



MATHEUS CORDASSO DIAS

**ALKALINE PRE-TREATMENTS AND
DIFFERENT PARAMETERS AS
FACILITATORS FOR OBTAINING
CELLULOSE NANOFIBRILS**

LAVRAS – MG

2017

MATHEUS CORDASSO DIAS

**Alkaline pre-treatments and different parameters as facilitators for
obtaining cellulose nanofibrils**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli

Orientador

Prof. Dr. Saulo Rocha Ferreira

Coorientador

LAVRAS – MG

2017

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Dias, Matheus Cordasso.

Alkaline pre-treatments and different parameters as facilitators
for obtaining cellulose nanofibrils / Matheus Cordasso Dias. - 2017.
62 p. : il.

Orientador(a): Gustavo Henrique Denzin Tonoli.

Coorientador(a): Saulo Rocha Ferreira.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. Nanofibrilas de celulose. 2. Pré-tratamentos. 3. Consumo
energético. I. Tonoli, Gustavo Henrique Denzin. II. Ferreira, Saulo
Rocha. III. Título.

MATHEUS CORDASSO DIAS

**Alkaline pre-treatments and different parameters as facilitators for
obtaining cellulose nanofibrils**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para obtenção do título de Mestre.

APROVADO em 31 de agosto de 2017.

Dr^a. Alessandra de Almeida Lucas UFSCar

Dr^a. Camila Soares Fonseca UFLA

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli

Orientador

Prof. Dr. Saulo Rocha Ferreira

Coorientador

LAVRAS – MG

2017

Sofremos muito com o
pouco que nos falta e
gozamos pouco o muito que
temos.

William Shakespeare

DEDICATÓRIA

A minha família, pelo carinho, amor, dedicação e apoio incondicional nesse longo caminho.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem ELE eu não teria traçado o meu caminho e feito chegar aonde cheguei. Aos meus pais, Maria Lúcia e João Guilherme, pois confiaram em mim e me deram esta oportunidade de concretizar mais um passo dessa caminhada sem medirem esforços para que este sonho se realizasse. Sem seu apoio e compreensão, nada disso teria sido possível, pois foram fundamentais para a realização do meu trabalho. A vocês expresseo o meu maior agradecimento. Aos meus irmãos, Guilherme e Andressa que nos momentos de tristezas, alegrias, angústias e ansiedades desta longa caminhada, sempre estiveram ao meu lado me apoiando e me ajudando.

A minha amada companheira Uasmim Zidanes, que me incentivou mesmo que significasse nos distanciar, a participar do processo seletivo e encarar esse novo desafio. Agradeço também Risony Zidanes e Marcia Manzello por toda ajuda e energia positiva enviada.

Aos meus queridos amigos do laboratório de Nanotecnologia Florestal e da pensão, com os quais pude desfrutar momentos de descontração, aprendizado, motivação e amizade. Obrigado por torcerem por mim e me incentivarem não só na vida acadêmica, mas em todos os assuntos.

Ao meu orientador, Gustavo Henrique Denzin Tonoli, por todo o aprendizado, apoio e paciência neste caminho, fazendo-me crescer pessoal e profissionalmente. Agradeço também ao meu coorientador Saulo Rocha Ferreira.

Agradeço à FAPEMIG pela concessão da bolsa de mestrado, garantindo que a pós-graduação fosse desenvolvida plenamente.

Agradeço a KLABIN na pessoa do Renato Damásio pela parceria que possibilitou o desenvolvimento desta pesquisa.

RESUMO

Nanofibrilas de celulose mostram-se promissoras para substituir os materiais de origem sintética e em macroescala devido suas propriedades diferenciadas e pelo fato de ser de origem natural e renovável. Entretanto, apresenta como desvantagem o alto consumo energético que é necessário para a sua produção, sendo este o principal fator limitante para a produção de nanofibrilas de celulose em escala industrial. Objetiva-se com este trabalho avaliar o efeito da variação da concentração (5 e 10%) e do tempo de reação (1 e 2 h) de pré-tratamentos alcalinos de fibras celulósicas provenientes de polpas branqueadas comerciais de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.* como facilitadores na desfibrilação mecânica. Os pré-tratamentos foram realizados com soluções alcalinas de hidróxido de sódio (NaOH) em concentração de 5% e 2 h de reação e 10% com 1 e 2 h de reação. As nanofibrilas foram obtidas por meio de processo mecânico utilizando um grinder e avaliou-se o consumo energético durante o processo de desfibrilação das fibras celulósicas para cada pré-tratamento. Conduziram-se análises química e morfológica das fibras sem pré-tratamento (controle) e com os pré-tratamentos. Foi observado que o pré-tratamento alcalino foi eficiente na retirada das hemiceluloses, principalmente das xiloses onde a concentração da solução alcalina e o tempo de reação influenciaram na quantidade de extrativos, lignina e carboidratos retirados. Os pré-tratamentos também causaram diminuição no comprimento e diâmetro das fibras principalmente nas polpas de *Eucalyptus*. O grau de desfibrilação também foi influenciado pela remoção de hemiceluloses, houve menor desfibrilação quando ocorreu remoção excessiva (hemiceluloses na faixa de 2 a 7%). O tratamento das fibras com NaOH 5% 2 h demonstrou aumentar o valor de retenção de água (IRA) e efetivo para facilitar a obtenção de nanofibrilas de celulose, com menor consumo de energia. Este tratamento causou remoção parcial de hemicelulose (mantendo-os em uma faixa de cerca de 8,5 e 12%) e levou a nanofibrillas com diâmetro inferior. Com as passagens pelo grinder, foram obtidas nanofibrilas de celulose com diâmetros médios de 42 ± 16 nm e 36 ± 14 nm para os tratamentos controles; 25 ± 13 nm e 22 ± 11 nm para os pré-tratamentos com NaOH 5% 2h para *Eucalyptus* e *Pinus* respectivamente. Pré-tratamentos com concentrações maiores (10%) de NaOH não foram efetivos para a nanofibrilação das fibras celulósicas. Fibras tratadas com NaOH 5% 2h também promoveram menor gasto energético durante a passagem pelo desfibrilador mecânico onde para *Eucalyptus* houve uma economia de energia em torno de 23% e de 25% para *Pinus*. Os resultados mostram que os teores de hemiceluloses das fibras influenciam no grau de desfibrilação sendo que sua retirada excessiva da composição da fibra prejudica o processo de obtenção das nanofibrilas. O tratamento das fibras com solução de NaOH 5% 2h demonstrou

ser eficaz como facilitador do processo de desfibrilação. O presente trabalho contribui com informações para a otimização do processo de obtenção de nanofibrilas em escala industrial e sua aplicação em novos produtos para os mais diversos usos. Também buscou-se contribuir com o entendimento sobre as características químicas e morfológicas inerentes das fibras que interferem no processo de desfibrilação mecânica.

Palavras-chave: Nanotecnologia. Parede celular. Nanofibrilas de celulose. Pré-tratamentos. Consumo energético.

ABSTRACT

Cellulose nanofibrils are promising to replace materials of synthetic origin and in macroscale due to their differentiated properties and the fact of being of natural and renewable origin. However, it presents as disadvantage the high energy consumption that is necessary for its production, being this the main limiting factor to produce cellulose nanofibrils on an industrial scale. The objective of this work was to evaluate the effect of the concentration variation (5 and 10%) and the reaction time (1 and 2 h) of alkaline pre-treatments of cellulosic fibers from commercial bleached pulps of *Eucalyptus* sp. and *Pinus* sp. as facilitators in mechanical defibrillation. The pre-treatments were performed with sodium hydroxide (NaOH) solutions in 5% concentration and 2 h of reaction and 10% with 1 and 2 h of reaction. The nanofibrils were obtained by means of a mechanical process using a grinder and the energy consumption during the defibrillation process of the cellulosic fibers for each pre-treatment was evaluated. Chemical and morphological analyzes of the fibers were conducted without and with pre-treatments. It was observed that the alkaline pre-treatment was efficient in the removal of the hemicelluloses, especially of the xyloses where the concentration of the alkaline solution and the reaction time influenced the amount of extractives, lignin and carbohydrates removed. The pre-treatments also caused a decrease in the length and diameter of the fibers mainly in *Eucalyptus* pulps. The degree of defibrillation was also influenced by the removal of hemicelluloses, there was less defibrillation when excessive removal occurred (hemicelluloses in the range of 2 to 7%). The treatment of the fibers with NaOH 5% 2 h was shown to increase the water retention value (WRV) and effective to facilitate the obtaining of cellulose nanofibrils, with lower energy consumption. This treatment caused partial removal of hemicellulose (keeping them in a range of about 8.5 and 12%) and led to nanofibrils with lower diameter. With the passes through the grinder, cellulose nanofibrils with average diameters of 42 ± 16 nm and 36 ± 14 nm were obtained for the controls; 25 ± 13 nm and 22 ± 11 nm for treatments with NaOH 5% 2h for *Eucalyptus* and *Pinus* respectively. Treatments with higher concentrations of NaOH were not effective for the defibrillation of the cellulosic fibers. Fibers treated with NaOH 5% 2 h also promoted a lower energy consumption during the mechanical defibrillator, where for *Eucalyptus* energy savings were around 23% and 25% for *Pinus*. The results show that the hemicelluloses contents of the fibers influence the degree of defibrillation and that their excessive removal of the fiber composition impairs the process of obtaining the nanofibrils and the treatment of the fibers with 5% NaOH solution 2 h has been effective as a facilitator of defibrillation process. The present work contributes with information for the optimization of the process of obtaining nanofibrils on an

industrial scale and its application in new products for the most diverse uses. We also sought to contribute to the understanding of the inherent chemical and morphological characteristics of the fibers that interfere in the mechanical defibrillation process.

Keywords: Nanotechnology. Cell wall. Cellulose nanofibrils. Pre-treatments. Energy consumption.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

PRIMEIRA PARTE

Figura 1 Estrutura molecular da celulose	13
Figura 2 Modelos de células unitárias de a) celulose I β e b) celulose II	14

SEGUNDA PARTE – ARTIGO

Figure 1 Typical SEM images of occurrence curl and kinks in fibers after alkaline treatments.	38
Figure 2 Relationship between fiber curl and hemicelluloses contents in pulps.	39
Figure 3 Typical LM images of SFP S/T fibers before, during and after passing through grinder.	39
Figure 4 Typical LM images of SFP NaOH 5% 2h fibers before, during and after passing through grinder.	40
Figure 5 Typical LM images of SFP NaOH 10% 2h fibers before, during and after passing through grinder.	40
Figure 6 Typical LM images of LFP S/T fibers before, during and after passing through grinder.	41
Figure 7 Typical LM images of LFP NaOH 5% 2h fibers before, during and after passing through grinder.	42
Figure 8 Typical LM images of LFP NaOH 10% 2h fibers before, during and after passing through grinder.	42
Figure 9 Typical TEM image showing general aspect of nanofibrils.	44
Figure 10 Typical TEM image of nanofibrils.	44

Figure 11 Typical TEM image of nanofibrils.45
Figure 12 Diameter distribution histograms of the nanofibrilated material
obtained in the different conditions.46
Figure 13 Time spent VS. grinding cycle for pulps with and without treatments.
.....47

LISTA DE TABELAS

Table 1 Average and standard deviation values of chemical composition of <i>Eucalyptus</i> and <i>Pinus</i> pulps	35
Table 2 Average and standard deviation values of morphological properties of <i>Eucalyptus</i> fibers.....	36
Table 3 Average and standard deviation values of morphological properties of <i>Pinus</i> fibers	36
Table 4 Average values of energy consumption on defibrillation process	48

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT	iii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	v
LISTA DE TABELAS.....	vii
APRESENTAÇÃO DESTA DISSERTAÇÃO.....	9
1. INTRODUÇÃO	9
2. OBJETIVOS	11
2.1 Objetivo geral	11
2.2 Objetivos específicos	11
3. REFERENCIAL TEÓRICO	12
3.1 Celulose: estrutura e características	12
3.2 Nanofibrilas de celulose: Generalidades e meios de obtenção	15
3.3 Aplicações das nanofibrilas de celulose.....	17
3.4 Consumo energético durante a obtenção de nanofibrilas de celulose.....	18
3.5 Pré-tratamentos alcalinos de fibras celulósicas.....	19
4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	22
SEGUNDA PARTE - ARTIGO	27
TERCEIRA PARTE - CONSIDERAÇÕES FINAIS DESTA DISSERTAÇÃO	

APRESENTAÇÃO DESTA DISSERTAÇÃO

A primeira parte desta dissertação 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, apresentando uma pequena introdução, os objetivos, a metodologia empregada, os resultados obtidos, as discussões, bem como as conclusões.

A terceira parte apresenta as considerações finais sobre esta dissertação, assim como sugestões para futuros trabalhos.

PRIMEIRA PARTE

1. INTRODUÇÃO

Devido à crescente preocupação com os problemas ambientais causados pela produção de materiais sintéticos derivados de petróleo e que não são renováveis, têm-se buscado alternativas mais sustentáveis para substituí-los. Uma possibilidade que vem sendo apontada para diminuir o impacto desses materiais no meio ambiente é a substituição dos polímeros derivados de petróleo por polímeros naturais também conhecidos como biopolímeros.

A celulose ganha destaque perante outros polímeros sejam eles naturais ou sintéticos. Além de ser o biopolímero mais abundante na Terra, é renovável, biodegradável e proveniente principalmente de florestas manejadas, possuindo propriedades que têm sido de muita importância para a humanidade, tendo servido à população como principal fonte de matéria-prima para papel, roupas e materiais de construção (Tejado et al., 2012).

Aliado as preocupações ambientais juntamente com a utilização de biopolímeros, produtos nanoestruturados têm chamado a atenção pela possibilidade de revolução no desenvolvimento de novos produtos inteligentes devido às características intrínsecas dos materiais em escala nanométrica.

Pesquisas relacionadas à produção, caracterização e aplicação industrial de nanofibrilas de celulose têm despertado o interesse de diversos setores para o desenvolvimento em diversas áreas como componentes nano-engenheirados, devido a suas propriedades diferenciadas como alto módulo de resistência, baixa densidade, elevada área superficial juntamente com a possibilidade de obtenção a partir de fontes naturais e resíduos agroindustriais.

O método mais promissor para a obtenção de nanofibrilas celulósicas é o cisalhamento mecânico através do processo de desfibrilação mecânica que se baseia nas forças de cisalhamento. Entretanto, seu uso em escala industrial ainda é restrito devido ao excessivo consumo de energia que esse método requer, elevando o custo de produção. Devido a esse fato, é necessário que um processo de produção eficiente e barato seja desenvolvido e adotado para que de fato o desenvolvimento de novos produtos à base de nanofibrilas celulósicas seja viável.

Diversas pesquisas realizadas no intuito de oferecer alternativas através de pré-tratamentos das fibras vegetais para a diminuição do consumo de energia demandada por esses processos já estão disponíveis na literatura. Estes pré-tratamentos podem ser realizados mecanicamente, entretanto pré-tratamentos químicos, enzimáticos ou sua combinação também podem levar a melhorias significativas em termos de consumo de energia (Abraham et al., 2011; Henriksson et al., 2007; Pääkko et al., 2007; Saito et al., 2007).

Diante do exposto, esta pesquisa visa contribuir com informações para a otimização do processo de obtenção de nanofibrilas em escala industrial e sua aplicação em novos produtos para os mais diversos usos. Também busca-se

contribuir com o entendimento sobre as características químicas e morfológicas inerentes das fibras de cada espécie que interferem no processo de desfibrilação mecânica.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como principal objetivo avaliar o efeito da variação da concentração (5 e 10%) e tempo de reação (1 e 2 h) de pré-tratamentos alcalinos como facilitadores da desfibrilação de polpas celulósicas branqueadas de *Pinus* e *Eucalyptus* na obtenção de nanofibrilas de celulose. Espera-se que os pré-tratamentos causem a diminuição do consumo energético no equipamento de desfibrilação.

2.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos a presente pesquisa pretende:

1. Verificar o efeito das diferentes condições de pré-tratamentos na qualidade da desfibrilação mecânica das fibras;
2. Verificar o efeito de diferentes concentrações (5 e 10% de NaOH) e tempos (1 e 2 h) de reação dos pré-tratamentos no consumo energético do equipamento para a desfibrilação;
3. Avaliar o impacto dos pré-tratamentos nas propriedades químicas e microestruturais das fibras;
4. Verificar as mudanças morfológicas e estruturais nas nanofibrilas, provocadas pelos diferentes pré-tratamentos;

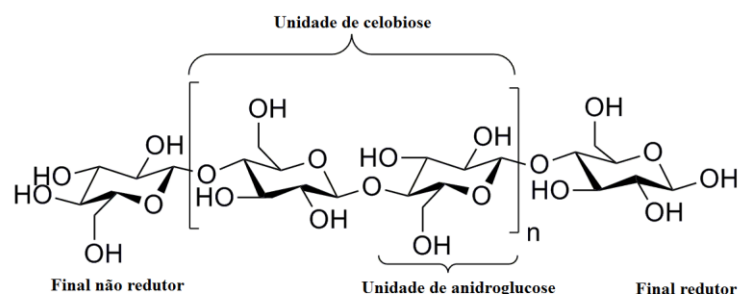
3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Celulose: estrutura e características

A celulose é o composto orgânico mais abundante encontrado na natureza que pode ser obtido de diversas fontes com uma produção global anual estimada de dezenas de bilhões de toneladas (Habibi et al., 2010). A utilização de biopolímeros, principalmente a celulose como matéria-prima renovável e biodegradável em diversas aplicações tem sido uma solução proposta para o recente desafio industrial para enfrentar com êxito os problemas ambientais causados pelos tradicionais polímeros derivados de petróleo (Mohanty; Misra; Hinrichsen, 2000). A celulose está presente na parede celular das células vegetais sendo o seu principal constituinte, representando cerca de 50% de sua composição química.

Segundo Gellersted e Henriksson (2009), sua função é diferente em vários tipos de organismos; em plantas, oomicetos e provavelmente em algumas bactérias, a celulose se encontra na parede celular; em seres tunicados, a celulose forma uma túnica que envolve todo o animal e nas bactérias *Acetobacter*, a celulose é produzida em fibrilas extracelulares formando folhas onde as bactérias flutuam. A celulose é formada a partir de glucano, que é um polímero natural de cadeia linear, com elevado peso molecular que consiste em repetir unidades β - (1 \rightarrow 4)- D-glucopiranosose (Figura 1), onde essa unidade de repetição é denominada de celobiose (Morán et al., 2008).

Figura 1 Estrutura molecular da celulose. Fonte: Adaptado de Olsson e Gunnar (2013).



Cadeias de celulose agregam-se repetidamente em uma estrutura para formar nanofibrilas na parede da célula da planta, com diâmetro variando entre 3 a 5 nm e com comprimento maior que 1 μm (Ioelovich, 2008) que também se agregam em fibras macroscópicas maiores. A celulose ocorre naturalmente em madeira, algodão, bambu e em outros materiais vegetais, podendo ser encontrada também em algas, seres tunicados e em algumas bactérias (Henriksson et al., 2007; Iwamoto; Nakagaito; Yano, 2007).

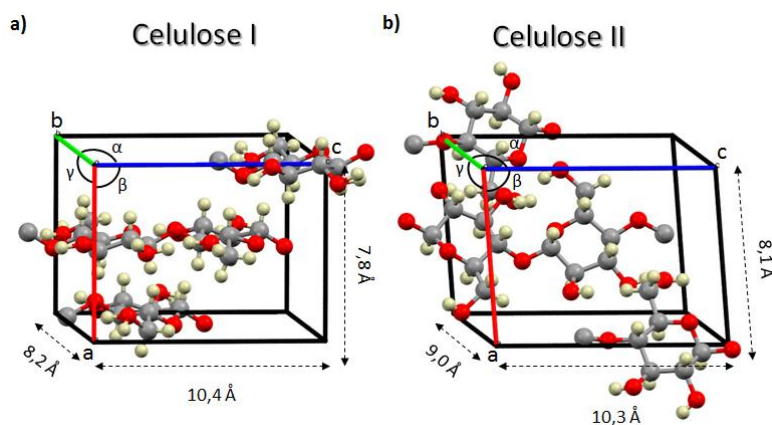
Na natureza, as cadeias de celulose são dispostas de uma maneira ordenada para formar compactos nanocristais, também conhecidos como nanowhiskers de celulose, que são estabilizados por meio de ligações de hidrogênio inter e intramolecular que se localizam entre as hidroxilas dos carbonos 3 e 6 (Alemdar; Sain, 2008). Estas ligações fazem os nanocristais serem completamente insolúveis em água e na maioria dos solventes orgânicos e conduz para um material com resistência mecânica limitada apenas pelas forças dos átomos adjacentes e também possui regiões amorfas onde as cadeias estão dispostas de forma irregular (Kamel, 2007; Marchessault; Sundararajan, 1983).

Segundo Burger e Richter (1991), durante o processo de divisão celular no tecido vegetal, a lamela média é a primeira membrana de separação a aparecer entre o novo par de células formadas, tendo como função promover a união dessas células. Seguidamente, ocorre a deposição de microfibrilas de

celulose no interior da célula de maneira irregular, formando a parede primária. A parede primária acompanha a célula até a sua diferenciação e posteriormente há a deposição de microfibrilas na membrana primária que seguem determinada orientação em três camadas distintas formando a parede secundária. Essas camadas são conhecidas como S_1 , S_2 e S_3 .

Existem diversos tipos de estruturas cristalinas de celulose (I, II, III e IV), sendo a celulose nativa ou celulose I (Figura 2) a forma cristalina mais encontrada na natureza e apresentando melhores propriedades mecânicas. Dentre as quais as mais importantes e estudadas são a I e a II (Jin et al., 2016; Morán et al., 2008; Osullivan, 1997).

Figura 2 Modelos de células unitárias de a) celulose I e b) celulose II.



Fonte: Do autor (2017)

A celulose II possui células unitárias diferentes da celulose I. A celulose I possui dimensões de 7,8 Å (Angstrom) em a, 8,2 Å em b e 10,4 Å em c sendo o ângulo γ igual a 96,5°, enquanto que a celulose II apresenta as dimensões de 8,1 Å em a, 9,0 Å em b, 10,3 Å em c e o ângulo γ igual a 117,1° (Macrae et al., 2008).

A celulose II pode ser obtida através de um processo conhecido como mercerização que utiliza solução alcalina, geralmente hidróxido de sódio (NaOH) em concentrações que podem variar de 12,0%, 17,5% e 20,0% (Jin et al., 2016; Sharma et al., 2015; Wang et al., 2014) ou através da dissolução da celulose e sua posterior regeneração (Philipp; D'Almeida, 1988). Ela também possui maior quantidade de sítios para a formação de ligações de hidrogênio devido ao seu empacotamento antiparalelo, o que também resulta em uma estrutura mais estável (Kroon-Batenburg; Kroon, 1997).

3.2 Nanofibrilas de celulose: generalidades e meios de obtenção

Nanofibrilas de celulose, também referenciadas na literatura como nanofibras de celulose (Iwamoto; Abe; Yano, 2008; Iwamoto; Nakagaito; Yano, 2007) e celulose microfibrilada (Abdul Khalil et al., 2014), são as unidades fibrilares resultantes da combinação linear das macromoléculas de celulose contendo ambas as regiões amorfas e cristalinas de celulose, com a capacidade de formar redes entrelaçadas (Guimarães Jr et al., 2015).

As nanofibrilas de celulose possuem uma grande razão entre o seu comprimento e o diâmetro (Razão de aspecto) e propriedades mecânicas mais elevadas, com resistência à tração e módulo de elasticidade estimados em cerca de 100-140 MPa e 2-3 GPa, respectivamente (Guimarães Jr et al., 2015). Os chamados nanocristais de celulose se diferem das nanofibrilas pelo fato destas nanopartículas serem formadas apenas pela face cristalina da celulose, possuindo assim elevada cristalinidade, enquanto a designação de "nanofibrilas" deve ser usada para designar nanopartículas longas e flexíveis consistindo de filamentos com regiões cristalinas e amorfas alternadas (Siqueira; Bras; Dufresne, 2009).

Por ter razão de aspecto grande, grande área superficial específica com grupos de hidroxilas reativos e a possibilidade de obtenção a partir de fontes naturais e resíduos agroindustriais, as nanofibrilas de celulose têm despertado o

interesse de pesquisadores e de setores industriais em todo o mundo (Jonoobi et al., 2015; Souza, 2010), sendo vistas como um material interessante para diversas aplicações (Henriksson et al., 2007; Siró; Plackett, 2010; Syverud et al., 2011).

As propriedades das nanofibrilas variam de acordo com a fonte, dimensões e métodos de obtenção, dependendo também do comprimento e estado da matéria-prima (Guimarães Jr et al., 2015).

Processos químicos ou mecânicos podem ser aplicados para obtenção de nanofibrilas de celulose, onde no primeiro ocorre hidrólise parcial, inicialmente da região amorfa da celulose para obtenção dos nanocristais (ou *whiskers*) e no segundo, ocorre a desconstrução da estrutura da parede celular que gera estruturas menores que contém regiões cristalinas e amorfas.

Métodos mecânicos para obtenção de nanofibrilas citados na literatura são: (i) por cisalhamento, geralmente realizado através de um moinho de pedras (Syverud et al., 2011); (ii) homogeneizador de alta pressão (Davoudpour et al., 2015), (iii) microfluidizador (Siqueira et al., 2011), (iv) agitação mecânica (Cherian et al., 2008); e (v) *cryocrushing* (maceração em baixa temperatura (Chakraborty et al., 2005).

Os métodos mecânicos são os mais utilizados para produção de nanofibrilas, porém demandam um alto custo energético (Abdul Khalil et al., 2014; Josset et al., 2014; Saito et al., 2006). Muitos estudos têm propostos pré-tratamentos para a diminuição do consumo energético durante a produção de nanofibrilas, podendo-se destacar os pré-tratamentos enzimáticos (Siddiqui et al., 2012; Zhu; Sabo; Luo, 2011) que são menos agressivos para a estrutura da nanofibrila e ainda são ambientalmente amigáveis, pois não produzem resíduos tóxicos.

Também pode ser feita a combinação de dois ou mais métodos para obter nanofibrilas devido ao baixo rendimento do material ou ao elevado custo energético (Chinga-Carrasco, 2011).

3.3 Aplicações das nanofibrilas de celulose

Devido ao fato de apresentarem propriedades singulares como alta razão de aspecto e elevada área superficial, nanofibrilas de celulose têm despertado cada vez mais a atenção em pesquisas, como no campo da engenharia de biomateriais como reforço em compósitos por suas propriedades mecânicas superiores como elevada resistência à tração e módulo de elasticidade e transparência elevada (Besbes; Vilar; Boufi, 2011; Saito et al., 2006).

Tarrés et al. (2016) investigaram a incorporação de nanofibrilas obtidas por hidrólise enzimática no processo de fabricação de papel para seu reforço. Segundo os autores, a hidrólise enzimática é um método que apresenta solução de custo eficaz para a produção de nanofibrilas e sua aplicação na produção de papel a partir de pasta de papel branqueada. Comparado com os processos convencionais de fabricação de papel, os resultados obtidos demonstraram que é possível obter nanofibrilas de celulose de modo eficiente a partir de polpas celulósicas branqueadas a custos acessíveis para fabricantes de papel, se apresentando como uma alternativa promissora.

As suspensões de nanofibrilas podem ser utilizadas para a fabricação de filmes que podem ser empregados para as mais diversas aplicações, Guimarães et al., (2015) melhorou a resistência a tração e alongamento utilizando 6,5% de nanofibrilas de bambu como reforço em nanocompósito de amido de cassava e álcool polivinílico (PVA).

Nanofibrilas também podem ser utilizadas como modificador reológico em alimentos, tintas, cosméticos e produtos farmacêuticos (Besbes; Vilar; Boufi, 2011), para aplicações nas indústrias de alimentos (Assis et al., 2012; Borges,

2012; Sozer; Kokini, 2009; Tibolla; Pelissari; Menegalli, 2014), farmacêutica (Akhlaghi; Berry; Tam, 2013; Mohd Amin et al., 2012; Villanova et al., 2011), filmes e embalagens (Azeredo et al., 2009; Ghaderi et al., 2014). Nanocelulose bacteriana pode ser utilizada para implantes médicos bioativos como substituto de vasos sanguíneos, bandagem para feridas, engenharia de tecidos e reparação de cartilagens e ossos (Klemm et al., 2011).

3.4 Consumo energético para obtenção de nanofibrilas de celulose

O alto consumo de energia é o principal fator que limita a produção de nanofibrilas por processos mecânicos. Para se chegar a um nível satisfatório de desfibrilação, é necessário um maior número de passagens nos equipamentos que, conseqüentemente, aumenta a energia necessária para a desintegração das fibras (Henriksson et al., 2007). Na maioria dos casos, uma menor utilização de energia leva a uma menor desfibrilação das fibras celulósicas, levando conseqüentemente a uma menor produção de nanofibrilas (Chinga-Carrasco, 2011).

Métodos mecânicos como *Grinding*; Homogeneização e Microfluidização tendem a danificar a estrutura das microfibrilas pela redução da massa molar e do grau de cristalinidade ou deixam de desintegrar de modo suficiente as polpas celulósicas.

Segundo Siró e Plackett (2010), quantificando o consumo energético da desfibrilação mecânica, valores em torno de 20.000-30.000 kW.h/ton não são incomuns, fato que pode ser impedimento na produção em escala industrial.

Para diminuir o gasto energético e possibilitar a produção em grande escala de nanofibrilas de celulose, têm sido propostos diversos pré-tratamentos para as fibras, a fim de deixá-las mais expostas e facilitando a desfibrilação. Pré-tratamentos químicos ou enzimáticos podem diminuir o consumo energético

para valores em torno de 1.000 kWh/ton de fibra celulósica (Siró; Plackett, 2010).

3.5 Pré-tratamentos alcalinos para obtenção de nanofibrilas

Tratamentos alcalinos são realizados geralmente utilizando hidróxido de sódio (NaOH) são eficazes para remover hemiceluloses, ceras e óleo além de despolimerizar a celulose amorfa o que pode resultar na melhoria das propriedades mecânicas das fibras tratadas. Durante o tratamento, ocorre o rompimento de ligações de hidrogênio na estrutura da fibra, aumentando a rugosidade em sua superfície. Porém concentrações de alcali mais elevadas podem também afetar a estrutura cristalina da celulose, reduzindo significativamente à resistência mecânica da fibra (Beltrami; Scienza; Zattera, 2014; Zheng et al., 2002).

Quando a concentração de NaOH no tratamento é mais elevada (entre 12% e 20%) o tratamento é denominado de mercerização, que resulta na transformação estrutural da celulose I em celulose II. Durante a mercerização, a forma da rede cristalina é alterada devido à transformação dos grupos hidroximetil e a polaridade das cadeias, porém a estrutura da fibra é mantida intacta. O processo de mercerização causa mudanças na resistência e nas propriedades de absorção, facilitando o intumescimento da fibra (Gurgel, 2007). Isto ocorre pelo fato de que os íons Na^+ alargam as regiões acessíveis entre os planos da rede para permitir que os íons difundam-se para esses planos (Yue; Han; Wu, 2013).

Depois de um processo de lavagem, os íons Na^+ são removidos pela água, e se obtém uma nova estrutura cristalina, que é a celulose II.

Porém, para a desfibrilação mecânica das fibras visando a obtenção de nanofibrilas de celulose, o processo de mercerização das fibras com concentrações de NaOH mais elevadas que causam a conversão da celulose I em

celulose II dificultam a desfibrilação das fibras (Wang et al, 2014; Sharma et al, 2015).

Wang et al., (2014), estudaram a preparação e as propriedades de nanofibras de celulose II obtidas por mercerização com concentração de NaOH de 17,5%. Eles consideraram que as microfibrilas de celulose mercerizadas têm tendência de se agregarem na parede celular via interdigitação e, portanto, podem ter causado dificuldades durante a desfibrilação. Os autores também afirmaram que é importante encontrar um método de nanofibrilação bem adaptado e controlar o procedimento de tratamento mecânico para evitar danos às nanofibras.

Sharma et al., (2015), caracterizaram o processo de microfibrilação de celulose I e celulose II (mercerizada com concentração de NaOH de 20%) e encontraram que os filmes de celulose-I mostraram diminuição da com o aumento da fibrilação e diminuição do tamanho da fibra em todas as passagens pelo grinder. Filmes feitos após o refino das fibras em refinador PFI demonstraram serem significativamente mais translúcidos do que os filmes com fibras apenas desintegradas, sendo 20 passagens suficientes para obter nanofibrilas. Para as fibras de celulose II, a desintegração e o refino em refinador PFI produziram quase nenhuma fibrilação, após 20 passagens observaram alguma fibrilação e somente após 60 passagens nanofibrilas foram observadas.

3.6 Considerações finais acerca do referencial teórico

Esta revisão bibliográfica apresentou as informações essenciais ao entendimento sobre a celulose e sobre as generalidades e características das nanofibrilas de celulose. Foram citadas as possíveis aplicações das nanofibrilas, os processos de obtenção, dos pré-tratamentos alcalinos como

facilitadores do processo de obtenção e do consumo energético requerido como principal fator limitante para produção em grande escala.

A avaliação dos tópicos apresentados serviu de base para definição dos experimentos adotados na presente pesquisa. Ficou clara a necessidade de verificar pré-tratamentos das fibras e os efeitos destes no consumo energético para a desfibrilação mecânica. Entre as avaliações necessárias, destacam-se o efeito do tipo das fibras celulósicas, suas propriedades químicas e morfológicas durante os pré-tratamentos alcalinos e posteriormente durante a desfibrilação mecânica.

Observou-se nesta revisão bibliográfica a necessidade de buscar meios que barateiem os custos da obtenção de nanofibrilas de celulose em grande escala. E a partir das lacunas constatadas na revisão bibliográfica, foram sugeridos pré-tratamentos alcalinos utilizando hidróxido de sódio (NaOH) nas fibras celulósicas de *Eucalyptus* e *Pinus* como estratégias para promover o inchaço das fibras, deixando suas superfícies mais expostas ao cisalhamento mecânico, e buscando diminuir o gasto energético do processo. Pretende-se, portanto, com a presente pesquisa contribuir para o desenvolvimento de métodos mais econômicos e viáveis na obtenção de nanofibrilas de celulose.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUL KHALIL, H. P. S. et al. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649–665, 2014.

ABRAHAM, E. et al. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1468–1475, 2011.

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.

ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 1664–1671, 2008.

ASSIS, L. M. DE et al. Revisão: características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 15, n. 2, p. 99–109, 2012.

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.

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.

CHAKRABORTY, A.; SAIN, M.; KORTSCHOT, M. Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing. **Holzforschung**, v. 59, n. 1, p. 102–107, 2005.

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.

DAVOUDPOUR, Y. et al. Optimization of high pressure homogenization parameters for the isolation of cellulosic nanofibers using response surface methodology. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 381–387, 2015.

GELLERSTEDT, G.; EK, M.; HENRIKSSON, G. **Wood chemistry and biotechnology**. Walter de Gruyter, 2009.

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, M. et al. Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 72–83, 2015.

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.

GURGEL, L. V. A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)**. 2007. 180p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007

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

IOELOVICH, M. Cellulose As a Nanostructured Polymer: a short review. **BioResources**, v. 3, n. 4, p. 1403-1418, 2008.

IWAMOTO, S.; 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.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 89, n. 2, p. 461–466, 2007.

JIN, E. et al. On the polymorphic and morphological changes of cellulose

nanocrystals (CNC-I) upon mercerization and conversion to CNC-II. **Carbohydrate Polymers**, v. 143, p. 327–335, 2016.

JONOBI, M. et al. Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review. **Cellulose**, v. 22, n. 2, p. 935–969, 2015.

JOSSET, S. et al. Energy consumption of the nanofibrillation of bleached pulp, wheat straw and recycled newspaper through a grinding process. **Nord. Pulp. Pap. Res. J.**, v. 29, n. 1, p. 167–175, 2014.

KAMEL, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review. **Express Polymer Letters**, v. 1, n. 9, p. 546–575, 2007.

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.

KROON-BATENBURG, L. M. J.; KROON, J. The crystal and molecular structures of cellulose I and II. **Glycoconjugate Journal**, v. 14, n. 5, p. 677–690, 1997.

MACRAE, C. F. et al. Mercury CSD 2.0-new features for the visualization and investigation of crystal structures. **J. Appl. Crystallogr.**, v. 41, p. 466–470, 2008.

MARCHESSAULT, R. H.; SUNDARARAJAN, P. R. **The Polysaccharides**. Aspinal, G. O. ed. New York: Pergamon Press, 1983.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 276–277, p. 1–24, 2000.

MOHD AMIN, M. C. I. et al. Synthesis and characterization of thermo- and pH-responsive 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.

OSULLIVAN, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, n.

3, p. 173–207, 1997.

PÄÄKKO, M. et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 6, p. 1934–1941, 2007.

SAITO, T. et al. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 6, p. 1687–1691, 2006.

SAITO, T. et al. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 8, p. 2485–2491, 2007.

SHARMA, S. et al. Characterization of micro fibrillation process of cellulose and mercerized cellulose pulp. **RSC Adv.**, v. 5, n. 77, p. 63111–63122, 2015.

SIDDIQI, N. et al. Production and Characterization of Cellulose Nanofibers from Wood Pulp. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 25, n. 6–7, p. 709–721, 2012.

SIQUEIRA, G. et al. Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with cellulosic nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. **Cellulose**, v. 18, n. 1, p. 57–65, 2011.

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.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459–494, 2010.

SOZER, N.; KOKINI, J. L. Nanotechnology and its applications in the food sector. **Trends in Biotechnology**, v. 27, n. 2, p. 82–89, 2009.

SYVERUD, K. et al. A comparative study of Eucalyptus and Pinus radiata pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 3, p. 1033–1038, 2011.

TARRÉS, Q. et al. The feasibility of incorporating cellulose micro/nanofibers in papermaking processes: the relevance of enzymatic hydrolysis. **Cellulose**, v. 23, n. 2, p. 1433–1445, 2016.

TEJADO, A. et al. Energy requirements for the disintegration of cellulose fibers into cellulose nanofibers. **Cellulose**, v. 19, n. 3, p. 831–842, 2012.

TIBOLLA, H.; PELISSARI, F. M.; MENEGALLI, F. C. Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and enzymatic treatment. **LWT - Food Science and Technology**, v. 59, n. 2P2, p. 1311–1318, 2014.

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.

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.

YUE, Y.; HAN, G.; WU, Q. Transitional properties of cotton fibers from cellulose I to cellulose II structure. **BioResources**, v. 8, n. 4, p. 6460–6471, 2013.

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.

ZHU, J. Y.; SABO, R.; LUO, X. Integrated production of nano-fibrillated cellulose and cellulosic biofuel (ethanol) by enzymatic fractionation of wood fibers. **Green Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 1339, 2011.

SEGUNDA PARTE - ARTIGO**Alkaline pre-treatments and different parameters as facilitators for
obtaining cellulose nanofibrils**

M. C. Dias ^{a*}, M. C. Mendonça ^a, R. A. P. Damásio ^b, U. L. Zidanés ^a, S. R. Ferreira ^c, G. H. D. Tonoli ^a

^a *Department of Forest Science, Universidade Federal de Lavras, C.P. 3037, 37200-000, Lavras, MG, Brazil. *email: matheus.cordasso@gmail.com*

^b *Industrial RDI – Technology center Fazenda Monte Alegre, St Harmonia, 03 Postal code 84275-000 – Telêmaco Borba PR, Brazil*

^c *Department of Engineering, Universidade Federal de Lavras, C.P. 3037, 37200-000, Lavras, MG, Brazil.*

ABSTRACT

High energy consumption is the main factor limiting the production of cellulose nanofibrils on industrial scale. Therefore, the objective of this work was to verify the effect of alkaline pre-treatments of cellulosic pulps from commercial bleached pulps of *Eucalyptus* sp. and *Pinus* sp. on the easiness of mechanical defibrillation and its energy consumption. NaOH in concentrations of 5% with 2 h of reaction and 10% with 1 and 2 h of reaction were evaluated. The nanofibrils were obtained by mechanical process using a grinder (Super Masscolloider) and the energy consumption during the defibrillation process of the cellulosic fibers for each pre-treatment was evaluated. The results show that the hemicelluloses content of the fibers may influence on the occurrence of curls, mainly for

Eucalyptus treated with NaOH 10%, whose this occurrence was more severe. NaOH pre-treatments also caused decrease in the length and diameter of the fibers mainly in *Eucalyptus* pulps. The degree of defibrillation was also influenced by hemicelluloses removal, been less defibrillated when excessive removal occurred (hemicelluloses in the range of 2 to 6%). The treatment of the fibers with NaOH 5% 2 h demonstrated to increase water retention value (WRV), and effective for easier obtention of cellulose nanofibrils, with lower energy consumption. This treatment caused partial removal of hemicelluloses (maintaining them in a range of about 8.5 and 12%) and led to nanofibrils with lower diameter.

Keywords: Nanotechnology. Cell wall. Cellulose nanofibrils. Pre-treatments. Energy consumption.

1. INTRODUCTION

Nowadays, researchers around the world have been looking for alternatives for the development of new materials instead of those from petroleum sources, where the production process is polluting and many of these synthetic materials are not biodegradable (Ma et al., 2015). Cellulose, the most abundant and one of the most important biopolymers is the product of biosynthesis from plants, animals or bacteria. It has been identified as the main alternative for the development of new materials because it is almost inexhaustible raw material and a key source of sustainable materials for industries (Abitbol et al., 2016; Klemm et al., 2011). Cellulose nanostructures can be obtained from several sources of lignocellulosic materials, and presents its diameters in nanoscale, that is, lower than 100 nm. Different cellulose nanostructures can be obtained, such as cellulose nanofibrils from electrospinning, bacterial cellulose, cellulose nanocrystals (CNCs) and cellulose nanofibrils (CNFs - which will be the focus of this work).

The interest on CNFs is growing due to singular properties such as high specific strength, thermal stability, hydrophilicity, and easy chemical functionalization (Shanmugam; Garnier, 2017). During the last decade, the development of technology for isolating of CNFs led to uncountable applications for nanofibrils, such as reinforcing agent in paper (Espinosa et al., 2017), nano-metal complexes (Xiong et al., 2017), reinforcing agent in composites and nanocomposites (Guimarães et al., 2015a; Mahfoudhi; Boufi, 2016), biomedical (Jorfi; Foster, 2015) and barrier packaging (Lavoine et al., 2012), etc.

CNFs can be obtained from a range of different sources, where the characteristics of nanofibrils diversify according to the source in which they were obtained. Several works in literature reported the production of CNFs from wood (Bufalino et al., 2014, 2015; Guimarães et al., 2015; Guimarães et al., 2015; Scatolino et al., 2017a, 2017b; Tonoli et al., 2012) and non-wood resources such as bagasse and rice straw (Hassan et al., 2012), basts of hemp and flax (Klemm et al., 2011; Panthapulakkal and Sain, 2013), banana rachis (Zuluaga et al., 2009), bamboo (Guimarães et al., 2015b), *Aloe vera* (Cheng et al., 2014), leaves of sisal and abaca (Alila et al., 2013) and curaua (Campos et al., 2013).

Although CNFs are considered to be a promising solution, as confirmed by the exponential increase in the number of patents and publications on the topic, their production demands optimization, as the high-energy consumption of the defibrillation process is still a barrier for large-scale industrialization (Desmaisons et al., 2017).

Alkaline solutions are known to swell cellulose fibers (Choi; Kim; Cho, 2016). Alkaline treatments cause even the intracrystalline swelling of cellulose that can disrupt hydrogen bondings between microfibrils and could facilitate the defibrillation process. Treatments of cellulosic fibers in alkaline solutions such

as sodium hydroxide (NaOH) can act as facilitators of defibrillation during mechanical defibrillation. Some authors in literature have already tested pre-treatments with NaOH in different concentrations to obtain nanofibrils of softwood (Park et al., 2017), raw pinecone (Rambabu et al., 2016) and hemp (Pacaphol; Aht-Ong, 2016).

Strong alkaline treatments also known as mercerization, results in crystal conversion from cellulose I to cellulose II. However, according to Wang et al., (2014), conversion to cellulose II by mercerization made the defibrillation more difficult because of the aggregation via interdigitation of microfibrils in the cell wall.

Although effects of various chemical and enzymatic pre-treatments of cellulosic fibers in defibrillation process are already well elucidated, there are still few studies that have investigated how hemicelluloses influence cell wall disruption. Iwamoto et al. (2008) showed that hemicelluloses act as inhibitors of fiber coalescence, which contributes to facilitating fiber defibrillation. Chaker et al. (2013) studied three vegetable fibers and how extent the hemicelluloses content affects the ease of the defibrillation process during the high-pressure homogenization. They found a correlation between hemicelluloses content and the ease of defibrillation, where hemicelluloses act to regulate the extent of microfibrillar aggregation through strong hydrogen bonds. The same authors also stated that the presence of carboxyl groups contained in the glucuronic acid of the hemicelluloses is another parameter that likely act to facilitate fiber defibrillation through electrostatic repulsion forces.

The main objective of this study was to investigate the influence of alkaline pre-treatments as facilitators in the defibrillation of cellulosic pulps to obtain cellulose nanofibrils and consequently decreasing the energy consumption of the process.

2. METHODOLOGY

2.1 Materials

Once-dried bleached kraft pulps from *Eucalyptus* sp. (hardwood) and *Pinus* sp. (softwood) were used in this study as donated by Klabin S.A (Paraná/Brazil).

The structural elements of the *Pinus* woods are called tracheids. However, to facilitate the understanding throughout the present work the term "fiber" was used instead of "tracheid" of the cellulosic pulp of *Pinus*.

We referenced *Eucalyptus* pulp as SFP (short fiber pulp) and *Pinus* pulp as LFP (long fiber pulp). Analytical grades of sodium hydroxide (NaOH) were used (from Vetec, Brazil) in the pre-treatments.

2.2 Alkaline pre-treatments

Before pre-treatments, the pulp fibers were dried in an air circulating oven at 50 °C for 24 h. After that, they were pre-treated with 5 and 10 wt% aqueous NaOH solution at 80 °C for 1 h and 2 h under continuous agitation (~800 rpm). After the pre-treatments the fibers were filtered and repeatedly washed with deionized water until pH reached neutrality. They were then dried in an air circulating oven at 50 °C for 24 h or until reach constant weight.

2.3 Fiber characterizations

Untreated *Eucalyptus* sp. (USFP) and *Pinus* sp. (ULFP) fibers and alkali treated fibers were chemically analyzed. Soluble lignin and monosaccharides contents were evaluated. The soluble lignin content was evaluated following the Tappi UM 250 standard. The monosaccharides were determined according to Wallis; Wearne and Wright (1996). A Dionex ICS 5000 ion chromatography system was used. The average fiber length, width and curl were measured using a fiber image analyzer (Valmet FS5, Finland).

In *Eucalyptus* pulp, the cellulose content is the glyucose content, while the hemicelluloses are the xylose content. For the *Pinus* pulp, each 3 units of mannose are linked to 1 unit of glyucose, being hemicelluloses content the sum of mannose, the respective glyucose ratio, arabinose and xylose. For cellulose content of *Pinus*, the glyucose content was subtracted from the fraction related to mannose.

Water retention value (WRV) of the pulps were determined dispersing them in water at a fiber content of 0.5 wt% after boiling in water for 5 min. Water suspension was filtered by a centrifugal force of 1000 G for 15 min for dewatering, and the wet filtered pulps were weighed. After they oven-drying at 110 °C for 5 h, the weight was measured again. The WRV was determined according to Eq. 1:

$$\text{WRV} = \frac{W_0 - W_1}{W_1} \quad (1)$$

Where W_0 and W_1 are the weights of the wet and oven-dried pulps, respectively.

2.4 Nanofibrils production by mechanical defibrillation

The cellulose fibers with or without pre-treatments were immersed for three days in distilled water at a proportion of 2.0 wt% for *Eucalyptus* and 1.5 wt% for *Pinus*, in order to guarantee the swelling of the fibers. Then the fibers were mechanically defibrillated using a SuperMassColloider grinder (Masuko Sangyo MKCA6-2) equipped with two stone disks (MKGA6-80) at 1500 rpm with 30 cycles through the grinder (Bufalino et al., 2014, 2015; Fonseca et al., 2013; Guimarães et al., 2015; Guimarães et al., 2015; Scatolino et al., 2017b; Tonoli et al., 2012, 2016). The electric current consumed during each passage

was kept at around 4-5.5 A. After each five cycles, an aliquot was taken for nanofibrils suspension analyses.

2.5 Scanning electron microscopy (SEM)

The fibers microstructure was investigated using an SEM LEO EVO 40. The microscope was operated under an accelerating voltage of 20 kV. A pre-coating with a thin layer of gold was done to make the fiber conductive and suitable for analysis. Samples were dried at 40°C before gold coating. No tilt was applied. In order to measure the fiber's diameter images were post-processed using ImageJ, a Java-based image processing program. Samples were fixed in a metal stub covered by a carbon-coated tape. A drop of dilute suspension of the fibers was placed in the center of the stub.

2.6 Light microscopy (LM)

An Olympus BX51 compound light optical microscope (LM) was used for the initial investigation of fibrillation level of the control and treated fibers after different cycles through the defibrillator (0, 5, 10, 15, 20, 25 and 30 cycles). Suspensions were diluted in deionized water (0,75% m/m) and stained with a drop of ethanol-safranin solution (1% v/v) in order to increase the contrast between phases.

2.7 Transmission electron microscopy (TEM)

The morphology of the cellulose nanofibrils was investigated using a Tecnai G2-12 instrument and using an accelerated voltage of 80 kV. This step was performed in the center of microscopy at the Federal University of Minas Gerais. Sample preparation and TEM configurations followed recommendations described by (Tonoli et al., 2016). Diameter measurements of the nanofibrils were performed for at least 100 individual structures using the ImageJ software.

2.8 Energy consumption during defibrillation

The energy required during grinding defibrillation was determined by considering the mean amperage used for defibrillation, the equipment voltage and the defibrillation time per ton of nanofibrillated material at 2.0% consistency for *Eucalyptus* pulp and 1.5% for *Pinus* pulp. The energy consumption was calculated using Eq.2.

$$EC = (P \times h)/m \quad (2)$$

Where EC is the energy consumption (kW.h/ton), P is the power in kW (voltage x current), h is the time in hours spent for the defibrillation and m is the mass of material in tons.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Chemical composition of the pulps

Table 1 presents the chemical composition of the *Eucalyptus* (SFP) and *Pinus* (LFP) pulps before and after alkaline pre-treatments. The higher the concentration and time of exposition NaOH treatment, the higher the cellulose content in the fibers. The content of cellulose increased from around 76% in untreated SFP to 83% in SFP treated with 5% NaOH solution for 2 h and to around 92% and 94% in SFP treated with 10% NaOH solution for 1 and 2 h respectively.

Alkaline treatments were efficient to remove hemicelluloses from both pulps (Bufalino et al., 2015). In softwood pulp (*Pinus*), was observed mannan relative content reduction only in highest treatments (NaOH 10%) from 5.10% to 4.15% showing that hemicellulose of the glucomannan type needs a higher alkali level treatment to be extracted Lund, Sjöström and Brelid, (2012). It can also be observed in pulps that xylose relative content decreases as the alkaline treatment was more intense, from approximately 14.5% to 2.4% in SFP and

from approximately 8.3% to 1.6% in LFP. This is explained by the fact that the treatment reaches more superficially the fibers, where the relative xylose content is higher in the surface layers than in the corresponding inner layers (Dahlman; Jacobs; Sjöberg, 2003). The presence of galactose was not identified in any of the pulps.

Table 1 Average and standard deviation values of chemical composition of *Eucalyptus* and *Pinus* pulps. ND = not detected.

Pulp	Glycose (%)	Arabinose (%)	Xylose (%)	Mannose (%)	Soluble lignin (%)	Cellulose (%)	Hemicelluloses (%)
USFP	75.8 ± 1.0	ND	14.5 ± 0.3	ND	0.1 ± 0.1	75.8 ± 1.0	14.5 ± 0.3
SFP5% 2h	83.1 ± 0.1	ND	8.7 ± 0.2	ND	0.2 ± 0.1	83.0 ± 0.2	8.7 ± 0.2
SFP10% 1h	92.0 ± 0.1	ND	3.0 ± 0.1	ND	0.1 ± 0.1	92.0 ± 0.2	3.0 ± 0.1
SFP10% 2h	93.8 ± 1.2	ND	2.4 ± 0.1	ND	0.1 ± 0.1	94.0 ± 1.2	2.4 ± 0.1
ULFP	85.0 ± 0.1	0.4 ± 0.1	8.3 ± 0.1	5.1 ± 0.3	0.2 ± 0.1	83.3 ± 1.0	15.5 ± 0.1
LFP5% 2h	86.0 ± 0.2	0.2 ± 0.1	4.4 ± 0.1	5.4 ± 0.1	0.2 ± 0.1	84.1 ± 0.2	11.8 ± 0.1
LFP10% 1h	90.3 ± 0.5	0.0 ± 0.1	1.7 ± 0.1	4.2 ± 0.1	0.1 ± 0.1	88.9 ± 0.5	7.4 ± 0.1
LFP10% 2h	90.6 ± 0.5	0.0 ± 0.1	1.6 ± 0.1	4.2 ± 0.1	0.1 ± 0.1	89.2 ± 0.5	7.2 ± 0.1

3.2 Morphology of fibers and nanofibrils

Tables 2 and 3 show the average and standard deviation values of the morphological properties of the cellulosic fibers before and after the chemical pre-treatments. It was observed the reduction of the length and diameter values of the fibers and a considerable increase of fiber curl, being this effect more accentuated for *Eucalyptus* fibers.

Table 2 Average and standard deviation values of morphological properties of *Eucalyptus* fibers (SFP).

Parameters	Treatments			
	USFP	SFP5% 2h	SFP 10% 1h	SFP 10% 2h
Fiber length (mm)	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1
Fiber width (µm)	15.9 ± 0.1	15.7 ± 0.1	15.5 ± 0.1	15.6 ± 0.1
Fiber curl (%)	17.4 ± 1.0	34.1 ± 1.0	65.0 ± 1.0	95.0 ± 1.0
WRV (g/g)	1.4 ± 0.1	1.5 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.2 ± 0.1

Table 3 Average and standard deviation values of morphological properties of *Pinus* fibers (LFP).

Parameters	Treatments			
	ULFP	LFP5% 2h	LFP10% 1h	LFP10% 2h
Fiber length (mm)	1.2 ± 0.5	1.3 ± 0.1	1.1 ± 0.1	1.1 ± 0.1
Fiber width (µm)	26.0 ± 0.2	26.0 ± 0.1	25.8 ± 0.1	26.0 ± 0.1
Fiber curl (%)	19.5 ± 0.02	24.4 ± 0.3	55.0 ± 2.7	65.0 ± 0.1
WRV (g/g)	1.1 ± 0.1	1.2 ± 0.04	1.0 ± 0.1	1.0 ± 0.1

The average fiber diameter seems to decrease with the alkaline treatment, but the increase in water retention value (WRV) with the 5% NaOH solution treatment indicates that fiber swelling occurred. Water retention value (WRV) is the most common parameter used for the evaluation of the swelling effect in cellulose fibers (Olejnik; Skalski; Stanislawska, 2017). Several authors such as Klemm et al., (1998) have confirmed that the degree of cellulose swelling increases with the alkaline environment. The decrease of WRV in NaOH 10% pulps can be attributed to the removal of hemicelluloses from the fibers that also have good ability to bind to water.

According to Lund, Sjöström and Brelid (2012), this behavior is probably governed by the swelling of the fiber wall and hemicellulose removal

during treatment due to a high pH and the resulting decrease in charged group content. During alkali treatment, the fiber wall swells due to osmotic effects and the swelling pressure disrupts hydrogen bonds between the fibrils building up the fiber wall promoting a high WRV.

Charged groups such as uronic acids in the fiber wall increase the WRV by giving rise to osmotic pressure. The reduction in the charged group content of pulps extracted with NaOH 5% is more than compensated by the swelling effect of the NaOH and the WRV increases as result. For pulps treated with NaOH 10%, the level of uronic acids removal is high and the WRV decreases (Lund, Sjöström and Brelid, 2012).

The fact that the fibers were dried after the treatments while the untreated fibers were not dried may have, probably influenced these diameter measurements. The length decrease can also be attributed to the percentage of curl, which can influence the results, underestimating the length during the analysis (Blomstedt et al., 2007; Ballesteros et al., 2017). Bellesteros et al., (2015) also found that after wetting and drying cycles, WRV tend to decrease because of the collapse of fibers surface and loss of pore volume due to the hornification process.

Once-dried pulps are more difficult to defibrillate because the drying process generates strong hydrogen bonding between cellulose micro/nanofibrils in cell walls, and increasing the difficulty for obtaining thin and uniform cellulose nanofibrils, as well as increasing energy consumption for that. Therefore, according Abe (2016), the re-swelling of the microfibrils can facilitate defibrillation of dried pulps because increases the ability of cellulose fibers and fines, to absorb and bind water (Olejnik; Skalski; Stanislawski, 2017). Oksanen et al. (1997), studied the effect of hemicelluloses on the hornification of bleached kraft pulps and they found that the hornification was significantly increased when hemicelluloses were removed prior to drying. The

relative changes in the fiber properties caused by drying were equally increased by both xylan and glucomannan removal, where the presence of hemicelluloses seems to hinder hornification of fibers.

Fiber curl (Figures 1a-c, arrows 1 and 2) of both pulps fibers increased as the NaOH concentration and immersion time increased. Fiber curl deformations may have been introduced by alkaline swelling since it promotes the partial withdraw of hemicelluloses from the fiber cell wall. Figure 2 shows the relationship between the hemicelluloses content and the fiber curl. It is noted the linear trend for fiber curl with the decrease of hemicelluloses content. The loss of these polysaccharides affects the internal strength of the fibers causing the weakness of the fibers which increases the fibers curls as the pre-treatments became more severe (Martin-Sampedro et al., 2014). The coefficient of determination (R^2) was approximately 0.86 for *Eucalyptus* and 0.89 for *Pinus* and correlation coefficients (r) were -0.93 and -0.94 respectively.

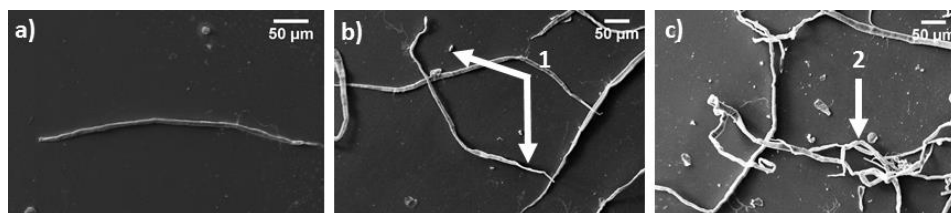


Figure 1 Typical scanning electron microscopy (SEM) images of fiber curls and kinks in fibers after the NaOH treatments, a) USFP; b) SFP5% 2h and c) SFP10% 2h. Arrows 1 shows the fiber curl and 2 shows kinks.

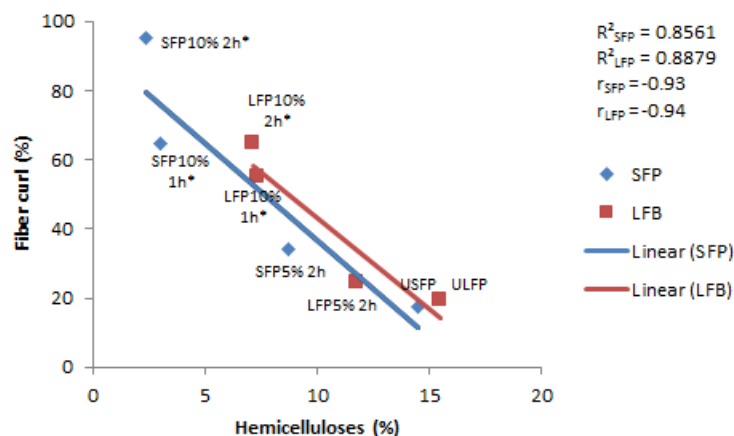


Figure 2 Relationship between fiber curl and hemicelluloses contents in different pulps (before defibrillation). *There was no efficient defibrillation. USFP = Untreated *Eucalyptus* pulp and ULFP = Untreated *Pinus* pulp.

Figures 3-8 show the degree of defibrillation for control fibers, SFP5% 2 h and SFP10% 2 h treatments according to the increase of cycles through the grinder. These images help to evaluate the efficiency of fiber treatments to facilitate the production of cellulose nanofibrils.

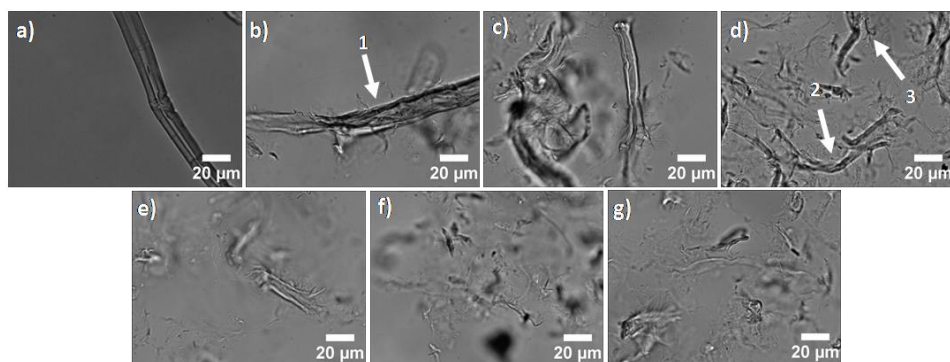


Figure 3 Typical light microscopy (LM) images of USFP (control) fibers before and after passing through the grinder: a) 0 cycles; b) 5 cycles; c) 10 cycles; d) 15 cycles; e) 20 cycles; f) 25 cycles and g) 30 cycles. Arrow 1: fiber wall preserved after 5 cycles; arrows 2 and 3: disruption of the fiber cell wall after 15 cycles.

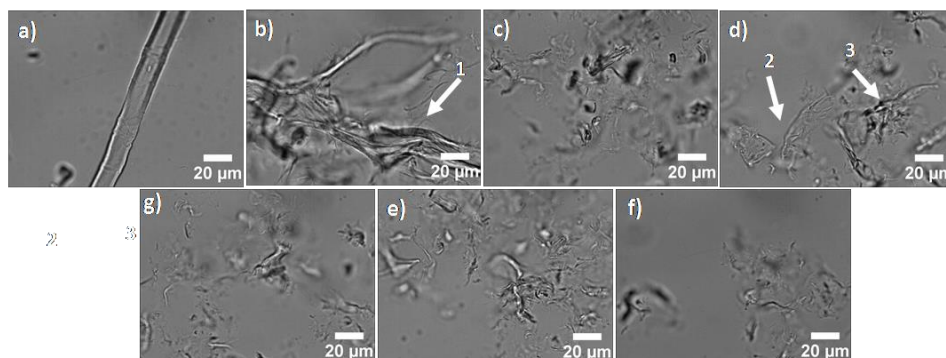


Figure 4 Typical light microscopy (LM) images of SFP5% 2 h fibers before and after passing through the grinder: a) 0 cycles; b) 5 cycles; c) 10 cycles; d) 15 cycles; e) 20 cycles; f) 25 cycles and g) 30 cycles. Arrow 1: Fiber wall structure quite degraded after 5 cycles; Arrows 2-3: after 15 cycles, the pre-treatment provides individualized fibrils.

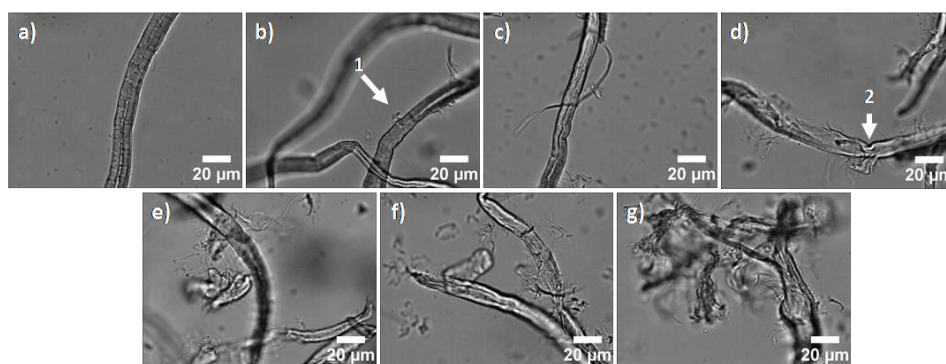


Figure 5 Typical light microscopy (LM) images of SFP10% 2 h fibers before and after passing through the grinder: a) 0 cycles; b) 5 cycles; c) 10 cycles; d) 15 cycles; e) 20 cycles; f) 25 cycles and g) 30 cycles. Arrows 1-2: after 5 and 15 cycles, the fiber structure continued quite preserved.

Figures 3b, 4b and 5b show *Eucalyptus* fibers (SFP) conditions in the 5th cycle during the defibrillation process in the mechanical defibrillator. Note that for the control pulp, after the 5th cycle (Fig. 3b, arrow 1) the fiber structure is quite preserved with the occurrence of some fibrils being individualized from the surface of the fiber. In the case of the SFP 5% 2 h, the fibers were quite degraded (Fig. 4b, arrow 1), with the presence of well-individualized fibrils indicating that the treatment was more effective for defibrillation. On the other

hand, fibers treated with 10% NaOH aqueous solution and 2 h of reaction were intact (Fig. 5b, arrow 1), showing that the stronger treatment impaired deconstruction of the cell wall of the fibers.

Figures 3d, 4d and 5d show the morphology of the fibers after the 15th cycle. For fibers treated with 5% NaOH for 2 h of reaction, 5 cycles were enough to provide individualized fibrils (Fig. 4d, arrows 2 and 3) whereas for the control (USFP) samples, there are some structures similar to pieces of fiber cell walls (Fig. 3d, arrows 2 and 3). For fibers treated with 10% NaOH and 2 h of reaction (Fig. 5), the fibers still present their whole structure with practically no defibrillation.

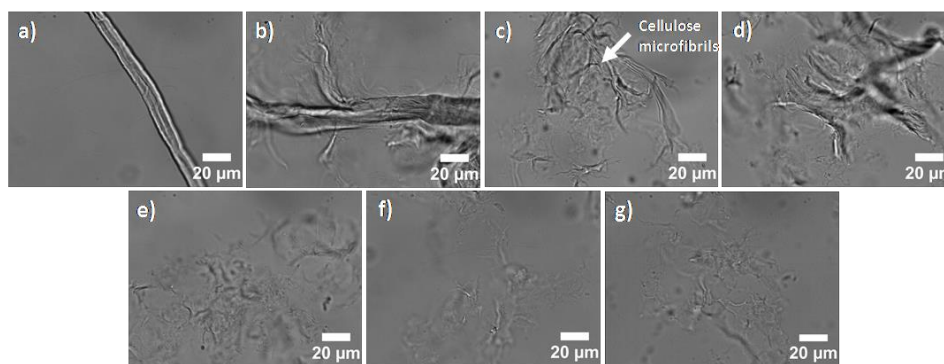


Figure 6 Typical light microscopy (LM) images of ULFP (Control) fibers before and after passing through the grinder: a) 0 cycles; b) 5 cycles; c) 10 cycles; d) 15 cycles; e) 20 cycles; f) 25 cycles and g) 30 cycles. Arrow: individualized microfibrils after 10 cycles.

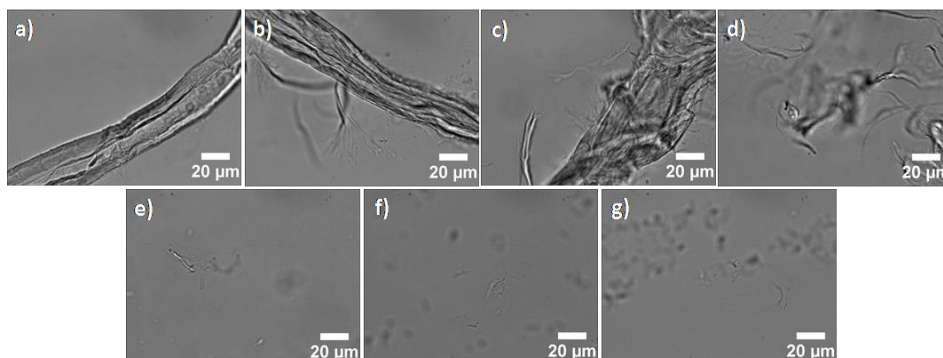


Figure 7 Typical light microscopy (LM) images of LFP5% 2 h fibers before and after passing through the grinder: a) 0 cycles; b) 5 cycles; c) 10 cycles; d) 15 cycles; e) 20 cycles; f) 25 cycles and g) 30 cycles.

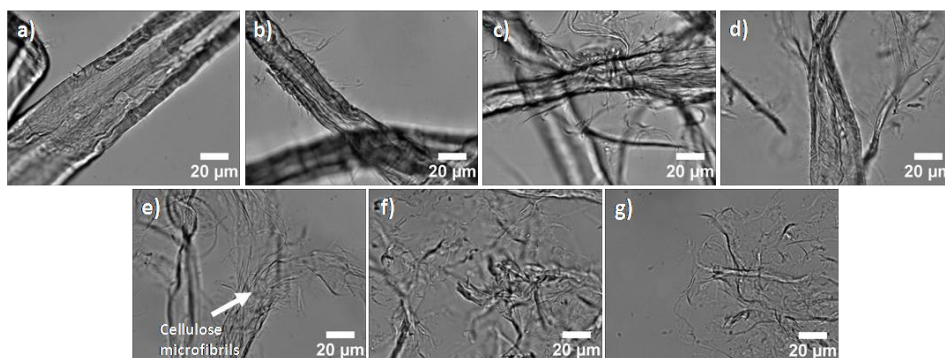


Figure 8 Typical light microscopy (LM) images of LFP10% 2 h fibers before and after passing through the grinder: a) 0 cycles; b) 5 cycles; c) 10 cycles; d) 15 cycles; e) 20 cycles; f) 25 cycles and g) 30 cycles. Arrow: the pre-treatment only provides individualized microfibrils after 20 cycles.

Figures 6d, 7d and 8d show the conditions of *Pinus* fibers (LFP) after the 15th cycle through the defibrillator. The treatment with LFP5% 2h presented a higher degree of defibrillation compared to the control (untreated), following this trend until the last cycle.

LFP10% 2 h was the least effective treatment for defibrillation of *Pinus* pulp. However, comparing this same treatment with that performed with SFP

(Eucalyptus) fibers, LFP fibers presented greater individualization of the nanofibrils after 30 cycles (Fig 8g).

Figure 9 shows general aspect of nanofibrils network of a) untreated SFP (Fig. 9a), SFP5% 2 h (Fig. 9b), untreated LFP (Fig. 9c) and LFP5% 2h (Fig. 9d). Nanofibrils from control fibers (Fig. 9a and 9c, arrows 1 and 2) are less individualized than those produced with pulps after NaOH pre-treatment.

Figure 10 shows the morphology of the nanofibrils obtained with untreated and treated *Eucalyptus* fibers (SFP) in different conditions and after 15 cycles of mechanical defibrillation. After 15 cycles, SFP5% 2 h treated fibers led to more individualized nanofibrils, presenting average diameter of 25 ± 13 nm, while untreated SFP fibers led to nanofibrils with average diameter of 42 ± 16 nm. It was not possible to measure the average diameter of the nanofibrils from the treatment with NaOH 10% 1h due to the lack of a significant number of objects for measurement.

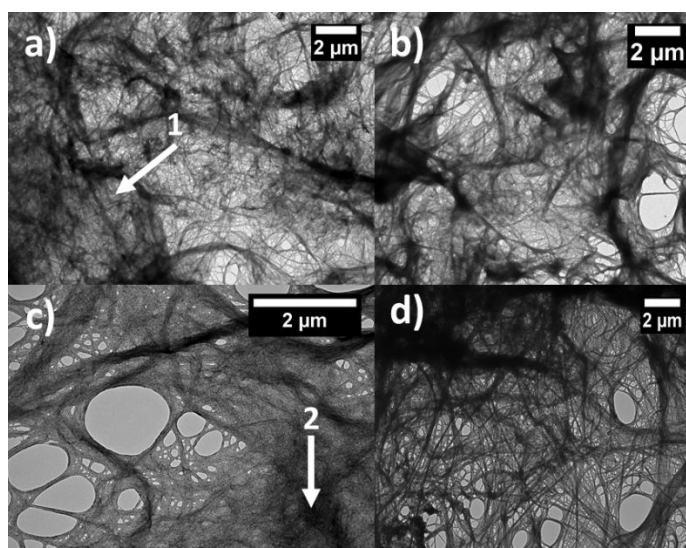


Figure 9 Typical TEM images showing general aspect of nanofibrils obtained from a) USFP; b) SFP5% 2 h; c) ULFP and d) LFP5% 2 h.

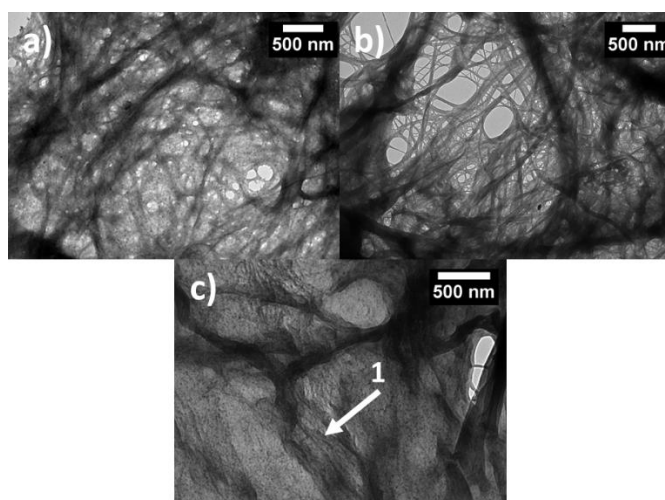


Figure 10 Typical TEM images of nanofibrils obtained from a) USFP; b) SFP5% 2 h; c) SFP10% 1 h.

Fig 10c shows that the treatment with SFP10% 1 h treatment was not effective for the individualization of the nanofibrils. This treatment removed almost the hemicelluloses, leading to lower individualization of the

micro/nanofibrils of the cell wall (Fig. 10c, arrow 1) indicating the aggregation of the micro/nanofibrils. These results indicate that hemicelluloses act on facilitating the defibrillation. According to Iwamoto; Abe; Yano (2008) and Chaker et al., (2013), the presence of hemicelluloses impedes the formation of irreversible hydrogen bonds between microfibrils by physically inhibiting their direct contact.

Figure 11 shows the morphology of nanofibrils obtained from untreated *Pinus* fibers (LFP) and fibers treated under different conditions and after 15 cycles of mechanical defibrillation in the grinder. As occurred for SFP5% 2 h fibers, after 15 cycles, LFP5% 2 h treated fibers produced more individualized nanofibrils than untreated fibers, with average diameter of 22 ± 11 nm while untreated LFP fibers produced nanofibrils with average diameter of 36 ± 14 nm. In the same case of SFP fibers, the hemicelluloses content in LFP was important to make easier the defibrillation process. The dimensions of these nanofibrils are similar to those reported elsewhere for samples treated via mechanical defibrillation (Bufalino et al., 2015; Guimarães Jr et al., 2015; Tonoli et al., 2012).

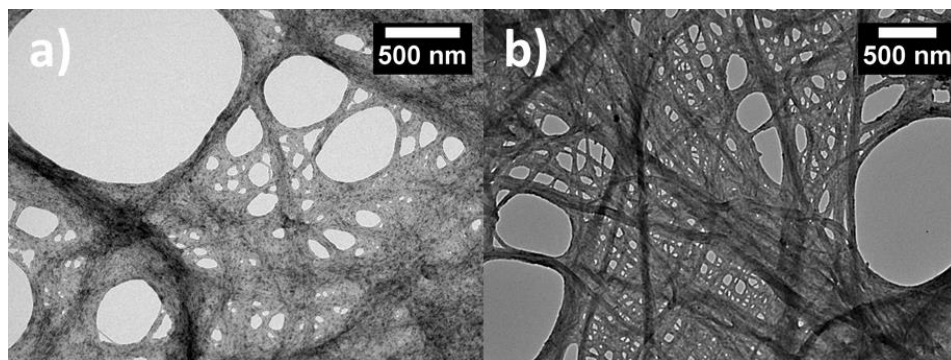


Figure 11 Typical TEM images of nanofibrils obtained from a) ULFP and b) LFP5% 2h.

Figure 12 shows the diameter distribution of the nanofibrils obtained for the control pulps (untreated) and for each treatment. It can be observed that the control pulps (untreated) and the treated pulps for both species have similar distribution patterns. The content of nanofibrils with an average diameter lower than 30 nm was around 23% and 36% for *Eucalyptus* (SFP) and *Pinus* (LFP) control samples respectively; around 72% and 76% for the SFP and LFP samples treated with NaOH 5% 2 h respectively. Those dimensions are in the range that makes them potentially useful as reinforcing agents in composites (Tonoli et al., 2016).

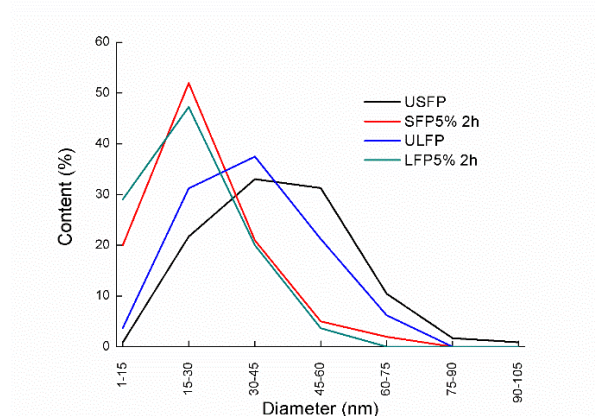


Figure 12 Diameter distribution histograms of the defibrillated material obtained from untreated pulps and after NaOH 5% 2 h treatment. Average diameters are: USFP (untreated *Eucalyptus*) = 42 ± 16 nm; SFP5% 2 h = 25 ± 13 nm; ULFP (untreated *Pinus*) = 36 ± 14 nm; and LFP5% 2 h = 22 ± 11 nm.

3.3 Energy consumption

Pinus fibers (LFP) were more difficult to be nanofibrillated because they are longer in length than *Eucalyptus* fibers, presenting lower number of fibers per volume or weight and fibers with lower surface area. In addition, long fibers are more difficult to disperse (Chung, 2005; Tonoli et al., 2010), which caused accumulation of material in the grinder and making difficult the defibrillation.

Figure 13 shows the time spent for each cycle through the defibrillator for *Eucalyptus* fibers (Fig 13a) and for *Pinus* fibers (Fig 13b). It is observed in Fig 13a that the *Eucalyptus* cycle time tended to remain constant during the defibrillation process in all treatments. An increase in cycle time was observed in the 26th cycle an increase in cycle time was observed due to the increased viscosity of the suspension that changed to a gel-like appearance. According to Ioelovich (2008), this is due to the ability of the cellulose nanofibrils to immobilize a large amount of water in their external and internal structures.

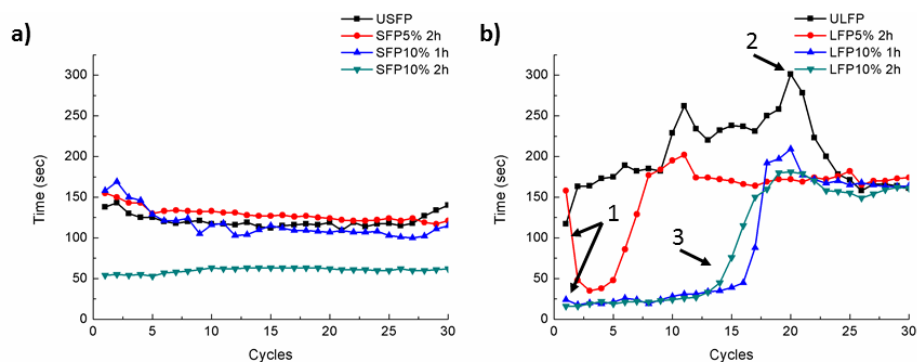


Figure 13 Time spent vs. defibrillation cycle for pulps untreated and with treatments for a) *Eucalyptus* (SFP) and b) *Pinus* (LFP). In Fig 13b arrows 1 and 2 show the moments when was necessary increase the gap between disks while arrow 3 show the moment when was necessary decrease the gap between the disks.

In the untreated *Pinus* (ULFP), (Fig. 13b) it was observed the increase in cycle time with the advance of the defibrillation process, but in the 21st cycle there is a decrease in the time spent for each cycle. This is due to the need to increase the distance between the stone disks of the defibrillator (Table 4), due to the high viscosity of the nanofibrils suspension after 19 cycles.

The treatments with NaOH at 10% concentration and 1 and 2 h of reaction for both SFP and LFP were not effective for defibrillation. As reported in the previous sections, both treatments caused the removal of considerable amounts of hemicelluloses (Table 1). The presence of these monosaccharides

acts as inhibitors of the coalescence between the fibers, facilitating the delamination of these fibers (Iwamoto et al., 2008; Klemm et al., 2005; Zhang; Tong, 2007). The presence of hemicelluloses in wood pulps enhanced the degree of defibrillation during the grinding process in presence of water, primarily because carboxyl groups present in hemicelluloses led to electrostatic repulsion between cellulose microfibrils in water (Isogai, 2013; Iwamoto et al., 2008).

Fig. 13a shows that the suspension did not find resistance when passing through the grinder even reducing the distance between the disks (Treatments with NaOH 10%). In Fig. 13b, the LFP10% 1 h and LFP10% 2 h treatments presented faster cycles through the defibrillator, due to the need to use higher initial apertures between the stone disks of the equipment.

Table 4 shows the energy consumption during the defibrillation of SFP and LFP pulps. Fibers treated with NaOH 5% 2h also promoted lower energy consumption during the mechanical defibrillator, as observed for *Eucalyptus* that led to savings of around 23%, and for *Pinus* led to savings of around 25%.

Table 4 Average values of energy consumption on the defibrillation process.

Pulp	Energy consumption (kW.h/ton)	Average amperage (A)	Gap between disks (μm)		Energy saving (%)
			Initial	Final	
USFP	10,083	5.5	-200	-50	-
SFP5% 2 h	7,822	4.0	-200	-200	22
SFP10% 1 h	9,144	5.16	-200	-150	9*
SFP10% 2 h	5,272	5.08	-100	-150	48*
ULFP	14,217	5.5	-200	100	-
LFP5% 2 h	10,633	5.0	10	-150	25
LFP10% 1 h	6,462	4.5	50	-180	55*
LFP10% 2 h	6,21	4.34	150	-170	56*

*There was no efficient defibrillation.

Sharma et al. (2015) defibrillated fibers treated with NaOH 20% solution and they observed that fibers treated at such high NaOH concentration, presented more difficult defibrillation, requiring more cycles through the mechanical defibrillator to obtain similar defibrillation to those of native cellulose. This result may indicate that with high concentration of NaOH there is a considerable loss of hemicelluloses making the process more difficult.

Iwamoto et al. (2008) investigated the effect of hemicelluloses in the mechanical defibrillation of four types of *Picea sitchensis* pulps, never-dried pulps and once-dried pulps with and without alkaline treatment to obtain pulps with different levels of hemicelluloses. The authors found that contents of 17.4% and 21.4% of hemicelluloses in treated and untreated pulps respectively contributed as facilitators in mechanical defibrillation. However, in the present work, we found that values close to 8% hemicelluloses in *Eucalyptus* and approximately 10% hemicelluloses in *Pinus* caused easy mechanical defibrillation than pulps with higher and lower values of hemicelluloses (about 14.5 and 2.4% to *Eucalyptus* and about 14 and 5.8% to *Pinus*). Berglund et al. (2016) also produced cellulose nanofibrils from carrot and brewing residues and showed similar results with 10% hemicelluloses contents in bleached carrot fibers and 23% in brewing residue.

4. CONCLUSIONS

This study investigated NaOH pre-treatments in different concentrations and reaction times in once-dried bleached *Eucalyptus* (hardwood) and *Pinus* (softwood) pulps. Defibrillation was harder for *Pinus* fibers because they are longer than the *Eucalyptus* fibers and therefore it presents lower number of fibers per volume (and/or per mass) and they are more difficult to disperse, consequently increasing the energy consumption of the process in comparison to *Eucalyptus* fibers. The treatment with NaOH 5% increased the water retention

value (WRV) of both fibers (*Eucalyptus* and *Pinus*), as indicative of the higher swelling of fibers. Treatments with NaOH 10% caused the decrease of WRV of the fibers, possibly because of the excessive removal of hemicelluloses (mainly xylose) from the structure of the fibers, which present high water retention. Excessive removal of hemicelluloses (that is the case of NaOH 10%) seems to have caused an increase in the fiber curl index, which may have impaired the defibrillation due to the decrease of the contact area of the fibers with the grinder stone disks. The occurrence of fiber curls was higher in the *Eucalyptus* fibers treated with NaOH 10%. The NaOH 5% 2h treatment demonstrated to be effective as facilitator of the defibrillation process representing 22 and 25% of energy save to *Eucalyptus* and *Pinus* pulps respectively. Therefore, at certain point, the removal of hemicelluloses (to levels of about 8.5 to 12%) facilitates the fiber defibrillation, however, their greater removal (to levels around 2 to 6%) seem to impairs the obtention of nanofibrils. The present work demonstrates that using of NaOH in the pre-treatment of cellulose fibers on large scale transformation processes such as the production cellulose nanofibrils with lower energy requirement. It was demonstrated that hemicelluloses content promotes considerable influence on mechanical defibrillation process and their excessive removal make more difficult the nanofibrils obtention. Therefore, further development of this approach could lower the production costs of cellulose nanofibrils for use in a wide range of applications.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank FAPEMIG, CNPq, CAPES and Klabin S.A., Brazil. Also thanks to the support of the Graduate Program in Wood Science and Technology (UFLA/Brazil); of the Laboratory of electron microscopy and ultrastructural analysis of the Federal University of Lavras. (<http://www.prp.ufla.br/labs/microscopiaeletronica/>) for supplying the

equipment and technical support for experiments involving scanning electron microscopy; and of the Center of Microscopy at the Federal University of Minas Gerais (<http://www.microscopia.ufmg.br>) for providing the equipment and technical support for experiments involving transmission electron microscopy.

REFERENCES

- ABITBOL, T. et al. ScienceDirect Nanocellulose , a tiny fiber with huge applications. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 39, n. I, p. 76–88, 2016.
- ALILA, S. et al. Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): A comparative study. **Industrial Crops & Products**, v. 41, p. 250–259, 2013.
- BERGLUND, L. et al. Production potential of cellulose nanofibers from industrial residues : Efficiency and nanofiber characteristics. **Industrial Crops & Products**, v. 92, p. 84–92, 2016.
- BUFALINO, L. et al. New products made with lignocellulosic nanofibers from Brazilian amazon forest. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 64, n. August, p. 1–5, 2014.
- BUFALINO, L. et al. How the chemical nature of Brazilian hardwoods affects nanofibrillation of cellulose fibers and film optical quality. **Cellulose**, v. 22, n. 6, p. 3657–3672, 2015.
- CAMPOS, A. et al. Obtaining nanofibers from curau?? and sugarcane bagasse fibers using enzymatic hydrolysis followed by sonication. **Cellulose**, v. 20, n. 3, p. 1491–1500, 2013.
- 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.
- CHENG, S. et al. Aloe vera Rind Cellulose Nanofibers-Reinforced Films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 15, p. 1–9, 2014.
- CHOI, K.; KIM, R.; CHO, B. Effects of Alkali Swelling and Beating Treatments on Properties of Kraft Pulp Fibers. **BioResources**, v. 11, n. 2, p. 3769-3782, 2016

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.

DESMAISONS, A. J.; BOUTONNET, E. A new quality index for benchmarking of different cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, 2017.

ESPINOSA, E., DOMÍNGUEZ, J., SÁNCHEZ, R., TARRÉS, Q., RODRÍGUEZ, A. The effect of pre-treatment on the production of lignocellulosic nanofibers and their application as a reinforcing agent in paper. **Cellulose**, v. 24, n. 61, p. 2605-2618, 2017.

FONSECA, A. S. et al. Properties of an Amazonian vegetable fiber as a potential reinforcing material. **Industrial Crops & Products**, v. 47, p. 43–50, 2013.

GUIMARÃES, M. et al. Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 72–83, 2015.

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.

HASSAN, M. L. et al. Nanofibers from bagasse and rice straw: Process optimization and properties. **Wood Science and Technology**, v. 46, n. 1–3, p. 193–205, 2012.

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

ISOGAI, A. Wood nanocelluloses: Fundamentals and applications as new bio-based nanomaterials. **Journal of Wood Science**, v. 59, n. 6, p. 449–459, 2013.

IWAMOTO, S.; 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.

JORFI, M.; FOSTER, E. J. Recent advances in nanocellulose for biomedical applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 14, 2015.

KLEMM, D. et al. 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.

KLEMM, Dieter et al. **General considerations on structure and reactivity of cellulose: section 2.1–2.1. 4**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.

LAVOINE, N. et al. Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 735–764, 2012.

MA, Z. et al. Cellulosic fibers with high aspect ratio from cornhusks via controlled swelling and alkaline penetration. **Carbohydrate Polymers**, v. 124, p. 50–56, 2015.

MAHFOUDHI, N.; BOUFI, S. Poly (acrylic acid-co-acrylamide)/cellulose nanofibrils nanocomposite hydrogels : effects of CNFs content on the hydrogel properties. **Cellulose**, 2016.

MARTIN-SAMPEDRO, R. et al. Integration of a kraft pulping mill into a forest biorefinery: Pre-extraction of hemicellulose by steam explosion versus steam treatment. **Bioresource Technology**, v. 153, p. 236–244, 2014.

OLEJNIK, K.; SKALSKI, B.; STANISLAWSKA, A. Swelling properties and generation of cellulose fines originating from bleached kraft pulp refined under different operating conditions. **Cellulose**, 2017.

PACAPHOL, K.; AHT-ONG, D. Preparation of Hemp Nanofibers from Agricultural Waste by Mechanical Defibrillation in Water. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 1283-1295, 2017.

PANTHAPULAKKAL S, S. M. Isolation of Nano Fibres from Hemp and Flax and Their Thermoplastic Composites. **Plastic Polym Technol**, v. 2, p. 9-16, 2013.

PARK, C. et al. Preparation and Properties of Holocellulose Nanofibrils with Different hemicellulose Content. **BioResources**, v. 12, n. 3, p. 6298–6308, 2017

RAMBABU, N. et al. Production of nanocellulose fibers from pinecone biomass: Evaluation and optimization of chemical and mechanical treatment conditions on mechanical properties of nanocellulose films. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 746–754, 2016.

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, 2017a.

SCATOLINO, M. V. et al. Impact of nanofibrillation degree of eucalyptus and Amazonian hardwood sawdust on physical properties of cellulose nanofibril films. **Wood Science and Technology**, v. 51, n. 5, p. 1095–1115, 2017b.

SHANMUGAM, K.; GARNIER, G. Rapid preparation of smooth nanocellulose films using spray coating. **Cellulose**, v. 24, n. 7, p. 2669–2676, 2017.

TONOLI, G. H. D. et al. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 1, p. 80–88, 2012.

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

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.

XIONG, Z. et al. Development of nanofibrillated cellulose coated with gold nanoparticles for measurement of melamine by SERS. **Cellulose**, 2017.

ZHANG, H.; TONG, M. Influence of hemicelluloses on the structure and properties of Lyocell fibers. **Polymer Engineering & Science**, v. 47, n. 5, p. 702-706, 2007

ZULUAGA, R. et al. Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 1, p. 51–59, 2009.

(VERSÃO PRELIMINAR)

TERCEIRA PARTE - CONSIDERAÇÕES FINAIS DESTA DISSERTAÇÃO

Polpas branqueadas de *Pinus* e *Eucalyptus* tratadas com soluções alcalinas de hidróxido de sódio (NaOH) em diferentes concentrações (5 e 10%) e períodos de tempo (1 e 2 h) foram utilizadas como matérias-primas para obtenção de nanofibrilas de celulose por meio de um desfibrilador mecânico (Grinder).

Os resultados de índice de retenção de água indicam que tratamentos mais brandos com NaOH promoveram o inchaço das fibras pelo aumento de sua capacidade de adsorver água enquanto que para os tratamentos com concentrações maiores, a maior remoção de hemiceluloses prejudicou essa capacidade, já que esses polissacarídeos juntamente com a celulose possuem boa habilidade de adsorção. O aumento de encurvamentos nas fibras pode ser explicado pela diminuição dos teores de hemiceluloses, já que foi encontrada correlação negativa alta entre essas duas variáveis.

Observou-se que o tratamento com solução aquosa de NaOH com 5% de concentração e 2 h de imersão para ambas as espécies foi mais eficaz para a facilitação na obtenção das nanofibrilas de celulose, conseqüentemente proporcionando economia acima de 20% no consumo energético do equipamento para as duas polpas. A medida que foi aumentada a concentração de NaOH e o tempo de imersão, notou-se a diminuição do grau de desfibrilação das fibras tendo o baixo teor de hemiceluloses provavelmente influenciado na menor desfibrilação.

O tratamento com NaOH a 5% com 2 h de imersão também produziu nanofibrilas mais individualizadas e com menor diâmetro médio comparado com as fibras não tratadas e com aquelas tratadas com solução de 10% de NaOH.

Este trabalho demonstrou que pré-tratamentos alcalinos podem ser utilizados como facilitadores na obtenção de nanofibrilas de celulose por meio de desfibrilação mecânica, colaborando com a possibilidade de produção desse material em larga escala. Estudos futuros são necessários investigando diferentes concentrações de álcalis e diferentes tempos de reação a fim de avaliar diferentes teores de hemiceluloses para determinar um ponto ótimo para desfibrilação mecânica. Investigar como esses pré-tratamentos agem na cristalinidade da celulose podem fornecer informações de como as fibras são impactadas durante o processo, assim como o estudo da reologia das suspensões obtidas após passarem pelo processo de desfibrilação mecânica.

Neste estudo, mostrou-se necessário realizar novas pesquisas para compreender mais profundamente a relação e influência das propriedades químicas de diversas fontes de fibras vegetais como também suas morfologias no processo de obtenção de nanofibrilas de celulose.