMO

As micro/nanofibrilas de celulose são unidades fibrilares resultantes de combinações lineares de longas cadeias de celulose, formando um emaranhado de redes que se entrelaçam. Características como grande abundância, origem natural, renovável, elevada resistência à tração e módulo de elasticidade, credenciam este biopolímero a substituir os polímeros de origem sintética. Entretanto, o alto consumo energético para obtenção das micro/nanofibrilas de celulose por meio do processo mecânico é considerado o principal fator limitante para a implementação da sua produção em escala industrial. Este trabalho teve por objetivo avaliar o efeito da hornificação das fibras em relação ao processo de obtenção das micro/nanofibrilas de celulose, além de verificar a eficiência dos pré-tratamentos das fibras de *Eucalyptus* sp. com NaOH 5% 2 h e NaOH 10% 1 h em relação a obtenção das micro/nanofibrilas de celulose e redução do consumo energético durante a fibrilação. Os pré-tratamentos foram realizados tanto para as polpas secas quanto para as não secas em estufa. As micro/nanofibrilas foram obtidas por meio de um fibrilador mecânico (Super Masscolloider) e, posteriormente, foram realizadas análises químicas, morfológicas, Índice de Retenção de Água (IRA), teste de turbidez, ensaio mecânico dos filmes, além de avaliar o consumo energético de cada pré-tratamento durante o processo de fibrilação. Os resultados obtidos mostraram que o teor de hemiceluloses removido das fibras após os pré-tratamentos influenciou o grau de fibrilação das fibras, sendo que em pré-tratamentos com altas concentrações de NaOH houve intensa remoção das hemiceluloses e por isso, o processo de obtenção das micro/nanofibrilas foi prejudicado de forma significativa. Os pré-tratamentos causaram aumento da curvatura das fibras, principalmente nas fibras pré-tratadas com NaOH 10% 1 h devido à maior retirada dos componentes da parede celular das fibras. O pré-tratamento NaOH 10% 1 h não foi considerado efetivo para o processo de fibrilação das fibras. O pré-tratamento NaOH 5% 2 h foi considerado o mais eficiente em relação a redução do consumo energético durante o processo de fibrilação, além de ser eficaz no processo de obtenção e individualização das micro/nanofibrilas. Em relação ao processo de hornificação das fibras secas em estufa após os pré-tratamentos, observou-se que tal procedimento foi prejudicial na redução do consumo energético e obtenção das micro/nanofibrilas das fibras. O pré-tratamento NaOH 5% 2 h não secas foi o mais eficiente entre os pré-tratamentos testados, apresentando grande quantidade de micro/nanofibrilas individualizadas e redução do consumo energético durante a fibrilação.

**Palavras-chave:** Consumo energético. Pré-tratamentos. Intumescimento. Hornificação. Fibrilação.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Imagens de microscopia de luz de fibras de EUC não branqueada após os pré-tratamentos químicos.....	29
Figura 2 - Imagens de microscopia de luz de suspensões de polpa EUC não branqueada após as 5 passagens no fibrilador .....	32
Figura 3 - Imagens do microscópio eletrônico de transmissão (MET) de EUC sem pré-tratamento (ST) e tratadas, mostrando o aspecto geral das micro/nanofibrilas obtidas com 5 passagens pelo desfibrilador.....	34
Figura 4 - Distribuição de diâmetros do material fibrilado obtido das polpas EUC sem tratamento (ST) e pré-tratadas. ....	36
Figura 5 - Resultado da turbidez do sobrenadante das suspensões de micro/nanofibrilas para as polpas de EUC não branqueadas sem e com pré-tratamentos.....	37
Figura 6 - Evolução do consumo energético acumulado com o aumento do número de passagens pelo fibrilador mecânico para as polpas de EUC ST e em diferentes pré-tratamentos. ....	38

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores médios de rendimento de cada pré-tratamento das polpas de <i>Eucalyptus</i> sp.....	27
Tabela 2 - Valores médios e desvio padrão da composição química das polpas de <i>Eucalyptus</i> sp.....	28
Tabela 3 - Valores médios e desvio padrão das propriedades morfológicas das fibras obtidas pelo equipamento de análise de fibras, para a polpa de EUC com e sem pré-tratamento antes da fibrilação mecânica.....	30
Tabela 4 - Valores médios de consumo de energia para formação de gel no processo de fibrilação e informações sobre o processo de fibrilação para os diferentes pré-tratamentos da polpa de <i>Eucalyptus</i> sp. ....	39
Tabela 5 - Valores médios e desvio padrão das propriedades mecânicas dos filmes oriundos da polpa de EUC com e sem pré-tratamentos.....	40

## **LISTA DE SIGLAS**

EUC - Eucalipto

IRA - Índice de Retenção de Água

LM - Microscopia de Luz

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

NaOH - Hidróxido de Sódio

NTU - Unidade de Turbidez Nefelométrica

## SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE .....	11
1. INTRODUÇÃO .....	11
2. OBJETIVOS.....	12
2.1 Objetivo geral .....	12
2.2 Objetivos específicos .....	12
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	13
3.1 Celulose, lignina e hemiceluloses .....	13
3.2 Micro/nanofibrilas de celulose: Generalidades, meios de obtenção e aplicações	14
3.3 Fibrilação mecânica e consumo energético .....	15
3.4 Pré-tratamento alcalino .....	16
3.5 Considerações finais acerca do referencial teórico .....	17
SEGUNDA PARTE - ARTIGO .....	22
TERCEIRA PARTE .....	46
CONSIDERAÇÕES FINAIS DESTE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO	46

## **APRESENTAÇÃO DESTE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)**

A primeira parte deste TCC apresenta uma introdução com as justificativas para realização do presente trabalho, os objetivos, referencial teórico para entendimento do leitor acerca do trabalho e as respectivas referências bibliográficas.

A segunda parte apresenta o artigo científico resultante deste trabalho, contendo introdução, os objetivos, a metodologia utilizada, os resultados obtidos, as discussões e as conclusões.

A terceira parte apresenta as considerações finais, bem como sugestões para futuros trabalhos.

## **PRIMEIRA PARTE**

### **1. INTRODUÇÃO**

A crescente quantidade de resíduos produzidos nas últimas décadas associado aos seus impactos devastadores ao meio ambiente, principalmente em relação ao elevado tempo de decomposição dos materiais oriundos de fontes não renováveis e o descarte inadequado dos mesmos, vêm estimulando empresas a investirem cada vez mais em matérias-primas de caráter sustentável. Uma opção que se apresenta viável diante desse cenário é a substituição de polímeros derivados do petróleo por polímeros naturais, conhecidos também como biopolímeros (Dias et al., 2019).

A celulose é um tipo de biopolímero apontado como um dos melhores para a substituição dos polímeros sintéticos. A celulose pode servir como fonte de matéria-prima para diversos produtos, tais como na fabricação do papel, roupas e até mesmo na construção civil. Além de ser altamente versátil, a celulose apresenta ainda como vantagem o fato de ser o biopolímero mais abundante na terra e de ser de origem renovável e biodegradável.

Uma alternativa bastante promissora oriunda da celulose são as micro/nanofibrilas de celulose. Esses materiais têm ganhado espaço no setor industrial principalmente devido à alta resistência mecânica, baixa densidade comparada a outros materiais e elevada área superficial. As micro/nanofibrilas de celulose podem ser obtidas através de nanocelulose bacteriana, processamento mecânico utilizando um moinho fibrilador ou um homogeneizador de alta pressão (Khalil et al., 2012). As polpas celulósicas podem ser pré-tratadas utilizando métodos químicos, mecânicos, enzimáticos e até mesmo a combinação entre eles para facilitação da obtenção das micro/nanofibrilas de celulose (Tibolla et al., 2017; Weigand et al., 2017; Tarrés et al., 2017).

O método mecânico por meio das forças de cisalhamento é considerado bastante promissor, porém ainda é bastante limitado para ser empregado em escala industrial devido ao alto consumo energético da operação, o que eleva o custo final de produção.

Diante disso, é necessário que se desenvolva metodologias que sejam eficientes e baratas para que então, seja possível a substituição de produtos oriundos de derivados do petróleo por produtos que contenham as micro/nanofibrilas de celulose em sua

formulação. Os pré-tratamentos das polpas celulósicas apresentam-se como uma possível solução para reduzir o gasto energético da operação.

Afim contribuir com a otimização do processo de obtenção de micro/nanofibrilas em escala industrial, esse trabalho teve objetivo avaliar o efeito da hornificação das fibras em relação ao processo de obtenção das micro/nanofibrilas de celulose, além de verificar a eficiência dos pré-tratamentos químicos das fibras de *Eucalyptus* sp. não branqueadas na obtenção das micro/nanofibrilas e redução do consumo energético durante a fibrilação.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar o efeito da hornificação das fibras de *Eucalyptus* sp. não branqueadas secas estufa após os pré-tratamentos químicos em relação ao processo de obtenção das micro/nanofibrilas de celulose e redução do consumo energético durante a fibrilação.

### **2.2 Objetivos específicos**

1. Verificar o efeito das concentrações dos pré-tratamentos das fibras de *Eucalyptus* sp. não branqueadas com NaOH 5% 2 h e NaOH 10% 1 h no consumo energético do equipamento para a fibrilação;
2. Avaliar a interação dos pré-tratamentos em relação as características químicas e morfológicas das fibras;
3. Verificar as mudanças das características morfológicas e estruturais das micro/nanofibrilas de acordo com o pré-tratamento utilizado;
4. Avaliar o efeito da secagem das polpas celulósicas após os pré-tratamentos em relação ao processo de obtenção das micro/nanofibrilas e consumo energético durante a fibrilação.

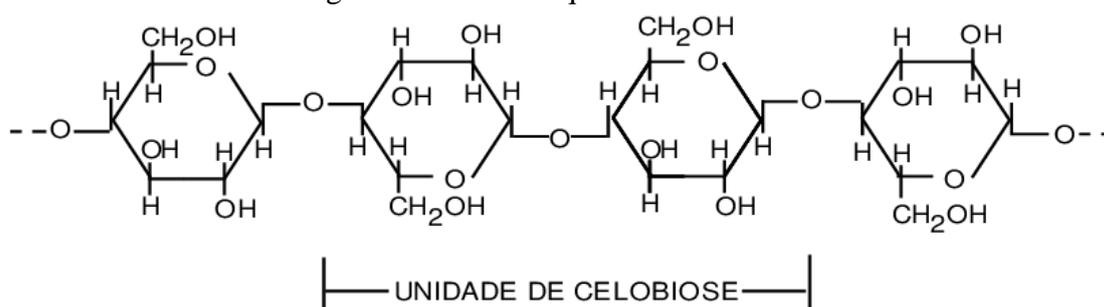
### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Celulose, lignina e hemiceluloses

Os materiais lignocelulósicos constituem o maior grupo de matéria-prima renovável, representando cerca de 60% da biomassa vegetal. Eles podem ser divididos em: resíduos de colheitas, madeira de folhosas, madeira de coníferas, resíduos celulósicos e biomassas herbáceas (Cardona et al., 2010). Esses materiais são constituídos por frações de celulose, lignina e hemiceluloses, sendo a composição aproximada de 40-50% de celulose, 25-30% de hemiceluloses e 15-20% de lignina.

A celulose é o composto orgânico com maior abundância na natureza pois é um componente básico da estrutura das células das plantas, sendo encontrada principalmente na parede celular secundária (Sarto; Sansigolo, 2010). A celulose é composta por monômeros de glicose, sendo que a junção de duas moléculas de glicose forma a celobiose, que é estrutura que se repete e são unidas por ligações  $\beta$  1-4 de unidades de anidroglicopirranose (Morán et al., 2008).

Figura 1 - Estrutura química da celulose.



Fonte: (Silva, 2015)

Elas são compostas por uma região amorfa e outra cristalina, formando a parede celular das fibras. A região amorfa apresenta desordem em sua estrutura enquanto a região cristalina possui um alto nível de organização das cadeias (Sjöström, 1981).

A celulose pode ser encontrada de forma natural nas plantas em geral, com destaque para a madeira, em alguns tipos de algas, bactérias e seres tunicados (Henriksson et al., 2007). Em relação a escolha da fibra vegetal ideal para ser utilizada na obtenção das micro/nanofibrilas, são feitas análises em que se considera questões econômicas, meios de extração, além da questão renovável e biodegradável da fibra (Mendonça, 2018).

Os polimorfos de celulose são estruturas que se formam nas regiões cristalinas da celulose. Essas estruturas formam arranjos geométricos que se repetem nos eixos principais e formam os cristais. Os polimorfos mais comuns são celuloses do tipo I e do tipo II e, por este motivo são as mais estudadas. A celulose do tipo I é nativa e por isso é a mais encontrada de forma natural. O processo de transformação da celulose do tipo I em celulose do tipo II e III pode ser feito através do processo de regeneração e mercerização. O processo de regeneração consiste em gerar uma solução de caráter

isotrópico que é extratada após a recristalização da celulose no processo de coagulação (Kroon-Batenburg et al., 1996). O processo de mercerização expõe a celulose do tipo I a tratamentos com elevadas concentrações de hidróxido de sódio ou até mesmo altas temperaturas (Klemm et al., 2005). O empacotamento antiparalelo da celulose do tipo II impede que a celulose seja revertida em celulose do tipo I devido a formação de ligações de hidrogênio em mais partes, o que gera uma estrutura mais estável e com menor energia (Damásio, 2015). Segundo Samir et al. (2005), a celulose do tipo IV pode ser obtida por meio de tratamentos térmicos da celulose do tipo III.

As hemiceluloses estão presentes na parede secundária das fibras e são constituídas por diversos monossacarídeos, tais como arabinose, xilose, manose e galactose. Essas estruturas possuem baixo grau de polimerização e caráter amorfo. As hemiceluloses possuem alta quantidade de hidroxilas livres em sua estrutura, o que possibilita a formação de ligações de hidrogênio com as moléculas de H<sub>2</sub>O. Desmaisons et al. (2017) afirma que a qualidade do processo de fibrilação está ligada diretamente ao teor de hemiceluloses, principalmente em relação à quantidade remanescente na parede celular das fibras após os pré-tratamentos químicos.

A lignina pode ser encontrada tanto na lamela média quanto na parede secundária. É composta por uma estrutura complexa e apresenta regiões hidrofóbicas ao longo da molécula. São formadas por unidades estruturais de fenil propano com ligações éter e ligação de carbono-carbono originando estruturas com alto grau de desordem e caráter amorfo (Cheng et al., 2017; Chundawat et al., 2011). Entretanto, a constituição química da lignina não é totalmente conhecida e este fato está relacionado principalmente às alterações em sua estrutura no processo de isolamento (Nada et al., 1998). A lignina pode ser aplicada em diversos processos químicos através da degradação de sua estrutura em frações de massas molares menores (Lora et al., 2002), além de servir como matéria-prima para a fabricação de biocombustíveis, fármacos e cosméticos.

### **3.2 Micro/nanofibrilas de celulose: Generalidades, meios de obtenção e aplicações**

As micro/nanofibrilas de celulose são unidades fibrilares oriundas de combinações lineares de monômeros de glicose compostas por regiões cristalinas e amorfas, formando um emaranhado de redes que se cruzam (Guimarães Jr et al., 2015; Dias et al., 2019).

Essas estruturas possuem diâmetros em escala nanométrica - i.e menor ou igual a 100 nm (Silva, 2015). As micro/nanofibrilas produzidas possuem aspecto de gel com elevado teor de água, que pode ainda ser convertido em pó através da secagem por aspersão (Kolakovic et al., 2011).

Entre as suas principais características, as micro/nanofibrilas de celulose ganham destaque por serem materiais que apresentam excelentes propriedades como alta razão de aspecto e elevada área superficial, o que torna possível a utilização desse material como reforço em compósitos devido as propriedades mecânicas superiores como elevada resistência à tração e módulo de elasticidade (Besbes; Vilar; Boufi, 2011; Saito et al., 2007).

Os métodos de produção das micro/nanofibrilas podem ser divididos em: *Bottom-up* e *Top-down*. O método *Bottom-up* gera um sistema a partir de uma base reduzida até chegar às micro/nanofibrilas (Hosono et al., 2005), como a glicose. O método *Top-down* parte de um sistema maior para um menor, neste caso, fibras para micro/nanofibrilas. Grande parte dos processos de obtenção das micro/nanofibrilas adotam o princípio do *Top-down* por ser mais simplificado. Apesar das inúmeras aplicações e vantagens, o gasto energético do processo de obtenção das micro/nanofibrilas de celulose é o principal ponto negativo do procedimento (Siró e Plakett, 2010).

Os processos de obtenção das micro/nanofibrilas de celulose podem ser subdivididos em químicos, físicos, mecânicos e biológicos (Frone et al., 2011). Além desses métodos apresentados, é possível a combinação entre eles com a finalidade de melhorar a qualidade da fibrilação da polpa celulósica. O método mecânico é o mais comumente utilizado para a obtenção das micro/nanofibrilas e entre esse grupo destacam-se o fibrilador (Syverud et al., 2011), o homogeneizador de alta pressão (Alcalá et al., 2013), o agitador mecânico (Cherian et al., 2008), o microfluidizador (Liu et al., 2017) e o cryocrushing (Hubbe et al., 2008).

Vários setores industriais estão desenvolvendo aplicações para as micro/nanofibrilas de celulose, tais como o setor farmacêutico (Akhlaghi; Berry; Tam, 2013; Mohd Amin et al., 2012; Villanova et al., 2011), setor alimentício, de tintas e cosméticos (Besbes; Vilar; Boufi, 2011), filmes e revestimento de embalagens (Azeredo et al., 2009; Ghaderi et al., 2014), setor automobilístico e construção civil através de biopolímeros, e nanocelulose bacteriana para o emprego na área médica (Klemm et al., 2011).

### **3.3 Fibrilação mecânica e consumo energético**

O processo mecânico de obtenção das micro/nanofibrilas de celulose ainda é bastante limitado para ser empregado em escala industrial devido ao alto consumo energético da operação. A fibrilação mecânica exige que a polpa celulósica passe por mais vezes pelo moinho para se obter o máximo de micro/nanofibrilas individualizadas, o que gera um aumento no gasto energético da operação (Henriksson et al., 2007). Nos casos em que se reduz o número de passagens da polpa celulósica pelo equipamento, o grau de fibrilação das fibras diminui e, conseqüentemente, gera um menor número de micro/nanofibrilas individualizadas (Chinga-Carrasco, 2011).

O Super MassColloider (Masuko Sangyo MKCA6-2) é um aparelho cujo funcionamento consiste na rotação de dois discos de pedra. Um dos discos é estático enquanto o outro gira quando a polpa celulósica está passando pelo equipamento. Durante a passagem da polpa, são geradas forças de cisalhamento que são capazes de romper as ligações de hidrogênio, o que torna possível a individualização das fibrilas localizadas na parede celular das fibras (Taniguchi e Okamura, 1998). O processamento mecânico não deve ser muito intenso pois pode gerar a degradação das micro/nanofibrilas, o que altera de forma significativa as propriedades finais do material (Mendonça, 2018). O produto final obtido através da fibrilação das polpas celulósicas no fibrilador pode apresentar fibras em escala micro ou até mesmo macro.

Com o objetivo de se reduzir o gasto energético, diversos pré-tratamentos químicos e enzimáticos têm sido propostos para permitir que as fibras fiquem mais expostas e, conseqüentemente, facilitar o processo de fibrilação. Os pré-tratamentos retiram lignina e hemiceluloses e, com isso facilitam o processo de obtenção das micro/nanofibrilas através de forças mecânicas (Pacaphol e Aht-Ong, 2017).

Dias et al. (2019) estudou o pré-tratamento das fibras de *Eucalyptus* sp. branqueadas com NaOH 5% 2 h e constatou que antes da aplicação do pré-tratamento, o processo de fibrilação consumiu 6580 kW.h/t e após aplicação do pré-tratamento, o consumo energético reduziu para 4050 kW.h/t, apresentando 38% de economia de energia até na passagem de formação de gel da suspensão, reforçando a eficiência dos pré-tratamentos químicos das fibras.

Existem alguns parâmetros que devem ser considerados no processo de fibrilação, entre eles está o processo de hornificação das fibras. A hornificação pode ser definida como um conjunto de fenômenos físico-químicos que ocorrem nas fibras durante o processo de retirada de água (Ballesteros et al., 2017). As mudanças que ocorrem na estrutura das fibras são consideradas quase irreversíveis, visto que as propriedades iniciais não são recuperadas após a reidratação (Santos, 2005). Algumas conseqüências podem ser associadas ao processo de hornificação, tais como: possível colapso superficial das fibras, rearranjo das cadeias de celulose, resultando em modificações das propriedades mecânicas das fibras, enrijecimento da estrutura polimérica das fibras, limitação do intumescimento das fibras e perda de capacidade de ligações entre fibrilas (Weise et al., 1996).

Outro parâmetro comumente considerado no processo de fibrilação é o intumescimento das fibras. Esse fenômeno pode ser descrito como sendo o aumento considerável da área de contato da fibra promovido pelo pré-tratamento químico com conseqüente ganho de água pela formação de ligações de hidrogênio com as hidroxilas livres das hemiceluloses (Weise; Paulapuro, 1999). Alguns fatores podem influenciar o processo de intumescimento das fibras, tais como: diferença de pressão osmótica, diferença de pH, diferença na concentração de metais e na solução (Klock et al., 2005). Como dito anteriormente, a água é um composto polar e possui grande afinidade com as hemiceluloses. Portanto, os pré-tratamentos das fibras que causam menor degradação das hemiceluloses serão aqueles que proporcionarão melhor intumescimento das fibras, e por conseqüência maior flexibilidade, mobilidade e área de ligação, possibilitando maior obtenção das micro/nanofibrilas de celulose (Klemm et al., 2006).

### **3.4 Pré-tratamento alcalino**

Os pré-tratamentos alcalinos podem ser conduzidos utilizando-se inúmeras bases. Entretanto, os pré-tratamentos geralmente são realizados utilizando o hidróxido de sódio (NaOH). Tal fato se deve principalmente a ótima resposta que esse pré-tratamento oferece ao final do processo, sendo eficaz na retirada de lignina, hemiceluloses, ceras e óleos, é menos impactante ao ambiente, além de promover a despolimerização da celulose amorfa, o que pode gerar melhorias das características mecânicas das fibras (Ibrahim et al., 2010).

O pré-tratamento químico promove o intumescimento das fibras através do ganho de água na fibra, o que permite que as fibras fiquem mais disponíveis para serem fibriladas (Dias et al., 2019). Porém, em altas concentrações de álcali, o pré-tratamento pode afetar de forma negativa a estrutura cristalina da celulose, promovendo uma redução da resistência mecânica das fibras (Beltrami; Scienza; Zheng et al., 2002).

Os pré-tratamentos alcalinos utilizando o NaOH podem variar a temperatura, o tempo de reação, além da concentração que deve variar entre 1% a 12%. Segundo Klemm et al. (2005) em concentrações mais elevadas (12% a 20%) ocorre o processo de mercerização, como já explicado no tópico 3.1. Quando submetidas a elevadas concentrações, as fibras sofrem o processo de intumescimento mais alto. Todavia, se esse valor de intumescimento for muito elevado, o processo de remoção das hemiceluloses é dificultado de forma significativa, o que pode gerar impactos negativos na obtenção das micro/nanofibrilas.

### **3.5 Considerações finais acerca do referencial teórico**

Esta revisão bibliográfica buscou apresentar informações relevantes para melhor entendimento sobre a celulose, suas generalidades e aplicações. Foram citados também métodos de obtenção das micro/nanofibrilas, pré-tratamentos alcalinos que buscam otimizar o processo de obtenção, além do consumo energético necessário para a extração das micro/nanofibrilas.

A escolha dos experimentos que foram realizados nessa pesquisa foi embasada nos tópicos apresentados. É bastante notório a necessidade pela busca de pré-tratamentos que reduzam o gasto energético na fibrilação mecânica e que torne o processo viável economicamente de ser aplicado em escala industrial. A partir das constatações realizadas em revisão de literatura, foram sugeridos pré-tratamentos alcalinos utilizando hidróxido de sódio (NaOH) em fibras celulósicas de *Eucalyptus* sp. não branqueadas com o objetivo de promover o intumescimento das fibras, tornando a superfície das mesmas mais expostas ao cisalhamento mecânico e buscando a redução do gasto energético do processo. Essa pesquisa teve por objetivo avaliar o efeito da hornificação das fibras em relação ao processo de obtenção das micro/nanofibrilas de celulose, além de verificar a eficiência dos pré-tratamentos químicos na redução do consumo energético durante a fibrilação das fibras de *Eucalyptus* sp. não branqueadas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKHLAGHI, S. P.; BERRY, R. C.; TAM, K. C. Surface modification of cellulose nanocrystal with chitosan oligosaccharide for drug delivery applications. **Cellulose**, v. 20, n. 4, p. 1747–1764, 2013.
- ALCALÁ, M.; GONZALEZ I.; BOUFI, S.; VILASECA, F.; MUTJÉ, P. All-cellulose composites from unbleached hardwood kraft pulp reinforced with nanofibrillated cellulose. **Cellulose**, v. 20, p. 2909-2921, 2013.
- AZEREDO, H. M. C. et al. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. **Journal of Food Science**, v. 74, n. 5, p. 31–35, 2009.
- BALLESTEROS, J. E. M.; SANTOS, V.; MARMOL, G.; FRIAS, M.; FIORELLI, J. Potential of the hornification treatment on eucalyptus and pine fibers for fiber-cement applications. **Cellulose**, v. 24, n. 5, p. 2275-2286, 2017.
- BELTRAMI, L. V. R.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Efeito do tratamento alcalino de fibras de curauá sobre as propriedades de compósitos de matriz biodegradável. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 3, p. 388–394, 2014.
- BESBES, I.; VILAR, M. R.; BOUFI, S. Nanofibrillated cellulose from Alfa, Eucalyptus and Pine fibres: Preparation, characteristics and reinforcing potential. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1198–1206, 2011.
- CARDONA, C. A.; QUINTERO, J. A.; PAZ, I. C. Production of bioethanol from the sugar cane bagasse: Status and Perspectives. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 54-60, 2010.
- CHENG, H. LIU, J. L. X.; CHEN, D.; XUE Y.; LIU., P.; LIN, H.; HAN, S. A review on the pretreatment of lignocelluloses for high-value chemicals. **Fuel processing technology**, v.160, p. 196-206, 2017.
- CHERIAN, B. M. et al. A novel method for the synthesis of cellulose nanofibril whiskers from banana fibers and characterization. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 14, p. 5617–5627, 2008.
- CHINGA-CARRASCO, G. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. **Nanoscale research letters**, v. 6, n. 1, p. 417, 2011.
- CHUNDAWAT, Shishir PS et al. Deconstruction of lignocellulosic biomass to fuels and chemicals. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 2, p.121-145, 2011.
- DAMÁSIO, R. A. P. **Caracterização e aplicações de celuloses nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC)**. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

DESMAISONS, J.; BOUTONNET, E.; RUEFF, M.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. A new quality index for benchmarking of different cellulose nanofibrils. **Carbohydrate polymers**, v. 174, p. 318-329, 2017.

DIAS, M. C., MENDONÇA, M. C., DAMÁSIO, R. A. P., ZIDANES, U. L., MORI, F. A., FERREIRA, S. R., TONOLI, G. H. D. Influence of hemicelluloses content of *Eucalyptus* and *Pinus* fibers on grinding process for obtaining cellulose micro/nanofibrils. **Holzforschung**, v. 73, n.11, p. 1035-1046, 2019.

DIAS, J. G. S.; REIS., C. A.; GUIMARÃES, M. J., VAZ., L. E. V. S. B. Avaliação das propriedades de barreira de filmes de quitosana/montmorilonita para revestimento de couve de folhas (brassica oleracea l. var. acephala). **Revista Brasileira de Iniciação**, v. 5, n. 3, p. 16-27, 2018.

FRONE, A. N.; PANAITESCU, D. M.; DONESCU, D. Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano- fibers. **UPB Scientific Bulletin**, v. 73, p. 133152, 2011.

GHADERI, M. et al. All-cellulose nanocomposite film made from bagasse cellulose nanofibers for food packaging application. **Carbohydrate Polymers**, v. 104, n. 1, p. 59–65, 2014

IBRAHIM, N. A.; HADITHON, K. A.; ABDAN, K. Effect of fiber treatment on mechanical properties of kenaf fiber-ecoflex composites. **J Reinf Plast Compos**, v. 29, n. 14, p. 2192-2198, 2010.

HENRIKSSON, M. et al. An environmentally friendly method for enzymeassisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 8, p. 3434–3441, 2007.

HOSONO, E.; FUJIHARA, S.; HONMA, I.; ZHOU, H. Superhydrophobic perpendicular nanopin film by the bottom-up process. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 39, p. 13458-13459, 2005.

HUBBE, M. A.; ROJAS O. J., LUCIA L. A.; SAIN, M. Cellulosic Nanocomposites: A Review. **Bioresources**, v 3, p. 929-980, 2008.

KADAM, K. L; FORREST, L. H; JACOBSON, W. A. Rice straw as a lignocellulosic resource: collection, processing, transportation, and environmental aspects. **Biomass and Bioenergy**, v. 18, n. 3, p. 69-89, 2000.

KHALIL, H. A.; BHAT, A. H.; YUSRA, A. I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 963-979, 2012.

KLEMM, D. et al. Nanocelluloses as innovative polymers in research and application. **Advances in Polymer Science**, v. 205, n. 1, p. 49–96, 2006.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.

- KLEMM, D. et al. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 24, p. 5438–5466, 2011.
- KLOCK, U. et al. **Química da madeira**. Curitiba: UFPR, v. 3, 2005.
- KOLAKOVIC, R.; PELTONEN, L.; LAAKSONEN, T.; PUTKISTO, K.; LAUKKANEN, A.; HIRVONEN, J. Spray-Dried Cellulose Nanofibers as Novel Tablet Excipient. **American Association of Pharmaceutical Scientists**, v. 12, n. 4, p. 1366-1373, 2011.
- KROON-BATENBURG, L. M. J.; BOUMA B.; KROON J. Stability of Cellulose Studied by MD Simulations. Could Mercerized Cellulose II Be Parallel? **Macromolecules**, v. 29, n. 17, p. 5695-5699, 1996.
- LIU, Qi et al. Isolation of high-Purity cellulose nanofibers from wheat straw through the combined environmentally friendly methods of steam explosion, microwave-assisted hydrolysis, and microfluidization. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 7, p. 6183-6191, 2017.
- LORA J. S; GLASSER W. G, Recent Industrial applications of lignin: A sustainable alternative to Nonrenewable materials. **Journal of Polymers Environment**, v. 10, p. 39-48, 2002.
- MENDONÇA, M. C. **Pré-tratamentos alcalinos como facilitadores da obtenção de nanofibrilas de polpas celulósicas não branqueadas**. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2018.
- MOHD AMIN, M. C. I. et al. Synthesis and characterization of thermo- and pHresponsive bacterial cellulose/acrylic acid hydrogels for drug delivery. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 2, p. 465–473, 2012.
- MORÁN, J. I. et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v. 15, n. 1, p. 149–159, 2008.
- NADA, A. A. M. A.; YOUSEF, M. A.; SHAFFEIB, K. A.; SALAHB, A. M. Infrared spectroscopy of some treated lignins. **Polymer Degardation and Stability**, v. 62, p. 157-163, 1998.
- PACAPHOL, K.; AHT-ONG, D. Preparation of hempanofibers from agricultural waste by mechanical defibrillation in water. **JournalofCleanerProduction**, v. 142, p. 1283-1295, 2017.
- SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 612-626, 2005.

- SANTOS, R. F. **Efeito do teor e estrutura de xilana de polpas brancas de E. globulus na sua tendência para a hornificação.** (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química-Universidade de Aveiro, Aveiro, 2005.
- SARTO, C.; SANSIGOLO, C. A. Cinética da remoção dos extrativos da madeira de *Eucalyptus grandis* durante polpação Kraft. **Acta Scientiarum Technology**, v. 32, n. 3, p. 227-235, 2010.
- SILVA, J. C. **Biorefinery of lignocellulosic materials: novel products, methods and applications of forest and agricultural feedstocks.** (Tese de Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.
- SIRO, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, p. 459–494, 2010.
- SJÖSTRÖM. E. Wood Chemistry fundamentals and applications. **New York: Academic Press**, 1981.
- SYVERUD, K.; CARRASCO, G.C.; TOLEDO, J.; TOLEDO, P.G. A comparative study of *Eucalyptus* and *Pinus radiata* pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, v. 84 p. 1033–1038, 2011
- TANIGUCHI, Takashi; OKAMURA, Keizo. New films produced from microfibrillated natural fibres. **PolymerInternational**, v. 47, n. 3, p. 291-294, 1998.
- TARRÉS, Q.; BOUFI, S.; MUTJE, P.; DELGADO-AGUIAR, M. Enzymatically hydrolyzed and TEMPO-oxidized cellulose nanofibers for the production of nanopapers: morphological, optical, thermal and mechanical properties. **Cellulose**, v. 24, n. 9, p. 3943-3954, 2017.
- TIBOLLA, H.; PELISSARI, F. M.; RODRIGUES, M. I.; MENEGALLI, F. C. Cellulose nanofibers produced from banana peel by enzymatic treatment: Study of process conditions. **Industrial crops and products**, v. 95, p. 664-674, 2017.
- VILLANOVA, J. C. O. et al. Pharmaceutical acrylic beads obtained by suspension polymerization containing cellulose nanowhiskers as excipient for drug delivery. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 42, n. 4, p. 406–415, mar. 2011.
- WEIGAND, L.; MOSTAME, S.; BRANDT-TALBOT, A.; WELTON, T.; HALLET., J. P. Effect of pretreatment severity on the cellulose and lignin isolated from *Salix* using ionoSolv pretreatment. **Faraday discussions**, v. 202, p. 331-349, 2017.
- WEISE, U.; MALONEY, T.; PAULAPURO H. Quantification of water in different states of interaction with wood pulp fibres. **Cellulose**, v. 80, n. 2, p. 451-462, 1996.
- WEISE, U.; PAULAPURO H. Effect of drying and rewetting cycles on fibre swelling. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 25, n 5, p. 612-621, 1999.
- ZHENG, H. et al. Cellulose/chitin films blended in NaOH/urea aqueous solution. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, n. 7, p. 1679–1683, 2002.

## SEGUNDA PARTE - ARTIGO

### Efeito da hornificação das fibras no processo de obtenção das micro/nanofibrilas de celulose

C. C. N. Martins<sup>a\*</sup>, M. C. Mendonça<sup>a</sup>, M. C. Dias<sup>a</sup>, A. F. S. Durães<sup>a</sup>, M. E. S. Alvarenga<sup>a</sup>, M. R. B. S. Silva<sup>a</sup>, B. G. Oliveira<sup>a</sup>, G. H. D. Tonoli<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Lavras, C.P. 3037, 37200-000, Lavras, MG, Brasil. \*email: caionemer13@hotmail.com

#### RESUMO

Materiais em escala nanométrica tem despertado interesse do ambiente acadêmico e industrial devido ao aumento considerável das propriedades químicas e físicas. As micro/nanofibrilas de celulose apresentam-se como possíveis substitutos de polímeros sintéticos derivados do petróleo devido a características como: abundância, origem natural, renovável, elevada resistência à tração e módulo de elasticidade. Entretanto, o alto consumo energético durante o processo de fibrilação das fibras é considerado o principal fator limitante para a implementação do processo de produção das micro/nanofibrilas em larga escala. Este trabalho teve por objetivo avaliar o efeito da hornificação das fibras em relação ao processo de obtenção das micro/nanofibrilas de celulose, além de verificar a eficiência dos pré-tratamentos das fibras de *Eucalyptus* sp. em relação a obtenção das micro/nanofibrilas de celulose e redução do consumo energético. Foram avaliados pré-tratamentos de NaOH 5% e tempo de reação de 2 h e NaOH 10% e tempo de reação de 1 h. As micro/nanofibrilas foram obtidas por meio do processo mecânico utilizando um fibrilador (Super MassColloider) e o consumo energético foi monitorado em cada fibrilação. O comprimento e largura das fibras pré-tratadas com NaOH reduziram significativamente, principalmente em pré-tratamentos mais intensos. A remoção das hemiceluloses da parede celular das fibras foi um fator importante em relação ao grau de fibrilação das fibras, sendo que o pré-tratamento das fibras com NaOH 10% 1 h não apresentou resultado satisfatório em relação ao grau de fibrilação das fibras. O pré-tratamento das fibras com NaOH 5% 2 h aumentou o Índice da Retenção de Água (IRA), além de ser o pré-tratamento que apresentou o menor consumo energético, promovendo uma economia de energia de 48% com formação de gel na 3ª passagem. Ao comparar os resultados obtidos das polpas secas e das não secas após os pré-tratamentos, observou-se que os resultados das polpas não secas foram mais satisfatórios que os das secas em relação ao grau de fibrilação das fibras e redução do consumo energético, o que destaca a influência negativa do processo de secagem das fibras por intermédio do processo de hornificação das fibras.

**Palavras-chave:** Consumo energético. Pré-tratamentos. Intumescimento.

## 1. INTRODUÇÃO

A celulose é um biopolímero que se destaca por diversos motivos, tais como abundância, caráter renovável, não é tóxica ao ambiente e é biodegradável após o seu descarte. Com o avanço da tecnologia do setor industrial, atingiu-se a escala nanométrica de diversos materiais. É neste contexto que surge as micro/nanofibrilas de celulose, que vêm despertando interesse cada vez maior do meio acadêmico e setor industrial.

As micro/nanofibrilas de celulose são materiais que possuem diâmetro menor que 100 nm e comprimento que pode alcançar mais de 10  $\mu\text{m}$  (Khalil et al., 2012). As micro/nanofibrilas de celulose vem ganhando espaço para serem empregadas em materiais compósitos devido as suas propriedades mecânicas superior como elevada resistência à tração e módulo de elasticidade (Besbes; Vilar; Boufi, 2011; Saito et al., 2007).

Vários setores industriais estão desenvolvendo aplicações para as micro/nanofibrilas de celulose, tais como o setor farmacêutico (Mohd Amin et al., 2012), setor alimentício, de tintas e cosméticos (Besbes; Vilar; Boufi, 2011), filmes e revestimento de embalagens (Ghaderi et al., 2014), setor automobilístico e construção civil através de biopolímeros, e nanocelulose bacteriana para o emprego na área médica (Klemm et al., 2011).

A obtenção das micro/nanofibrilas pode ser feita através de métodos mecânicos, químicos e enzimáticos. O método mais usual de obtenção das micro/nanofibrilas é o mecânico. Porém, o alto gasto energético da operação é o principal fator limitante para que o procedimento seja aplicado em escala industrial. É diante deste fato que os pré-tratamentos das polpas celulósicas são necessários para que seja possível a otimização do processo. Os pré-tratamentos alcalinos associados ao método mecânico é considerado uma alternativa viável para reduzir o consumo energético operacional. Ao submeter as polpas celulósicas ao pré-tatamento, as ligações de hidrogênio são enfraquecidas, o que torna o processo mais eficiente (Kalia et al., 2014).

Alguns autores já testaram pré-tratamentos alcalinos de polpas celulósicas utilizando o NaOH como reagente em diferentes concentrações para a obtenção das micro/nanofibrilas. Wang et al. (2014) afirma que pré-tratamentos com altas concentrações alcalinas prejudica o processo de obtenção das micro/nanofibrilas devido ao processo de conversão da celulose I para celulose II (mercerização). De acordo com o autor, este processo gera maior agregação por interdigitação das micro/nanofibrilas nas paredes celulares, o que dificulta de forma significativa o acesso e individualização das micro/nanofibrilas. Dias et al. (2019) estudou pré-tratamentos alcalinos em fibras de *Eucalyptus* sp. branqueadas e demonstrou que o pré-tratamento NaOH 5% 2 h foi o mais eficaz em relação a obtenção das micro/nanofibrilas de celulose e redução do consumo energético durante o processo de fibrilação.

Diante do exposto, o objetivo desse estudo foi avaliar o efeito da hornificação das fibras em relação ao processo de obtenção das micro/nanofibrilas de celulose, além de verificar a eficiência dos pré-tratamentos químicos na redução do consumo energético durante a fibrilação das fibras de *Eucalyptus* sp. não branqueadas.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Materiais

Foram utilizadas polpa Kraft não branqueadas de *Eucalyptus* sp. da empresa Klabin S. A. (Paraná/Brasil). Em relação ao pré-tratamento químico, foi utilizado hidróxido de sódio (NaOH) da empresa Êxodo Científica (Sumaré/Brasil) e equipamentos.

### 2.2 Pré-tratamento alcalino

As polpas celulósicas foram secas em estufa de circulação de ar a 50°C por 24 h antes de realizar os pré-tratamentos. Em seguida, as fibras foram pré-tratadas com solução aquosa de NaOH 5% (m/v) por 2 h e 10 (m/v) por 1 h em peso a 80°C e mantidas sob agitação contínua a 800 rpm (Dias et al., 2019; Mendonça, 2018). Após a aplicação dos pré-tratamentos, as fibras foram submetidas a etapa de filtragem e lavagem repetidamente com água deionizada até atingir o pH neutro. O monitoramento do pH foi realizado utilizando fitas indicadoras de pH.

O experimento foi dividido em duas partes: polpas secas em estufa após os pré-tratamentos e polpas armazenadas ainda úmidas após os pré-tratamentos, sendo que ambas passaram pelo processo de lavagem após os pré-tratamentos. As primeiras polpas foram secas em estufa de circulação de ar a 50°C por 24 h após a aplicação dos pré-tratamentos e as outras foram armazenadas ainda úmidas em ambiente refrigerado a temperatura de  $5 \pm 3$  °C. As polpas sem pré-tratamento foram mantidas em suspensão antes da fibrilação. As polpas foram submetidas a agitação contínua (~800 rpm) a 80°C por 1 h e por 2 h.

### 2.3 Cálculo do rendimento

O cálculo do rendimento das polpas pré-tratadas baseou-se na Eq (1):

$$R = \frac{mf}{mi} \times 100 \quad \text{Eq (1)}$$

Onde,  $mf$  (gramas) é a massa final após os pré-tratamentos e  $mi$  (gramas) é a massa inicial.

## 2.4 Caracterizações das fibras

As polpas foram caracterizadas quimicamente antes e após os pré-tratamentos alcalinos. Os teores de lignina e monossacarídeos solúveis foram analisados no procedimento, sendo a lignina avaliada seguindo o padrão Tappi UM 250 (1976) e os monossacarídeos de acordo com Wallis; Wearne e Wright (1996). Para a análise, foi utilizado o sistema de cromatografia iônica ADionex ICS 5000 no Centro de Tecnologia da Klabin S.A.

O comprimento médio, o comprimento médio ponderado, a largura e a curvatura foram medidos utilizando um analisador de imagem de fibra (Valmet FS5, Finlândia).

## 2.5 Produção de micro/nanofibrilas por fibrilação mecânica

As polpas de celulose com e sem pré-tratamento foram mantidas em suspensão durante 6 dias em água deionizada na concentração de 2% em massa para gerar o intumescimento das fibras. Após este procedimento, as fibras foram submetidas ao processo de fibrilação mecânica utilizando o fibrilador Super MassColloider (MasukoSangyo MKCA6-2) do Laboratório de Nanotecnologia Florestal da Universidade Federal de Lavras, por meio de 5 passagens pelo equipamento a 1500 rpm (Guimarães et al., 2015; Scatolino et al., 2017; Tonoli et al., 2016).

## 2.6 Microscopia de luz (ML)

Foi utilizado um microscópio óptico de luz Nikon Eclipse E20 pertencente ao Laboratório de Biomateriais da Universidade Federal de Lavras para que inicialmente fosse possível analisar os níveis de fibrilações das fibras tratadas e sem pré-tratamentos após 5 passagens pelo equipamento. As amostras foram diluídas em água deionizada (0,75% m/m) e coradas com etanol-safranina (1% v/v) para gerar contrastes nas imagens.

## 2.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A morfologia das micro/nanofibrilas de celulose foi analisada em um microscópio Tecnai G2-12, com voltagem acelerada de 80 kV, realizado no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Lavras, Lavras - MG. O preparo das amostras e as configurações de uso do equipamento foram seguidas de acordo com as informações relatadas por Tonoli et al. (2016). As suspensões de micro/nanofibrilas foram obtidas na passagem 5 do fibrilador. Adicionou-se acetato de uranila durante o preparo da amostra com a finalidade de melhorar o contraste das amostras. Algumas gotas da suspensão já com o corante foram adicionadas em *grides* de cobre (400 mesh) com filme *formvar* (resina termoplástica) e secas antes da visualização no MET. Para medir os diâmetros das micro/nanofibrilas, utilizou-se o *software* ImageJ e foram medidas 200 estruturas individuais por pré-tratamento.

## 2.8 Consumo de energia durante a fibrilação

A energia consumida durante o processo fibrilação foi determinada segundo (Dias et al., 2019), considerando a corrente média gasta medida pelo amperímetro do fibrilador em cada passagem, a tensão do equipamento e o tempo de desfibrilação por tonelada de material fibrilado a 2% de concentração. O consumo de energia foi calculado baseado na Eq. 2:

$$EC = \frac{P \times h}{m} \quad Eq (2)$$

Em que EC é o consumo de energia (kW.h/t); P é a potência (em kW, tensão x corrente elétrica); h é o tempo (em horas) gasto durante a fibrilação; m é a massa do material (em toneladas).

## 2.9 Turbidez

As micro/nanofibrilas obtidas com pré-tratamentos e sem pré-tratamento foram dispersas em concentrações de 0,1% em massa, dispostas em tubos de ensaio e mantidas em regime de repouso por 1,5 h para que houvesse a decantação do material (adaptado de Winter et al., 2010). No equipamento Turbidímetro Plus Alfakit pertencente ao Laboratório de Nanotecnologia Florestal da Universidade Federal de Lavras, foram analisados o sobrenadante das suspensões após o tempo de repouso (1,5 h) das suspensões. Em cada análise foram realizadas três repetições.

## 2.10 Ensaio mecânicos dos filmes

Os filmes micro/nanocelulósicos foram confeccionados com gel formado na 5ª passagem das fibrilações segundo Guimarães et al. (2015). Foi preparado 40 mL de suspensão a 1% (m/v) para cada filme e logo após o preparo, esse material foi colocado em placas de acrílico com 15 cm de diâmetro. A suspensão foi submetida a secagem à temperatura ambiente até a formação dos filmes.

Para cada teste físico e mecânico, foram analisadas seis amostras de filmes micro/nanocelulósicos por pré-tratamento. As amostras dos filmes foram cortadas em dimensões de 10 cm de comprimento e 1 cm de largura. A espessura dos filmes, expressa em micrômetros ( $\mu\text{m}$ ), foi determinada com o auxílio de um Micrômetro Externo Digital Quantumike - MITUTOYO, sendo realizado três leituras, duas nas extremidades e uma no centro de cada amostra. O teste de tração foi realizado utilizando um equipamento de análise de textura (Stable Microsystems, TATX2i model, Inglaterra) com distância entre pinças ajustado para  $50 \pm 2$  mm e com velocidade de 0,8 mm/s.

A resistência à tração foi apresentada através da resistência à tração, que corresponde à razão entre a resistência e a área da seção transversal, expressos em MPa.

Além disso, foram determinados no ensaio os valores do módulo de elasticidade, que corresponde ao estresse aplicado dividido pela deformação sofrida, expressos em GPa e o índice de deformação, que corresponde à razão entre o comprimento aumentado e o comprimento inicial após a ruptura da amostra testada, expressos em (%).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização química das polpas

O rendimento de cada pré-tratamento para a polpa de *Eucalyptus* sp. é demonstrado na Tabela 1. Percebe-se que houve significativa remoção das hemiceluloses e lignina devido à redução do rendimento dos pré-tratamentos, como confirmado pela caracterização química realizada. É válido destacar que existe perda de material durante a etapa de lavagem das polpas após os pré-tratamentos. Essa etapa foi excluída para as fibras de EUC sem tratamento não secas, o que permitiu obter 100% de rendimento.

Em relação às polpas que foram pré-tratadas, as fibras de EUC NaOH 10% 1 h apresentaram a maior perda de massa, tanto para as fibras secas quanto para as não secas em estufa. Entre os pré-tratamentos avaliados, o mesmo foi o que gerou remoção de grande parte das hemiceluloses e lignina da parede celular das fibras, além de perda de massa no processo de lavagem. Brito et al. (2008) afirma que quando os pré-tratamentos das polpas celulósicas são controlados por temperatura ocorre a remoção de hemiceluloses. As fibras de EUC NaOH 5% 2 h apresentaram maior rendimento em ambos os casos devido a concentração de NaOH ser menor e por isso, as hemiceluloses e lignina foram mais preservadas na parede celular das fibras durante a reação química, o que influenciou diretamente na massa final da polpa após pré-tratamentos.

Tabela 1 - Valores médios de rendimento de cada pré-tratamento das polpas de *Eucalyptus* sp.

<b>Pré-tratamento</b>	<b>Rendimento (%)</b>
EUC NaOH 5% 2 h secas	90
EUC NaOH 10% 1 h secas	87
EUC sem tratamento secas	98
EUC NaOH 5% 2 h não secas	88
EUC NaOH 10% 1 h não secas	85
EUC sem tratamento não secas	100

Fonte: Do autor (2019).

A Tabela 2 apresenta a composição química das polpas Kraft de *Eucalyptus* sp. (EUC) antes e após os pré-tratamentos químicos. É importante destacar que a caracterização química das polpas pré-tratadas secas e das não secas em estufa foi a mesma. Os pré-tratamentos alcalinos das polpas celulósicas foram os mesmos em ambos os casos, visto que houve alteração apenas no modo de armazenamento das polpas após

os pré-tratamentos. É notório que todos os pré-tratamentos químicos realizados resultaram no aumento relativo do teor de glicose como provável consequência da diminuição do teor relativo de hemiceluloses, principalmente para xilose. Quanto maior a concentração e tempo no pré-tratamento das fibras com NaOH, maior é a quantidade relativa de celulose e menor é a de xilose (Mendonça, 2018).

Foi constatado aumento relativo de 8% no do teor relativo de glicose para o pré-tratamento NaOH 10% 1 h. Outro fato é que o teor relativo de xilose diminuiu à medida que o pré-tratamento foi mais intenso. O teor de xilose que era inicialmente de 12% passou a ser de 5% após o pré-tratamento NaOH 10% 1 h. Isso pode ser justificado devido o pré-tratamento atingir mais superficialmente as fibras, onde o teor relativo de xilose é maior nas camadas superficiais do que nas camadas internas correspondentes (Dahlman; Jacobs; Sjöberg, 2003).

Tabela 2 - Valores médios e desvio padrão da composição química das polpas de *Eucalyptus* sp.

Polpa	Glicose (%)	Arabinose (%)	Galactose (%)	Xilose (%)	Manose (%)	Lignina insolúvel (%)	Lignina solúvel (%)
EUC S/T	64,0±0,4	0,08±0,1	0,24±0,1	12,0±0,1	0,24±0,1	16,0±0,1	2,0±0,1
EUC 5% 2 h	69,0 ± 4,1	0,06± 0,1	0,15± 0,1	7,0± 0,5	ND	15,0± 0,1	3,0±0,1
EUC10% 1 h	72,0 ± 0,4	0,06± 0,1	0,13± 0,1	5,0± 0,1	0,26± 0,1	15,0± 0,1	3,0±0,1

\*Resultado válido tanto para as polpas secas quanto as não secas após os pré-tratamentos.

\*ND = não detectado.

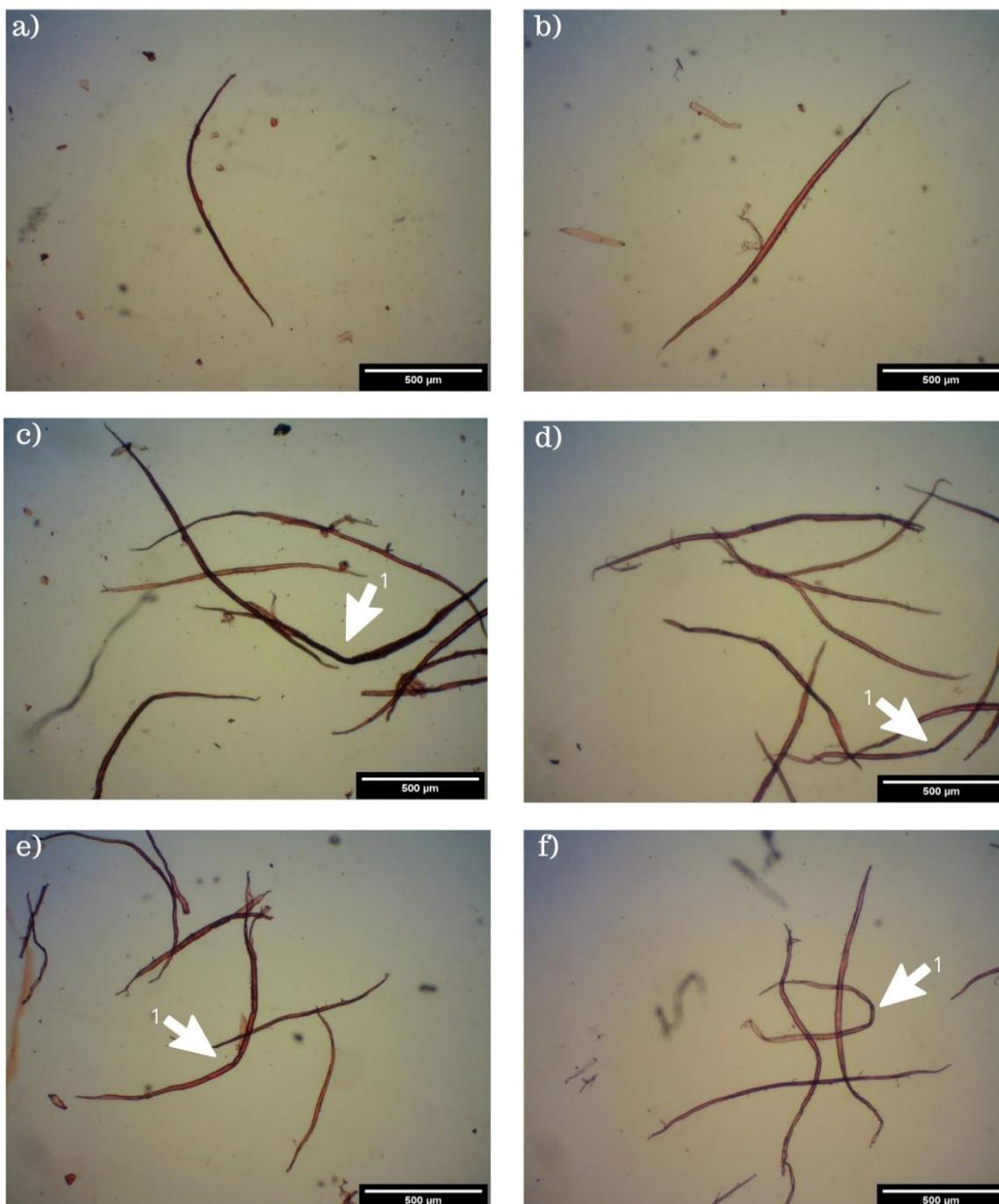
Fonte: Do autor (2019).

## 3.2 Morfologia das fibras e das micro/nanofibrilas

### 3.2.1 Microscopia de luz das fibras

A Figura 1 representa o encurvamento (curvatura ou *Curl*) das fibras secas e não secas em estufa. A análise das imagens foi feita de forma separada. As imagens da Figura 1a,c,e representam as fibras que após os pré-tratamentos químicos foram secas em estufa enquanto as imagens da Figura 1b,d,f demonstram as fibras que não foram secas em estufa após os pré-tratamentos químicos.

Figura 1 - Imagens de microscopia de luz de fibras de EUC não branqueada após os pré-tratamentos químicos: a) EUC sem tratamento secas b) EUC sem tratamento não secas; c) EUC pré-tratadas com NaOH 5% 2 h secas; d) EUC pré-tratadas com NaOH 5% 2 h não secas; e) EUC pré-tratadas com NaOH 10% 1 h secas; f) EUC pré-tratadas com NaOH 10% 1 h não secas. Seta 1: Fibras encurvadas após os pré-tratamentos químicos.



Fonte: Do autor (2019).

É possível observar que as fibras que foram submetidas aos pré-tratamentos químicos apresentaram um aumento considerável na curvatura se comparado as fibras sem pré-tratamentos. As polpas que foram submetidas a pré-tratamentos em maiores concentrações (10% de NaOH), os valores de encurvamento das fibras foram ainda maiores, com valores em média de  $30,4 \pm 0,1\%$  para as fibras de EUC 10% 1 h secas e  $29,7 \pm 0,1\%$  para as fibras 10% 1 h não secas.

O aumento da curvatura está ligado principalmente a maior remoção de hemiceluloses e lignina da parede celular das fibras. Quanto maior a concentração de NaOH nos pré-tratamentos, maior foi o valor de curvatura observado nas fibras (Dias et al., 2019). É possível observar que as fibras que passaram pelo processo de secagem em estufa após os pré-tratamentos apresentaram um grau de encurvamento maior que as fibras que não foram secas. O processo de hornificação das fibras é o responsável devido a maior aproximação das cadeias celulósicas (Oksanen et al., 2009), o que colabora para a retração e encurvamento das fibras.

A Tabela 3 demonstra os valores médios e de desvio padrão das propriedades morfológicas das fibras celulósicas que foram secas em estufa antes e após os pré-tratamentos químicos. É possível observar que houve um pequeno decréscimo no comprimento médio ponderado e na largura das fibras.

Tabela 3 - Valores médios e desvio padrão das propriedades morfológicas das fibras obtidas pelo equipamento de análise de fibras, para a polpa de EUC com e sem pré-tratamento antes da fibrilação mecânica.

Polpas secas em estufa	Comprimento médio ponderado (mm)	Largura ( $\mu\text{m}$ )	Curvatura (%)	IRA (g/g)
EUC NaOH 5% 2 h secas	$0,8 \pm 0,1$	$19,5 \pm 0,1$	$19,9 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,1$
EUC NaOH 10% 1 h secas	$0,8 \pm 0,1$	$19,7 \pm 0,1$	$30,4 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$
EUC S/T secas	$0,9 \pm 0,1$	$20,6 \pm 0,1$	$6,8 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,1$
EUC NaOH 5% 2 h não secas	$1,0 \pm 0,4$	$19,7 \pm 0,1$	$16,9 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,1$
EUC NaOH 10% 1 h não secas	$0,6 \pm 0,3$	$19,9 \pm 0,2$	$29,7 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,1$
EUC S/T não secas	$0,7 \pm 0,3$	$20,9 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,1$

Fonte: Do autor (2019).

Em relação ao comprimento das fibras, observou-se uma pequena redução em todas fibras pré-tratadas secas em estufa, principalmente as que foram submetidas a pré-tratamentos mais intensos com NaOH. A diminuição do comprimento das fibras pode estar ligada ao aumento da curvatura das fibras, o que pode ter influenciado os valores das medidas. Outra explicação relaciona a redução do comprimento das fibras com a porcentagem de ondulação, o que pode gerar alterações do comprimento durante as análises (Blomstedt et al., 2007).

A Tabela 3 mostra os valores de retenção de água das fibras que foram secas e das que não foram secas em estufa, respectivamente. O Índice de Retenção de Água (IRA) é o índice mais comumente utilizado para avaliar o inchaço das fibras de celulose.

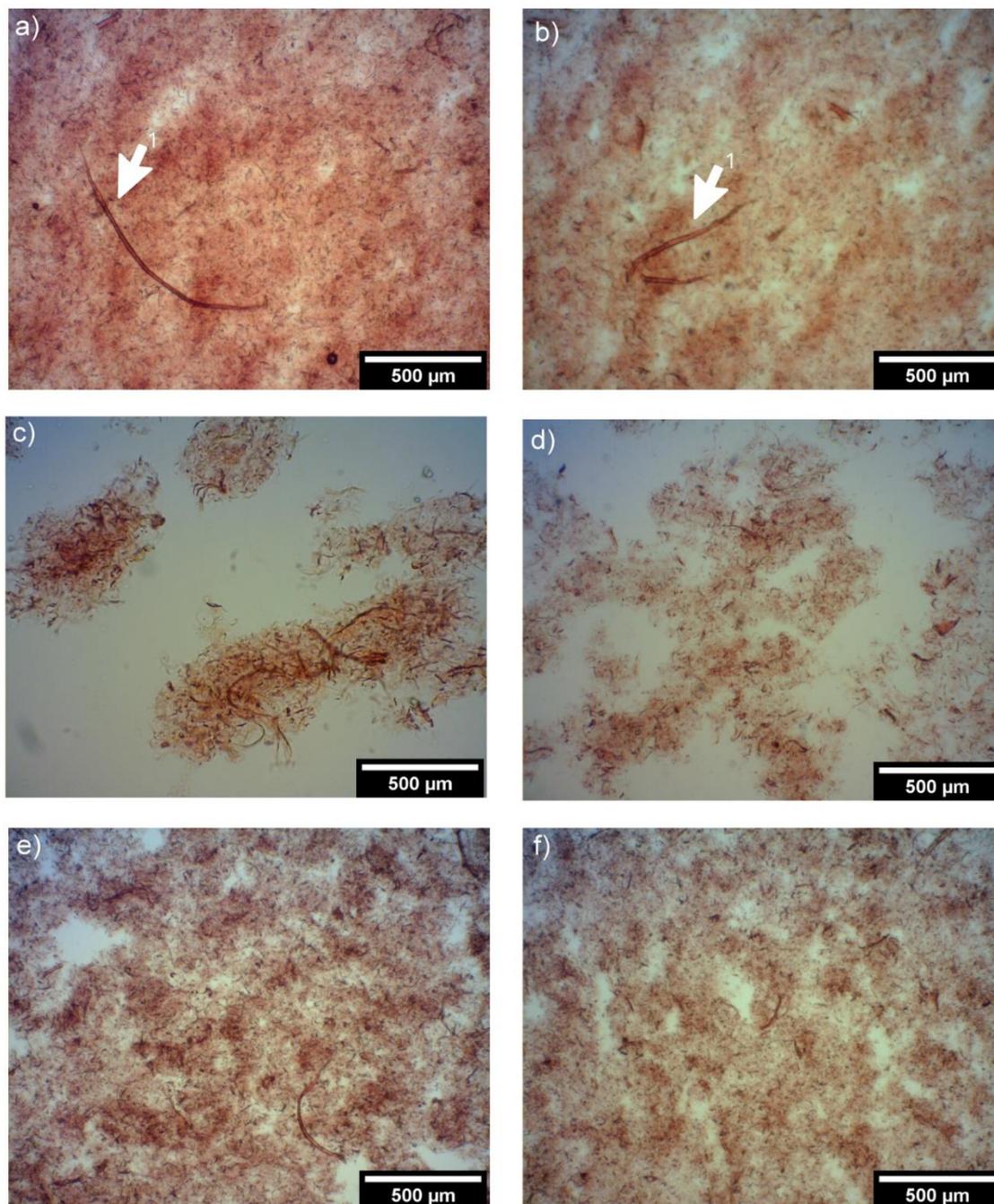
Os valores do IRA encontrados para as fibras de EUC pré-tratadas com NaOH 5% 2 h tanto secas quanto não secas em estufa apontam que houve inchaço das fibras. Segundo Klemm et al. (2006), o ambiente alcalino colabora de forma significativa para o inchaço das fibras, o que torna as micro/nanofibrilas mais expostas e, conseqüentemente, mais fáceis de serem obtidas. Em relação as fibras de EUC pré-tratadas com NaOH 10% 1 h, os valores encontrados no IRA foi bem abaixo dos demais pré-tratamentos tanto nas fibras que foram secas quanto nas que não foram secas em estufa. Tal fato é atribuído a grande remoção dos componentes da parede celular das fibras promovido pela alta concentração do reagente alcalino, principalmente das hemiceluloses, que possuem grande facilidade de formar ligações com a água.

Quando os resultados do IRA das fibras com secagem e das fibras sem secagem em estufa são comparados, percebe-se que os resultados das fibras que não foram secas apresentaram resultados satisfatórios em todos os pré-tratamentos testados. De acordo com Ballesteros et al. (2017), o processo de secagem e posterior umedecimento das fibras tende a reduzir o IRA devido a diminuição do número de poros, além do colapso e enrijecimento da superfície das fibras gerado pelo processo de hornificação. Tal fato reforça a ideia de que a secagem das fibras após os pré-tratamentos é prejudicial para o processo de obtenção das micro/nanofibrilas.

### **3.2.2 Microscopia de luz das micro/nanofibrilas**

As suspensões de micro/nanofibrilas foram analisadas utilizando o microscópio de luz (ML). As imagens da Figura 2 apresentam os resultados das polpas celulósicas submetidas ao processo de fibrilação. A análise das imagens foi feita de forma separada. As imagens da Figura 2a,c,e representam as fibras que após os pré-tratamentos químicos foram secas em estufa enquanto as imagens da Figura 2b,d,f demonstram as fibras que não foram secas em estufa após os pré-tratamentos químicos.

Figura 2 - Imagens de microscopia de luz de suspensões de polpa EUC não branqueada após as 5 passagens no fibrilador: a) EUC sem tratamento secas b) EUC sem tratamento não secas; c) EUC pré-tratadas com NaOH 10% 1 h secas; d) EUC pré-tratadas com NaOH 10% 1 h não secas; e) EUC pré-tratadas com NaOH 5% 2 h secas; f) EUC pré-tratadas com NaOH 5% 2 h não secas. Seta 1: Fibras com a estrutura preservada após a fibrilação mecânica.



Fonte: Do autor (2019).

A imagem da Figura 2a representa as fibras de EUC sem tratamento secas ao final das 5 passagens pelo fibrilador mecânico. É possível notar que ainda existe fibras com a estrutura bastante preservada, sem demonstrar nenhuma evolução quanto ao processo de fibrilação, como indicado pela seta. Essas fibras não estavam intumescidas como nos demais pré-tratamentos, o que dificultou o processo de exposição das micro/nanofibrilas. A imagem da Figura 2c mostra as condições das fibras de *Eucalyptus* sp. ao final das 5 passagens pelo moinho. É possível observar que esse pré-tratamento não foi muito eficiente em relação a individualização das micro/nanofibrilas, principalmente devido a intensa remoção dos componentes da parede celular das fibras. Segundo Iwamoto; Abe; Yano (2008), as hemiceluloses impedem a formação de ligações de hidrogênio irreversíveis entre as nanofibrilas, funcionando como uma barreira física para o contato direto. O pré-tratamento das fibras de EUC NaOH 5% 2 h secas foi considerado o melhor entre as fibras que foram secas devido ao maior número de micro/nanofibrilas individualizadas ao final do processo, como pode ser observado na imagem da Figura 2e.

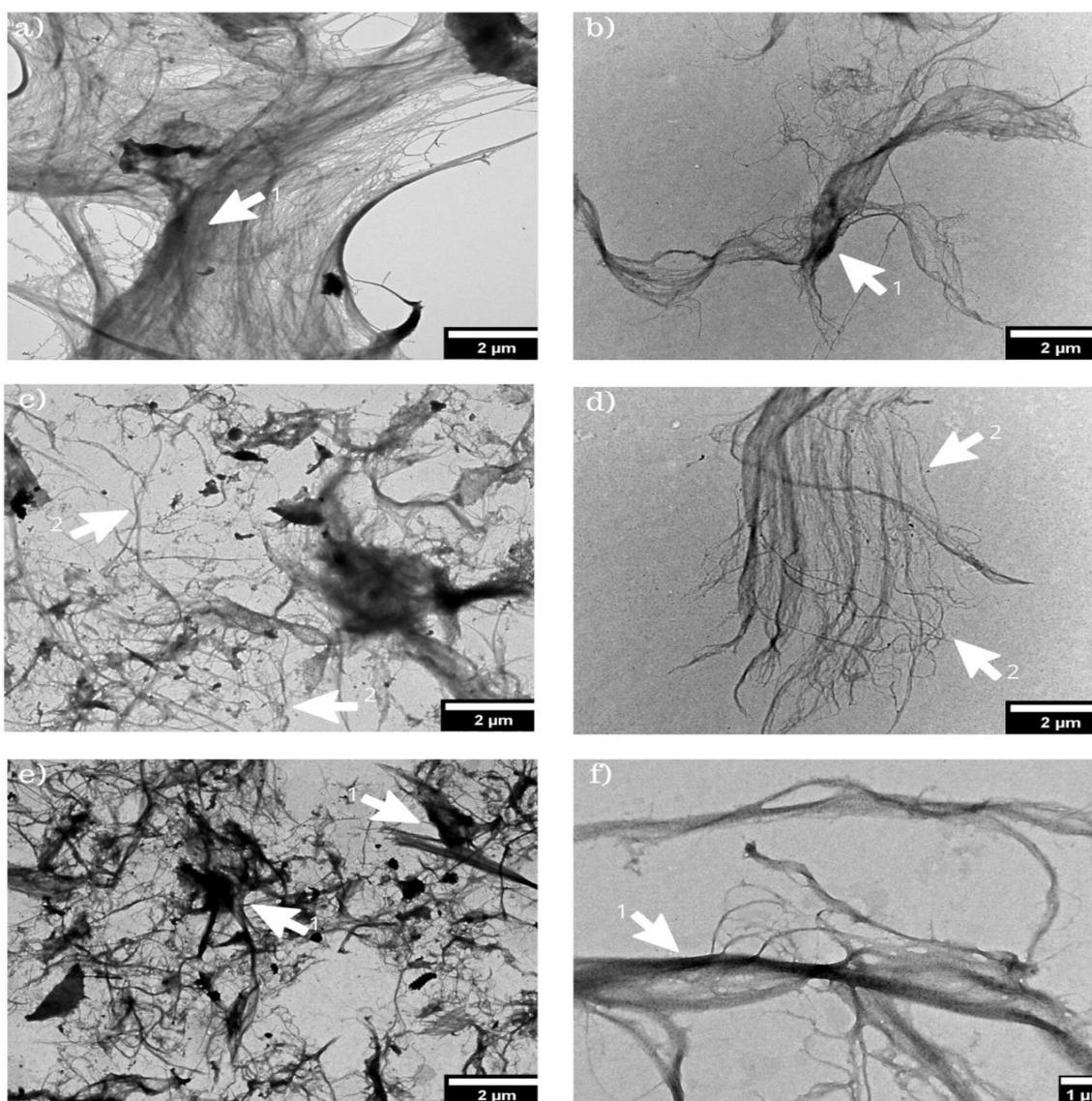
Em relação as fibras não secas em estufa após os pré-tratamentos, é possível observar que as fibras de EUC sem tratamento não obteve um resultado satisfatório em relação ao grau de fibrilação das fibras. Nota-se que ainda existe fibras intactas ao final das 5 passagens da suspensão pelo fibrilador (como apontado pela seta 1), o que reforça a importância dos pré-tratamentos para a individualização das micro/nanofibrilas. Os pré-tratamentos alcalinos participam do processo de intumescimento das fibras através do ganho de água. A imagem da Figura 2d demonstra que o pré-tratamento das fibras de EUC NaOH 10% 1 h não foi eficiente em relação a quantidade de micro/nanofibrilas individualizadas devido à alta concentração de NaOH. A imagem da Figura 2f mostra o pré-tratamento das fibras de EUC NaOH 5% 2 h foi considerado o melhor entre os pré-tratamentos das fibras não secas em estufa por ser menos intenso na remoção dos componentes da parede celular das fibras, o que gerou um nível mais avançado de intumescimento das fibras e, conseqüentemente, melhorou a fibrilação das fibras (Yusra et al., 2018). Neste estudo, foi possível observar que os pré-tratamentos alcalinos com maiores concentrações de NaOH obtiveram resultados inferiores em relação ao processo de obtenção das micro/nanofibrilas, reafirmando que os pré-tratamentos químicos mais intensos são prejudiciais na desconstrução da parede celular das fibras.

Quando comparado o desempenho das fibras secas e das não secas em estufa após os pré-tratamentos, percebe-se que as fibras não secas resultaram em um desempenho superior em relação ao grau de micro/nanofibrilas individualizadas. Tal fato ocorre porque as fibras que não foram secas em estufa permaneceram intumescidas durante todo o procedimento, o que tornou a celulose mais susceptível ao acesso dos componentes da cadeia polimérica (Klock et al., 2005). Outra explicação para este fato relaciona as fibras secas em estufa ao processo de hornificação das fibras. Este processo causa o enrijecimento da estrutura polimérica das fibras (Ferreira et al., 2012), o que gera maior estabilidade das fibras e dificulta o processo de obtenção das micro/nanofibrilas.

### 3.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens da Figura 3 mostram a morfologia das micro/nanofibrilas de polpas Kraft de eucalipto (EUC). As imagens da Figura 3a,c,e representam as fibras que após os pré-tratamentos químicos foram secas em estufa enquanto as imagens da Figura 3b,d,f demonstram as fibras que não foram secas em estufa após os pré-tratamentos químicos.

Figura 3 - Imagens do microscópio eletrônico de transmissão (MET) de EUC sem pré-tratamento (ST) e tratadas, mostrando o aspecto geral das micro/nanofibrilas obtidas com 5 passagens pelo desfibrilador: a) ST secas b) ST não secas; c) NaOH 5% 2 h secas; d) NaOH 5% 2 h não secas; e) NaOH 10% 1 h secas; f) NaOH 10% 1 h não secas. Seta 1: Fibras com a estrutura preservada após os pré-tratamentos químicos e fibrilação mecânica; Seta 2: Fibrilas individualizadas após os pré-tratamentos químicos e fibrilação mecânica.

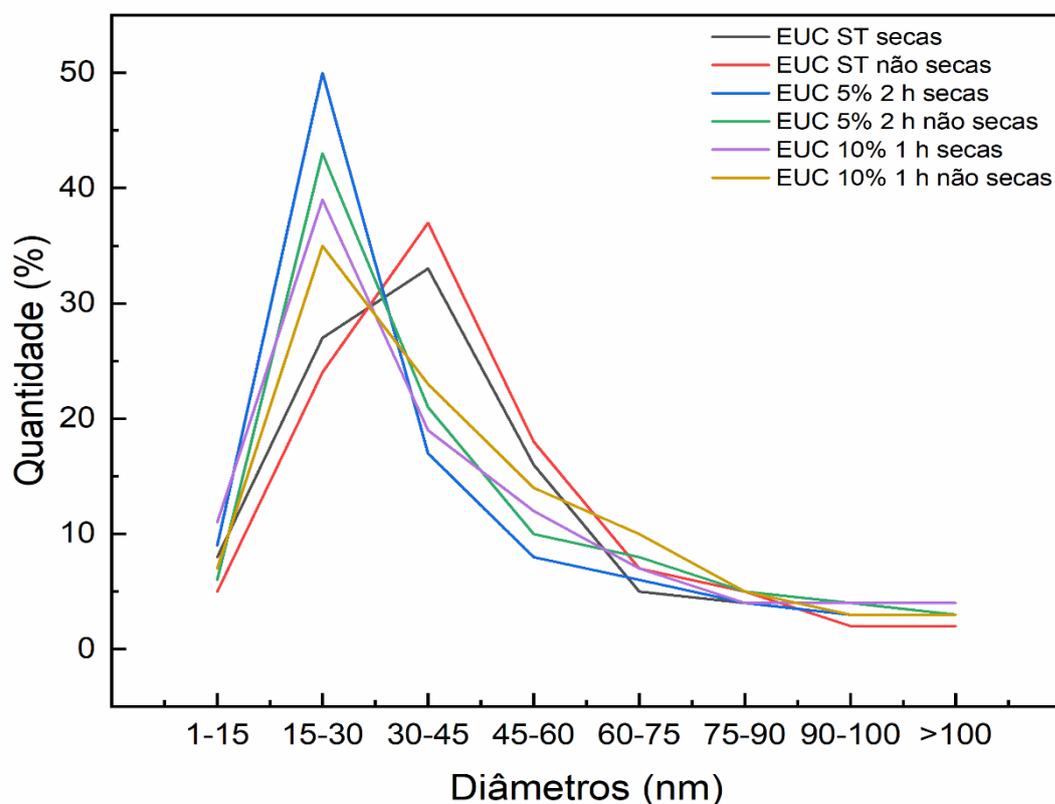


Fonte: Do autor (2019).

As imagens da Figura 3a e 3b representam as fibras de EUC sem tratamento secas e não secas, respectivamente. É possível observar que as micro/nanofibrilas dessas fibras são menos individualizadas que as fibras que foram submetidas aos pré-tratamentos com NaOH. A imagem da Figura 3c representa as fibras de EUC pré-tratadas com NaOH 5% 2 h secas. Este pré-tratamento foi eficaz no processo de individualização das micro/nanofibrilas, apresentando diâmetro médio de  $26 \pm 14$  nm enquanto que as fibras de EUC pré-tratadas com NaOH 5% 2 h não secas, representada pela figura 3d, também foi considerado eficiente em relação ao processo de obtenção das micro/nanofibrilas, apresentando diâmetro médio de  $29 \pm 15$  nm. As imagens da Figura 3e e 3f representam as fibras de EUC pré-tratadas com NaOH 10% 1 h secas e não secas, respectivamente. Este pré-tratamento não foi considerado eficiente no processo de obtenção e individualização das micro/nanofibrilas devido à intensa remoção de hemiceluloses da parede celular das fibras, podendo ser observado regiões com agregação de materiais que não foram fibrilados. Tal fato indica a importância desenvolvida pelas hemiceluloses durante o processo de fibrilação. De acordo com Chaker et al. (2013), as hemiceluloses colaboram para impedir a formação de ligações de hidrogênio irreversíveis entre as nanofibrilas, agindo como uma barreira física que impede o contato direto.

A Figura 4 mostra a distribuição das micro/nanofibrilas de acordo com as classes de diâmetro para as polpas sem pré-tratamento (ST) e pré-tratadas secas e não secas em estufa. Grande parte dos diâmetros das micro/nanofibrilas obtidas apresentaram valores que variam de 15 a 30 nm. O conteúdo de micro/nanofibrilas com diâmetros médios inferiores a 45 nm foi em torno de 74% para as fibras de EUC ST secas, 86% para as fibras de EUC 5% 2 h secas e 82% para EUC 10% 1 h secas. Em relação as fibras que não foram secas, a quantidade de micro/nanofibrilas que apresentaram diâmetros médios inferiores a 45 nm foi de 72% para as fibras de EUC ST, 84% para as fibras de EUC 5% 2 h e 78% para as fibras de EUC 10% 1 h. Quando comparado os diâmetros médios das fibras secas e das não secas em estufa, percebe-se que o processo de secagem reduziu o diâmetro das fibras. O processo de hornificação das fibras durante a secagem em estufa implica na aproximação das cadeias de celulose (Oksanen et al., 2009), o que gera uma redução nos diâmetros médios das fibras.

Figura 4 - Distribuição de diâmetros do material fibrilado obtido das polpas EUC sem tratamento (ST) e pré-tratadas.

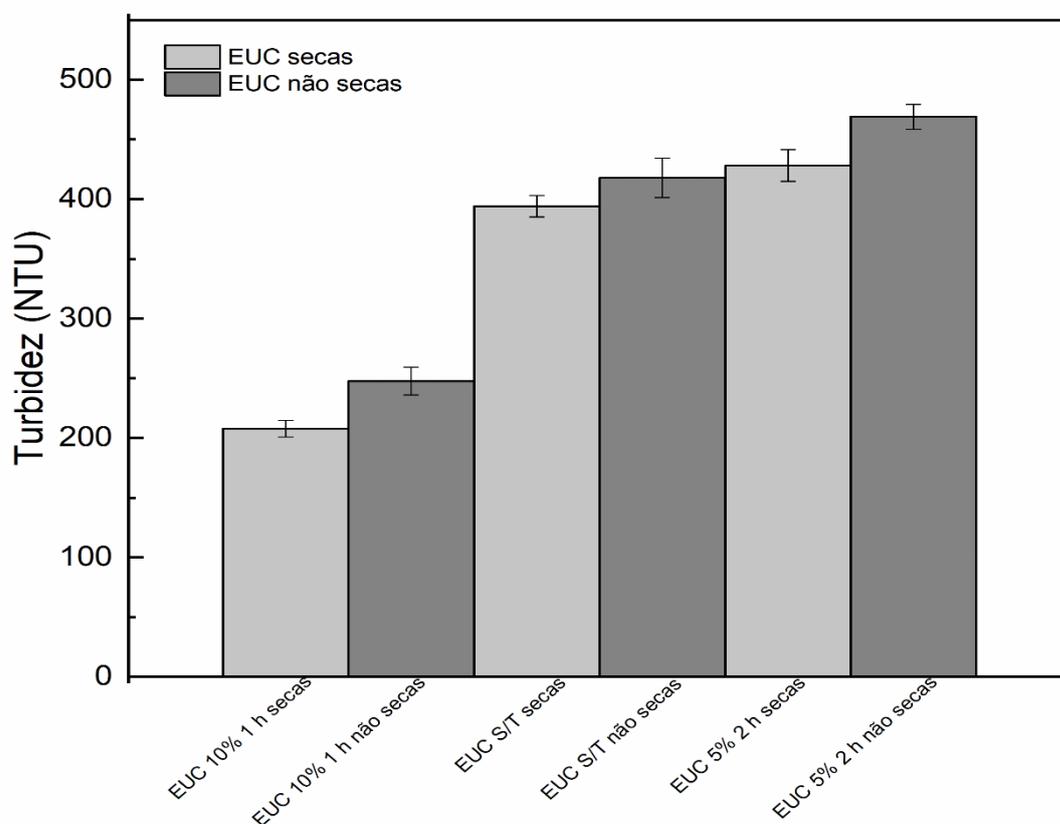


Fonte: Do autor (2019).

### 3.3 Turbidez

A Figura 5 mostra os valores de turbidez do sobrenadante das suspensões de polpas celulósicas ST e com pré-tratamentos após as 5 passagens da suspensão pelo fibrilador.

Figura 5 - Resultado da turbidez do sobrenadante das suspensões de micro/nanofibrilas para as polpas de EUC não branqueadas sem e com pré-tratamentos.



Fonte: Do autor (2019).

As micro/nanofibrilas são menos densas que os materiais que não estão em micro/nanoescala. Por isso, as micro/nanofibrilas se concentram no sobrenadante da solução enquanto o restante do material decanta. A turbidez é diretamente proporcional a sua concentração. Quanto mais turva for a suspensão, maior é a quantidade de micro/nanofibrilas dispersas (Nascimento, 2018).

Observa-se que os pré-tratamentos das fibras de EUC com NaOH 5% 2 h foram os que apresentaram maiores valores de turbidez do sobrenadante (428 NTU para as polpas secas e 469 NTU para as polpas não secas) quando comparado aos demais pré-tratamentos. A formação do aspecto de gel das suspensões está intimamente ligada ao grau de fibrilação das fibras. Durante o processo de fibrilação, as fibras de EUC pré-tratadas com NaOH 5% 2 h desenvolveram o aspecto de gel na 3ª passagem, o que permitiu que fosse alcançado um resultado satisfatório da obtenção de micro/nanofibrilas até o final das 5 passagens pelo fibrilador. Apesar das fibras de EUC sem tratamento atingirem o aspecto gelatinoso na 2ª passagem, o resultado da turbidez não foi o melhor devido à ausência de intumescimento das fibras, o que prejudicou o processo de fibrilação da polpa.

Em relação aos pré-tratamentos das fibras de EUC NaOH 10% 1 h, os valores encontrados (207 NTU para as secas e 248 NTU para as não secas), foram bem abaixo

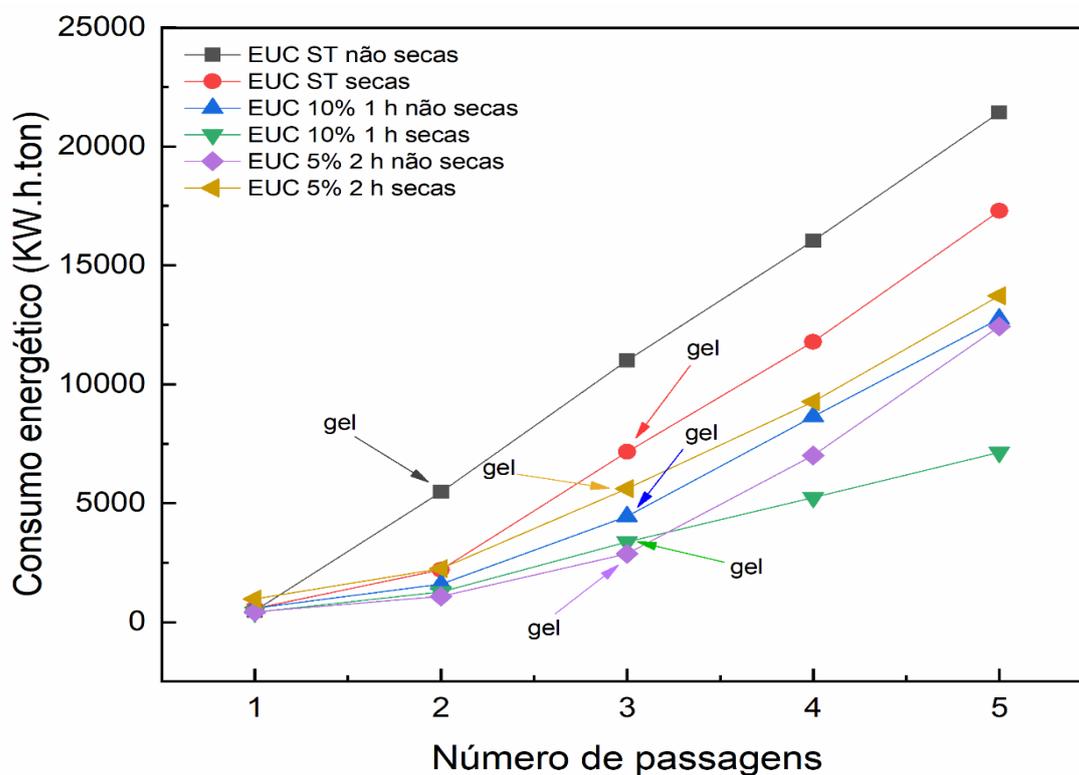
dos demais pré-tratamentos, reiterando como dito anteriormente, que em altas concentrações alcalinas os resultados das fibrilações não são considerados satisfatórios devido a intensa remoção de hemiceluloses da parede celular das fibras.

Quando os resultados da turbidez das polpas secas e das não secas em estufa são comparados, percebe-se um desempenho bastante superior das não secas em relação ao grau de fibrilação das fibras, visto que os valores de turbidez das mesmas foram maiores em todos os pré-tratamentos. Tal fato reforça a ideia de que o processo de hornificação das fibras (Oksanen et al., 2009) como é o caso das polpas secas, prejudica o processo de obtenção das micro/nanofibrilas de forma bastante notória.

### 3.4 Consumo energético para a obtenção das micro/nanofibrilas

A Figura 6 apresenta a evolução do consumo energético acumulado com o aumento no número de passagens pelo fibrilador mecânico das polpas Kraft de EUC sem tratamento e das pré-tratadas.

Figura 6 - Evolução do consumo energético acumulado com o aumento do número de passagens pelo fibrilador mecânico para as polpas de EUC ST e em diferentes pré-tratamentos.



Fonte: Do autor (2019).

A figura 6 mostra o consumo energético para cada passagem através do fibrilador mecânico para as fibras de *Eucalyptus* sp. Observa-se que para o pré-tratamento das fibras

de EUC ST não secas, o aspecto de gel foi atingido na 2ª passagem enquanto que nos demais, a viscosidade da suspensão atingiu o aspecto de gel apenas na 3ª passagem. Esse aspecto gelatinoso da suspensão se deve a capacidade que as micro/nanofibrilas de celulose têm de reter água em suas estruturas internas quanto externas (Ioelovich, 2008; Dias et al., 2019).

A produção de micro/nanofibrilas das fibras de EUC pré-tratadas com NaOH 5% 2 h secas na 3ª passagem consumiu 5.612 kW.h/ton enquanto que as fibras de EUC pré-tratadas com NaOH 10% 1 h secas consumiu 3.367 kW.h/ton e as fibras de EUC sem pré-tratamento (ST) secas consumiu 7.159 kW.h/ton para atingir o aspecto gelatinoso. Apesar do consumo energético das fibras pré-tratadas com NaOH 10% 1 h ser o menor entre as fibras secas, esse pré-tratamento não foi considerado satisfatório em relação obtenção e individualização das micro/nanofibrilas, como já destacado anteriormente, devido a intensa remoção de hemiceluloses da parede celular das fibras. As fibras pré-tratadas com NaOH 5% 2 h secas mostraram-se eficiente na redução do consumo energético, promovendo uma economia de 22%, como indica a Tabela 4, em relação as fibras de EUC sem tratamento secas.

O consumo energético das fibras de EUC pré-tratadas com NaOH 5% 2 h não secas na 3ª passagem foi de 2.871 kW.h/ton enquanto que as fibra de EUC pré-tratadas com NaOH 10% 1 h não secas foi de 4.440 kW.h/ton e as fibras de EUC sem tratamento não secas na 2ª passagem foi de 5.476 kW.h/ton. As fibras pré-tratadas com NaOH 5% 2 h não secas demonstraram eficiência no processo de redução do consumo energético durante a fibrilação, atingindo uma economia de 48% em relação as fibras de EUC sem tratamento não secas.

Em relação ao consumo energético das fibras secas e não secas em estufa após os pré-tratamentos, observa-se um desempenho superior da redução do consumo energético das fibras que não foram secas em estufa, com exceção do pré-tratamento das fibras de EUC com NaOH 10% 1 h. O intumescimento das fibras não secas durante todo o processo através do ganho de água (Yusra et al., 2018) possibilitou que houvesse maior redução do consumo energético quando comparado ao desempenho das fibras secas em estufa.

Tabela 4 - Valores médios de consumo de energia para formação de gel no processo de fibrilação e informações sobre o processo de fibrilação para os diferentes pré-tratamentos da polpa de *Eucalyptus* sp.

Polpas	Número de passagens para formação de gel	Distâncias dos discos ( $\mu$ m) Inicial/Final	Consumo energético para formação de gel (kW.h/t)	Economia (%)
EUC ST secas	3	100/50	7.159	-
EUC 5% 2 h secas	3	100/50	5.612	22,0
EUC 10% 1 h secas	3	100/50	3.367	53,0
EUC ST não secas	2	100/50	5.476	-
EUC 5%2 h não secas	3	100/50	2.871	48,0
EUC 10%1 h não secas	3	100/50	4.440	19,0

Fonte: Do autor (2019).

### 3.5 Ensaio mecânico dos filmes

A Tabela 5 apresenta os valores médios e de desvio padrão das propriedades de resistência a tração, módulo de elasticidade e deformação para todas as polpas de EUC com e sem pré-tratamentos.

Tabela 5 - Valores médios e desvio padrão das propriedades mecânicas dos filmes oriundos da polpa de EUC com e sem pré-tratamentos.

Pré-tratamentos	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Deformação (%)
EUC ST secas	80,6 ± 10,8	5,0 ± 0,3	2,1 ± 0,1
EUC 5% 2 h secas	71,0 ± 9,7	3,9 ± 0,7	2,1 ± 0,1
EUC 10% 1 h secas	62,3 ± 13,9	3,6 ± 0,3	2,1 ± 0,1
EUC ST não secas	72,7 ± 12,7	4,8 ± 0,4	2,1 ± 0,1
EUC 5% 2 h não secas	66,4 ± 5,2	3,6 ± 0,4	2,1 ± 0,1
EUC 10% 1 h não secas	61,1 ± 7,9	3,6 ± 0,6	2,1 ± 0,1

Fonte: Do autor (2019).

O aumento significativo nas propriedades mecânicas das micro/nanofibrilas de celulose quando comparado às fibras de celulose pode ser explicado pelo aumento de densidade. Quanto mais denso for a rede de ligações de hidrogênio criada, maior é a área de superfície produzida pelo processo de fibrilação (Spence et al., 2010). As fibras de EUC sem tratamento secas apresentaram os melhores resultados em relação a resistência mecânica dos filmes, sendo 80,6 MPa para o índice de tração e 5,0 GPa para o módulo de elasticidade. As fibras de EUC sem tratamento possuem a estrutura da parede celular mais preservada, o que possibilita a maior formação de ligações de hidrogênio, principalmente entre as hemiceluloses. Em relação as fibras que foram pré-tratadas, as fibras de EUC com NaOH 5% 2 h secas foram as que apresentaram os resultados mais satisfatórios em relação a resistência dos filmes, sendo que o valor de índice de tração foi de 71,0 MPa e 3,9 GPa para o módulo de elasticidade, reforçando a ideia de que quanto mais a parede celular das fibras for preservada, maior será a resistência mecânica (Walther et al., 2011). O índice de deformação apresentou o mesmo valor em todos os pré-tratamentos testados.

As propriedades físicas e mecânicas são dependentes da intensidade das ligações entre as micro/nanofibrilas. As fibras que foram mais fibriladas oferecem maior possibilidade de formar ligações. Quanto maior for o número de ligações formadas, maior é a resistência à tração, resistência à ruptura e densidade. No entanto, quando as fibrilações são mais intensas ou os pré-tratamentos retiram muitos componentes da parede celular das fibras, as propriedades mecânicas do filmes micro/nanocelulósicos são ser afetadas de forma significativa, principalmente em relação à diminuição do comprimento e diâmetro das fibras, o que reduz o grau de polimerização das cadeias de celulose, gerando perda no grau de cristalinidade (Iwamoto et al., 2008).

#### 4. CONCLUSÕES

Este estudo buscou avaliar o efeito da hornificação das fibras secas em relação ao processo de obtenção das micro/nanofibrilas de celulose. Além disso, investigou-se os pré-tratamentos químicos em polpas Kraft de *Eucalyptus* sp. não branqueadas com NaOH 5% 2 h e NaOH 10% 1 h, visando otimizar o processo de obtenção das micro/nanofibrilas de celulose.

Foi possível observar que as fibras que não foram secas em estufa apresentaram resultados mais satisfatórios em relação ao processo de obtenção das micro/nanofibrilas de celulose e redução do consumo energético durante o processo de fibrilação, sendo influenciado principalmente pelos processos de hornificação e intumescimento das fibras.

Baseado em imagens de microscopia de luz (ML), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e na análise de turbidez, observou-se que o pré-tratamento que foi mais eficaz no processo de obtenção das micro/nanofibrilas foi o NaOH 5% 2 h, sendo que o resultado das fibras que não foram secas foi considerado mais satisfatório que o das fibras que foram secas. O pré-tratamento das fibras de EUC NaOH 5% 2 h aumentou o índice de retenção de água tanto nas fibras secas quanto nas não secas, o que indica que houve inchaço das fibras. O pré-tratamento das fibras de EUC NaOH 10% 1 h secas e não secas reduziu o valor do IRA devido à intensa remoção dos componentes da parede celular das fibras responsáveis pela retenção de água na estrutura. O pré-tratamento das fibras de EUC NaOH 5% 2 h não secas apresentou um resultado bastante significativo em relação a redução do consumo energético, alcançando valores de 48% de economia. O pré-tratamento das fibras de EUC NaOH 10% 1 h secas apresentou uma redução de consumo energético de 53%, porém o pré-tratamento não foi considerado eficaz no processo de obtenção das micro/nanofibrilas de celulose. Deste modo, a remoção de parte das hemiceluloses aparenta facilitar o processo de fibrilação das fibras enquanto que a intensa remoção deste componente da parede celular das fibras prejudica o processo de obtenção das micro/nanofibrilas. Em relação aos ensaios mecânicos, observou-se que os filmes oriundos das fibras sem pré-tratamento e das fibras pré-tratadas com NaOH 5% 2 h apresentaram maior resistência, o que indica que quanto mais a estrutura da parede celular é preservada, melhor é o processo de obtenção das micro/nanofibrilas de celulose.

Este estudo contribuiu com a metodologia utilizada no processo de obtenção das micro/nanofibrilas. Foi demonstrado que o processo de hornificação das fibras secas em estufa após os pré-tratamentos é prejudicial ao processo de obtenção das micro/nanofibrilas de celulose e redução do consumo energético. Além disso, o estudo demonstrou que pré-tratamentos químicos utilizando o NaOH como reagente em fibras de *Eucalyptus* sp. não branqueadas colaboram de forma significativa para otimização do processo de obtenção das micro/nanofibrilas em escala industrial.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores deste trabalho prestam agradecimentos aos órgãos de pesquisa FAPEMIG, CNPq e CAPES. Agradecemos também a empresa Klabin S.A., Brasil, por todo apoio e parceria prestados neste estudo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BALLESTEROS, J. E. M.; SANTOS, V.; MARMOL, G.; FRIAS, M.; FIORELLI, J. Potential of the hornification treatment on eucalyptus and pine fibers for fiber-cement applications. **Cellulose**, v. 24, n. 5, p. 2275-2286, 2017.

BESBES, I.; VILAR, M. R.; BOUFI, S. Nanofibrillated cellulose from Alfa, Eucalyptus and Pine fibres: Preparation, characteristics and reinforcing potential. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1198–1206, 2011.

BLOMSTEDT, M. **Modification of cellulosic fibers by carboxymethyl cellulose: effects on fiber and sheet properties**. Helsinki University of Technology, 2007.

BRITO, J. O.; SILVA, F. G.; LEAO, M.M.; ALMEIDA, G. Chemical composition changes in eucalyptus and PIN woods submitted to heat treatment. **Bioresource technology**, v. 99, n. 18, p. 8545-8548, 2008.

CHAKER, A. et al. Key role of the hemicellulose content and the cell morphology on the nanofibrillation effectiveness of cellulose pulps. **Cellulose**, v. 20, n. 6, p. 2863-2875, 2013.

DAHLMAN, O.; JACOBS, A.; SJÖBERG, J. Molecular properties of hemicelluloses located in the surface and inner layers of hardwood and softwood pulps. **Cellulose**, v. 10, n. 4, p. 325–334, 2003.

DIAS, M. C., MENDONÇA, M. C., DAMÁSIO, R. A. P., ZIDANES, U. L., MORI, F. A., FERREIRA, S. R., TONOLI, G. H. D. Influence of hemicelluloses content of *Eucalyptus* and *Pinus* fibers on grinding process for obtaining cellulose micro/nanofibrils. **Holzforschung**, v. 73, n.11, p. 1035-1046, 2019.

FERREIRA, S. R.; LIMA, P. R. L.; SILVA, F.A.; TOLEDO FILHO, R D. Influência de ciclos molhagem-secagem em fibras de sisal sobre a aderência com matrizes de cimento Portland. **Revista Matéria**, v.17, n .2, p. 1024-1034, 2012.

GUIMARÃES, M.; BOTERO, V. R.; NOVACK, K. M.; FLAUZINO, N. WILSON, P.; MENDES, L. M.; TONOLI, G. G. D. Preparation of cellulose nanofibrils from bamboo pulp by mechanical defibrillation for their applications in biodegradable composites. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 15, n. 9, p. 6751-6768, 2015.

GHADERI, M. et al. All-cellulose nanocomposite film made from bagasse cellulose nanofibers for food packaging application. **Carbohydrate Polymers**, v. 104, n. 1, p. 59–65, 2014.

GUIMARÃES JR, M. et al. Preparation of Cellulose Nanofibrils from Bamboo Pulp by Mechanical Defibrillation for Their Applications in Biodegradable Composites. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, n. JANUARY, p. 1–18, 2015.

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

IWAMAMOTO.; ABE K.; YANO H. The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 3, p. 1022-1026, 2008.

KALIA, S.; BOUFI, S.; CELLI, A.; KANGO, S. Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. **Colloid and Polymer Science**, v. 292, n. 1, p. 5-31, 2014.

KHALIL, H. A.; BHAT, A. H.; YUSRA, A. I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 963-979, 2012.

KLEMM, D. et al. Nanocelluloses as innovative polymers in research and application. **Advances in Polymer Science**, v. 205, n. 1, p. 49–96, 2006.

KLEMM, D. et al. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 24, p. 5438–5466, 2011.

KLOCK, U. et al. **Química da madeira**. Curitiba: UFPR, v. 3, 2005.

MENDONÇA, M. C. **Pré-tratamentos alcalinos como facilitadores da obtenção de nanofibrilas de polpas celulósicas não branqueadas**. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2018.

MOHD AMIN, M. C. I. et al. Synthesis and characterization of thermo- and pHresponsive bacterial cellulose/acrylic acid hydrogels for drug delivery. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 2, p. 465–473, 2012.

NASCIMENTO, E. S. **Filmes nanocompósitos à base de celulose bacteriana e nanocristais de celulose**. (Tese de Doutorado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química-Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

OKSANEN, T., BUCHERT, J., VIKARI, L. The Role of Hemicelluloses in the Hornification of Bleached Kraft Pulps. *Holzforschung*. **International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood**, v. 51, n. 4, p. 355-360, 2009.

- SAITO, T. et al. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 8, p. 2485–2491, 2007.
- SCATOLINO, M. V. et al. Influence of cellulose viscosity and residual lignin on water absorption of nanofibril films. **Procedia Engineering**, v. 200, p. 155–161, 2017.
- SPENCE, K. L.; VENDITTI, R. A.; ROJAS, O. J.; HABIBI, Y.; PAWLAK, JJ. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications. **Cellulose**, v. 17, n. 4, 2010.
- TONOLI, G. H. D. et al. Properties of cellulose micro/nanofibers obtained from eucalyptus pulp fiber treated with anaerobic digestate and high shear mixing. **Cellulose**, v. 23, n. 2, p. 1239–1256, 2016.
- WALLIS, A. F. A.; WEARNE, R. H.; WRIGHT, P. J. Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps. **Appita Journal**, v. 49, n. 4, p. 258-262, 1996.
- WALTHER, A.; TIMONEN, J. V. I; DIEZ, I.; LAUKKANEN, A.; IKKALA, O. Multifunctional High-Performance Biofibers Based on Wet-Extrusion of Renewable Native Cellulose Nanofibrils. **Adv. Mater**, v. 23, p. 2924-2928, 2011.
- WANG, H. et al. Preparation of tough cellulose II nanofibers with high thermal stability from wood. **Cellulose**, v. 21, n. 3, p. 1505–1515, 2014.
- WINTER, H.; CERCLIER, C.; DELORME, N.; BIZOT, H.; QUEMENER, B.; CATHALA, B. Improved colloidal stability of bacterial cellulose nanocrystal suspensions for the laboration of spin-coated cellulose-based model surfaces. **Biomacromolecules**, v. 11, n. 11, p. 3144-3151, 2010.
- YUSRA, A. F.; JUAHIIR, H.; FIRDAUS, N. W. A.; BHAT, A. H.; ENDUT, H. P. S.; KHALIL, A.; ADIANA, G. Controlling of green nanocellulose fiber properties produced by chemo-mechanical treatment process via SEM, TEM, AFM and image analyzer characterization. **Journal of Fundamental and Applied Sciences**, v. 10, n. 1S, p. 1-17, 2018.

## **TERCEIRA PARTE**

### **CONSIDERAÇÕES FINAIS DESTE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS**

Polpas Kraft não branqueadas de EUC pré-tratadas com soluções de NaOH 5% 2 h e NaOH 10% 1 h foram utilizadas como fonte de matéria-prima para otimização do processo de obtenção de micro/nanofibrilas de celulose por meio de um fibrilador mecânico (Super MassColloider).

Conclui-se que o pré-tratamento químico que apresentou a maior eficiência em relação a obtenção das micro/nanofibrilas de celulose foi o de NaOH 5% 2 h. Este pré-tratamento permitiu a redução no número de passagens da suspensão pelo fibrilador, além de reduzir o consumo energético da fibrilação. O pré-tratamento NaOH 10% 1 h não foi considerado tão eficiente quanto o anterior devido a intensa remoção dos componentes da parede celular das fibras, principalmente de hemiceluloses, o que prejudicou de forma significativa o processo de obtenção das micro/nanofibrilas de celulose. Em relação a curvatura das fibras, foi possível observar que a maior retirada dos componentes da parede celular das fibras devido a pré-tratamentos mais intensos associado ao processo de secagem das fibras contribuiu para um maior número de fibras encurvadas.

Este trabalho demonstrou que o processo de hornificação das fibras foi prejudicial em quase todas análises realizadas, o que reforça o fato de que manter as fibras armazenadas ainda úmidas após os pré-tratamentos contribui com a redução do consumo energético e melhora o grau de fibrilação das fibras. Através da implementação dos pré-tratamentos químicos das fibras foi possível reduzir de forma consistente o consumo energético do processo de obtenção das micro/nanofibrilas, sendo que os pré-tratamentos que removem os componentes da parede celular com menor intensidade apresentam resultados mais satisfatórios.

Em futuros estudos podem ser investigados o aumento ou redução da cristalinidade da celulose influenciada pelos pré-tratamentos alcalinos, viscosidade durante as passagens no fibrilador mecânico, além do melhor entendimento em relação à influência das propriedades químicas e morfológicas de diferentes polpas celulósicas para que a escolha do pré-tratamento a ser empregado seja adequada.