



LORRAN DE SOUSA ARANTES

**PRÉ-TRATAMENTO COM HIDRÓXIDO DE CÁLCIO E
CARBONATAÇÃO ACELERADA PARA FIBRILAÇÃO DA POLPA
CELULÓSICA E APLICAÇÃO DAS NANOFIBRILAS NO
REVESTIMENTO DE PAPÉIS**

LAVRAS - MG

2022

LORRAN DE SOUSA ARANTES

**PRÉ-TRATAMENTO COM HIDRÓXIDO DE CÁLCIO E CARBONATAÇÃO
ACCELERADA PARA FIBRILAÇÃO DA POLPA CELULÓSICA E APLICAÇÃO DAS
NANOFIBRILAS NO REVESTIMENTO DE PAPÉIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos, para a obtenção do título de Doutor.

Orientador

Dr. Lourival Marin Mendes

Co-orientador

Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli

**LAVRAS – MG
2022**

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

Arantes, Lorrان de Sousa.

Pré-tratamento com hidróxido de cálcio e carbonatação
acelerada para fibrilação da polpa celulósica e aplicação das
nanofibrilas no revestimento de papéis / Lorrان de Sousa Arantes. -
2022.

67 p.

Orientador(a): Lourival Marin Mendes.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2022.
Bibliografia.

1. Fibrilação mecânica. 2. Consumo de energia. 3. Papel sack
kraft. I. Mendes, Lourival Marin. II. Título.

LORRAN DE SOUSA ARANTES

**PRÉ-TRATAMENTO COM HIDRÓXIDO DE CÁLCIO E CARBONATAÇÃO
ACCELERADA PARA FIBRILAÇÃO DA POLPA CELULÓSICA E APLICAÇÃO DAS
NANOFIBRILAS NO REVESTIMENTO DE PAPÉIS**

**PRE-TREATMENT WITH CALCIUM HYDROXIDE AND ACCELERATED
CARBONATION FOR CELLULOSE PULP FIBRILLATION AND APPLICATION
OF NANOFIBRILS IN PAPER COATING**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 15 de junho de 2022.

Dr. Lourival Marin Mendes	UFLA
Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli	UFLA
Dr. Alfredo Rodrigues da Senna Neto	UFLA
Dr. Mário Vanoli Scatolino	UEAP
Dr. Danilo Wisk Silva	KLABIN

Orientador

Dr. Lourival Marin Mendes

Co-orientador

Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli

LAVRAS – MG

2022

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por permitir mais esta conquista.

Aos meus pais Evaldo e Adriana, que se dedicaram toda uma vida para que eu pudesse realizar este sonho. Amo vocês!!!

À minha companheira e grande amiga Eliane, pelos momentos inesquecíveis juntos e pela paciência de sempre comigo.

Ao meu filho Yuri, por não deixar a criança dentro de mim morrer.

Ao meu irmão Pablo, pela grande amizade e por não medir esforços sempre quando eu preciso.

Aos professores e amigos Gustavo, Lourival e José Benedito, pela orientação, incentivo e amizade.

Ao grande amigo Adriano (Imperador), que me ajudou do começo ao fim na execução deste trabalho.

Aos amigos e alunos do Complexo Biomateriais, em especial Maressa, Matheus, Alisson, Danilo, Mário e Ianca.

Aos colegas e amigos de trabalho Arlei, Flávia e Claret, por deixarem o ambiente de trabalho mais leve.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Ciências Florestais, pela oportunidade concedida na realização deste doutorado.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e FAPEMIG.

RESUMO GERAL

Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito de diferentes concentrações de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) como pré-tratamento para a carbonatação acelerada e avaliar a sua influência na desfibrilação de polpas celulósicas de *Pinus* (PIN) e *Eucalyptus* (EUC) para obtenção de nanofibrilas de celulose (NFC), e avaliar as propriedades de papéis revestidos com as nanofibrilas produzidas no presente estudo. O trabalho foi dividido em 2 manuscritos. No primeiro manuscrito, fibras pré-tratadas com Ca(OH)_2 , carbonatadas e sem tratamento foram fibriladas mecanicamente para a produção de NFC, sendo o consumo de energia, o grau de fibrilação e a formação de carbonato de cálcio estudados ao final do processo. No segundo manuscrito, as NFC produzidas foram utilizadas como revestimento de papéis sack Kraft, sendo analisada a capacidade de absorção de água, permeabilidade ao vapor de água (PVA), barreira ao óleo, dureza ao lápis, ângulo de contato e molhabilidade e análise de microscopia de varredura (MEV). A carbonatação acelerada foi eficaz na produção de NFC com um menor consumo energético, proporcionando uma redução de 35% no consumo de energia durante a fibrilação mecânica das polpas celulósicas de EUC e PIN. A metodologia de carbonatação acelerada proposta neste estudo foi eficaz na formação de CaCO_3 , como pôde se verificar através das análises de FTIR e microscopia de luz. A presença de CaCO_3 nas suspensões de NFC proporcionou uma maior estabilidade térmica, uma maior turbidez e uma maior sedimentação das NFC. Não foi verificado aumento da hidrofobicidade dos papéis revestidos com NFC pré-tratadas com hidróxido de cálcio e submetidas à carbonatação acelerada, e também não houve melhoria nas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água. Verificou-se melhorias nas propriedades de barreira ao óleo, absorção de água e penetração ao lápis para papéis revestidos com NFC pré-tratadas com hidróxido de cálcio e submetidas à carbonatação acelerada. Dessa forma, a carbonatação acelerada pode ser considerada uma alternativa para a produção de NFC por fibrilação mecânica, e também utilizada para melhoria de determinadas propriedades de papéis multicamadas.

Palavras-chave: Fibrilação mecânica; consumo de energia; papel sack kraft; papéis multicamadas.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the effect of accelerated carbonation performed after application of different concentrations of calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) as a pré-treatment for fibrillation of cellulosic pulps in intention to obtain cellulose nanofibrils (CNF), besides to evaluate the properties of papers coated with the carbonated nanofibrils produced. Commercial pulps of pine (PIN) and eucalyptus (EUC) were pré-treated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$, and subjected to accelerated carbonation, before being mechanically fibrillated for production of CNF. The work was divided into 2 manuscripts. In the first manuscript, energy consumption, degree of fibrillation, and formation of calcium carbonate were evaluated in the end of the process for the pulps in conditions treated and untreated. In the second manuscript, the CNF produced were applied as coating for sack Kraft papers, and the proprieties: water absorption, water vapor permeability (WVP), grease resistance, surface hardness, contact angle and wettability were analyzed. Pre-treatment and accelerated carbonation were effective for production CNF with 35% of reduction in energy consumption during mechanical fibrillation. FTIR and light microscopy confirmed the formation of CaCO_3 after the accelerated carbonation. The presence of CaCO_3 in the suspensions increased the thermal stability, turbidity, and sedimentation of the CNF. Improvements were observed on grease resistance, water absorption and surface hardness of the papers coated with CNF subjected to accelerated carbonation. On the hand, proprieties as contact angle and wettability, as well as mechanical strength and WVP did not present significant improvements with the and accelerated carbonation. In this way, accelerated carbonation can be considered na alternative for the production of NFC by mechanical fibrillation, and also used to improve certain of multilayer papers.

Keywords: Mechanical fibrillation; energy consumption; sack kraft paper; multilayer papers.

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	9
1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	12
2.1. OBJETIVO GERAL.....	12
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3. REFERENCIAL TEÓRICO	12
3.1. CELULOSE	12
3.2. NANOFIBRILAS DE CELULOSE	14
3.4. PRÉ-TRATAMENTOS PARA OBTENÇÃO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE	15
3.5. CARBONATAÇÃO ACELERADA	18
3.6. PAPÉIS REVESTIDOS.....	19
4. CONCLUSÕES	21
REFERÊNCIAS	21
SEGUNDA PARTE - ARTIGOS	29
ARTIGO 1 - PRÉ-TRATAMENTO COM HIDRÓXIDO DE CÁLCIO E CARBONATAÇÃO ACELERADA COMO FACILITADORES DA OBTENÇÃO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE	30
RESUMO	30
ABSTRACT	30
1. INTRODUÇÃO	31
2. MATERIAL E MÉTODOS	32
2.1. PRÉ-TRATAMENTO ALCALINO	32
2.2. CARBONATAÇÃO ACELERADA	32
2.3. PRODUÇÃO DE NANOFIBRILAS POR FIBRILAÇÃO MECÂNICA	33
2.4. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRILAS CELULÓSICAS	34
2.4.1. Consumo de energia durante a fibrilação mecânica	34
2.4.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	34
2.4.3. Microscopia de luz.....	35
2.4.4. Análise por termogravimetria (TGA).....	35
2.4.5. Turbidez.....	35
2.4.6. Estabilidade das suspensões	36
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
3.1. CONSUMO DE ENERGIA DURANTE A FIBRILAÇÃO MECÂNICA	36
3.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	38
3.3. ANÁLISE TÉRMICA POR TERMOGRAVIMETRIA (TGA)	40

3.4.	TURBIDEZ	42
3.5.	ESTABILIDADE DAS SUSPENSÕES	43
4.	CONCLUSÕES.....	44
	REFERÊNCIAS	45
	ARTIGO 2 - NANOFIBRILAS DE CELULOSE SUBMETIDAS AO PRÉ-TRATAMENTO COM HIDRÓXIDO DE CÁLCIO E À CARBONATAÇÃO ACELERADA COMO AGENTES DO REVESTIMENTO DE PAPÉIS SACK KRAFT	49
	RESUMO.....	49
	ABSTRACT	49
1.	INTRODUÇÃO	50
2.	MATERIAL E MÉTODOS.....	51
2.1.	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DAS NANOFIBRILAS DE CELULOSE	52
2.2.	REVESTIMENTO DE PAPEL SACK KRAFT.....	53
2.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS PAPÉIS REVESTIDOS.....	53
2.3.1.	Capacidade de absorção de água (Cobb Test).....	53
2.3.2.	Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	54
2.3.3.	Teste de resistência ao óleo (Kit óleo).....	54
2.3.4.	Dureza ao lápis	55
2.3.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56
2.3.6.	Ângulo de contato e molhabilidade.....	56
2.3.6.	Propriedades mecânicas dos papéis.....	56
3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
3.1.	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DA NANOFIBRILAS DE CELULOSE	57
3.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS PAPÉIS REVESTIDOS	59
3.3.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DOS PAPÉIS.....	61
3.4.	ÂNGULO DE CONTATO E MOLHABILIDADE	62
3.5.	PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS PAPÉIS	63
4.	CONCLUSÕES.....	64
	REFERÊNCIAS	65

PRIMEIRA PARTE

1. INTRODUÇÃO

As embalagens de alimentos exibem as características marcantes de retardamento da deterioração do produto, estendendo a vida útil e mantendo ou melhorando a qualidade e segurança dos alimentos (MARSH e BUGUSU, 2007). No entanto, materiais baseados em combustíveis fósseis ainda são os materiais mais comuns na indústria de embalagens, o que leva a uma grave poluição ambiental e problemas de segurança alimentar (SHAO, 2020; ZHANG *et al.*, 2019). Portanto, o desenvolvimento de novos materiais de embalagem de alimentos tem recebido grande atenção por causa de sua biodegradabilidade, características não tóxicas e propriedades de barreira desejadas para oxigênio e dióxido de carbono (JIN *et al.*, 2021).

A celulose é o polímero natural mais abundante que pode ser usado para propor soluções racionais para essas questões. A celulose é um material renovável, biodegradável e não tóxico, sendo também uma fonte vasta de produtos ecologicamente corretos e biocompatíveis. Porém o uso da celulose para certas finalidades ainda é raro devido à sua insolubilidade na água e na maioria dos solventes orgânicos. Enquanto isso, o interesse pelas nanofibrilas de celulose aumentou acentuadamente devido às propriedades químicas e físicas específicas desse material (NECHYPORCHUK *et al.*, 2016).

Características como alta relação de aspecto, baixa densidade, possibilidade de modificação química, cristalinidade, e o caráter atóxico despertam o interesse de produção das nanofibrilas de celulose (BAATI *et al.*, 2017). O grande desafio associado à obtenção de nanofibrilas de celulose é a alta demanda energética exigida pelo processo de fibrilação mecânica. Para se chegar a um nível satisfatório de fibrilação, é necessário um maior número de passagens nos equipamentos que, conseqüentemente, aumenta a energia necessária para a quebra da parede celular (HENRIKSSON *et al.*, 2007).

No entanto, a descoberta dos métodos de pré-tratamentos químicos que visam facilitar a obtenção de nanofibrilas de celulose por fibrilação mecânica, tornou as nanofibrilas um material mais atraente para as aplicações comerciais. Na literatura, ainda são escassas as informações sobre a influência dos íons Ca^{2+} e da carbonatação acelerada no processo de obtenção e nas propriedades das nanofibrilas. Segundo Xu *et al.* (2016) a adição de íons Ca^{2+} melhora a obtenção de nanofibrilas de celulose e aumenta a resistência a tração dos filmes produzidos.

Com relação à carbonatação acelerada, que é um processo químico onde o principal produto há se formar é o carbonato de cálcio (CaCO_3), há relatos de patentes (GANE *et al.*,

2010; HUSBAND *et al.*, 2010) que utilizam o CaCO_3 como um material de enchimento, visando facilitar a quebra da parede celular das fibras. O material resultante é um composto de nanofibrilas de celulose e um mineral, destinado ao uso na indústria papelreira (BARDET *et al.*, 2013). Entretanto, até o momento, não há na literatura informações sobre a utilização de fibras celulósicas submetidas ao processo de carbonatação acelerada para a produção de nanofibrilas de celulose em fibrilador Supermasscolloider.

A proposta de pré-tratamento do presente trabalho, baseia-se na impregnação de partículas de Ca^{2+} e CaCO_3 na superfície das fibras visando otimizar o processo de produção de nanofibrilas de celulose pelo aumento da abrasão entre a parede celular das fibras e as pedras do fibrilador Supermasscolloider.

As nanofibrilas de celulose podem ser usadas na preparação de papéis com alta resistência ou como barreira em embalagens (LAVOINE *et al.*, 2012; GONZALEZ *et al.*, 2014), aplicações eletrônicas (ZHENG *et al.*, 2013; JABBOUR *et al.*, 2013) e revestimento de papéis (HULT *et al.*, 2010). O papel revestido é um tipo que consiste em um papel base e uma camada de revestimento para melhoria de certas qualidades, incluindo gramatura, brilho de superfície, aparência lisa ou capacidade de absorção de tinta (ZHAO *et al.*, 2014). Os principais pontos estudados em papéis revestidos são o tempo de pulverização da suspensão de nanofibrilas, descarga corona nas propriedades do papel revestido (MIRMEHDI *et al.*, 2018a), e o uso de nanofibrilas para melhorar a resistência à tração e as propriedades de barreira da escrita e da impressão do papel (MIRMEHDI *et al.*, 2018b).

Lindstrom e Osterberg (2020) relatam que papéis revestidos com nanofibrilas apresentam excelentes propriedades de barreira ao oxigênio, porém quando se trata das propriedades de barreira à umidade e ao vapor de água, as nanofibrilas são inerentemente inferiores a outros polímeros utilizados para revestimento. Porém, em alguns casos essas características podem ser melhoradas, devido à possibilidade de modificação química da superfície das nanofibrilas (SPIESER *et al.*, 2020).

Diante do exposto, esta pesquisa pretende melhorar as propriedades de barreira à umidade e ao vapor de água de papéis revestidos com nanofibrilas de celulose obtidas a partir de polpas celulósicas submetidas ao pré-tratamento com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e a carbonatação acelerada. Além das propriedades de barreira à umidade e ao vapor de água, serão também investigadas as propriedades mecânicas, de barreira ao óleo e resistência à penetração do lápis.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como principal objetivo avaliar o efeito de diferentes concentrações de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) como pré-tratamento para a carbonatação acelerada e avaliar a sua influência na fibrilação de polpas celulósicas de *Pinus* (PIN) e *Eucalyptus* (EUC) para obtenção de nanofibrilas de celulose (Artigo 1), e avaliar as propriedades de papéis revestidos com as nanofibrilas produzidas no presente estudo (Artigo 2).

2.2. Objetivos específicos

- Promover a formação de CaCO_3 no interior e na superfície das fibras celulósicas após o pré-tratamento com Ca(OH)_2 .
- Avaliar o impacto das diferentes concentrações (5 e 10%) dos pré-tratamentos com hidróxido de cálcio e da carbonatação acelerada no consumo de energia durante o processo de fibrilação mecânica, e avaliar o grau de fibrilação das nanofibrilas de celulose produzidas.
- Avaliar as propriedades mecânicas, e de barreira e molhabilidade superficial de papéis revestidos com nanofibrilas de celulose carbonatadas e pré-tratadas com hidróxido de cálcio.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Celulose

A celulose é o composto orgânico mais abundante encontrado na natureza que pode ser obtido de diversas fontes (HABIBI *et al.*, 2010). No ano de 2020, a produção anual brasileira de celulose foi estimada em 21 milhões de toneladas (IBÁ, 2020). A utilização da celulose como matéria-prima renovável e biodegradável tem sido uma solução proposta para enfrentar os problemas ambientais causados pelos polímeros derivados do 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.

A produção comercial de celulose concentra-se em fontes como madeira, plantas anuais e resíduos agrícolas. Além da celulose, essas fontes contêm hemicelulose, lignina, extrativos e uma pequena quantidade de cinzas. A celulose possui uma arquitetura bem

organizada e é o principal componente estrutural da parede celular, sendo responsável pela sua resistência mecânica. A parede celular é composta de várias camadas: lamela média, parede primária, as camadas S1, S2 e S3 da parede secundária e a camada verrucosa. A lamela média liga as células umas às outras. As paredes primárias e secundárias contêm três componentes principais: celulose, hemicelulose e uma matriz, tipicamente composta de pectina na parede primária e lignina na parede secundária. A parede celular primária tem aproximadamente 30 –1000 nm de espessura e contém microfibrilas de celulose. A parede celular secundária consiste em três camadas (S1, S2 e S3), que diferem no ângulo das microfibrilas em relação ao eixo da fibra. Nestas camadas, as microfibrilas são alinhadas paralelamente e são compactadas densamente em uma hélice. A parede secundária contém a maior parte da massa de celulose na fibra e tem uma espessura que varia de 100 nm (algodão) a 300 nm (madeira de abeto). A camada verrucosa é uma fina camada localizada na superfície interna da parede celular composta principalmente de lignina e hemicelulose (SJÖSTRÖM, 1981; KLEMM *et al.*, 1998).

A celulose é formada por cadeias de glicose que formam a celobiose, que é a unidade de repetição unida através de ligações glicosídicas β -(1-4). São várias unidades de D-glucopiranosose com ligações glicosídicas que irão formar os polissacarídeos para sua constituição. As moléculas de glicose possuem hidroxilas que trazem estabilidade a ligação na cadeia de celulose (BAJPAI *et al.*, 2016). São no total 3 grupos hidroxilas em cada molécula com capacidade de formação de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares (JOHN e THOMAS, 2008).

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 μ m que também se agregam em fibras macroscópicas maiores (IOELOVICH, 2008). Na natureza, as cadeias de celulose são dispostas de uma maneira ordenada para formar nanocristais compactos, 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 e 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 e SUNDARARAJAN, 1983).

Existem diversos tipos de estruturas cristalinas de celulose (I, II, III e IV), dentre as quais as mais importantes e estudadas são a I e a II (JIN *et al.*, 2016). 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% ou através da dissolução da celulose e sua posterior regeneração (JIN *et al.*, 2016; SHARMA *et al.*, 2015). 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 e KROON, 1997).

3.2. Nanofibrilas de celulose

Partículas de celulose com pelo menos uma dimensão em nanoescala (1-100 nm) são chamadas de nanocelulose. Dependendo das condições de produção, que influenciam nas dimensões, composição e propriedades, a nanocelulose pode ser dividida em duas categorias principais: (i) nanocristais de celulose (CNC) ou whiskers de celulose e (ii) nanofibrilas de celulose (CNF), também conhecidas como celulose nanofibrilada. (NFC), celulose microfibrilada (MFC) ou nanofibras de celulose (NECHYPORCHUK *et al.*, 2016).

CNC foram produzidos pela primeira vez por Ranby (1949) usando hidrólise ácida de fibras de celulose dispersas em água. Nesse método, é comumente utilizado o ácido sulfúrico concentrado, que degrada as regiões amorfas da celulose e deixa intactas as cristalinas. Por esse tratamento, são produzidos CNC rígidos em forma de haste com grupos sulfato em sua superfície. Sua morfologia geralmente depende da fonte de celulose. Comumente, são produzidos CNC com diâmetro de 3 a 35 nm e comprimento de 200 a 500 nm (NECHYPORCHUK *et al.*, 2016).

Nanofibrilas de celulose 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 JÚNIOR *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 JÚNIOR *et al.*, 2015).

Devido à capacidade de formação de rede, as nanofibrilas podem atuar como barreira de materiais com permeabilidades seletivas (AULIN *et al.*, 2010). Possuem diâmetro menor que 100 nm e o comprimento podendo chegar a mais de 10 μm (KHALIL *et al.*, 2012). Em

suspensão aquosa torna-se um material viscoso que tende a ter aparência de gel e certa transparência (PÉREZ e SAMAIN, 2010).

Os métodos mecânicos são os mais utilizados para produção de nanofibrilas, porém demandam um alto custo energético (JOSSET *et al.*, 2014). Existem vários métodos para obtenção de nanofibrilas de celulose utilizando o processo mecânico. Podem ser utilizados o homogeneizador de alta pressão, microfluidizador, grinder, agitador mecânico e cryocrushing (HERRICK *et al.*, 1983).

O grinder é um equipamento que gera forças de cisalhamento que rompem as ligações de hidrogênio, individualizando as fibrilas presente na estrutura da parede celular das fibras (TANIGUCHI e OKAMURA, 1998). Neste processo as fibras são desintegradas por forças de atrito e alto impacto durante a moagem (OSONG *et al.*, 2016). Com o objetivo de conseguir uma maior fibrilação, são feitas várias passagens das suspensões de polpas no equipamento, essas suspensões podem ser trabalhadas com concentrações de 2-5% em massa. Quanto mais passagens, mais fibrilado ficará a suspensão, porém maior será o gasto energético e pode acontecer a degradação das nanofibrilas obtidas (HERRICK *et al.*, 1983).

Se o processo mecânico for muito agressivo, as propriedades finais das polpas fibriladas são prejudicadas devido à degradação das nanofibrilas. O material obtido no grinder não é constituído por 100% de nanofibrilas, podendo apresentar ainda microfibrilas ou até mesmo fibras intactas. Apesar disto, este método mecânico possui a vantagem de ser um processo simples e que permite a produção de nanofibrilas em grandes quantidades (KARNER *et al.*, 2016; JOSSET *et al.*, 2014).

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 facilitar a fibrilação. Pré-tratamentos químicos podem diminuir o consumo energético para valores em torno de 1.000 kWh/ton de fibra celulósica (SIRÓ e PLACKETT, 2010).

3.4. Pré-tratamentos para obtenção de nanofibrilas de celulose

A seleção de um pré-tratamento adequado das fibras vegetais é uma das etapas mais importantes de todo o processo de obtenção de nanofibrilas de celulose, visto que a eficiência do ataque do agente hidrolítico às regiões amorfas depende de quão isolada a fibra de celulose está, pois uma quebra incompleta gera uma rede tridimensional, conhecida por hidrogel,

sendo que a finalidade do processo é obter uma dispersão coloidal de nanofibrila de celulose (SANNINO *et al.*, 2009).

Os pré-tratamentos visam remover a barreira de lignina e hemicelulose, reduzir a cristalinidade da celulose e aumentar a porosidade da biomassa lignocelulósica e assim expor a celulose. Os pré-tratamentos facilitam a obtenção das nanofibrilas de celulose devido a dois fatores principais: a geração de cargas negativas, criando uma repulsão eletrostática entre as nanofibrilas de celulose; e devido à hidratação e inchaço das fibras, tornando as fibras mais acessíveis (BESBES, ALILA e BOUFI, 2011).

Existem vários tipos de pré-tratamentos físicos, químicos e combinações de tratamentos que podem ser aplicados (KUMAR *et al.*, 2009). Os pré-tratamentos químicos se destacam dos demais, pois podem reduzir o consumo energético para valores em torno de 1000 kWh/ton de fibra celulósica (SIRÓ e PLACKETT, 2010).

Fatores como concentração da solução, proporção fibra/solução, tempo de exposição, temperatura e pressão, influenciam na eficiência do pré-tratamento químico (SILVA, 2009). O pré-tratamento químico exige cuidado em sua execução, para que a celulose proveniente do material lignocelulósico mantenha-se íntegra, garantindo a qualidade das nanofibrilas a serem obtidas (ZULUAGA *et al.*, 2009).

O pré-tratamento químico por oxidação TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil) consiste em oxidar de forma altamente seletiva o carbono 6 (C6) dos grupos hidroxílicos primários da celulose em meio aquoso introduzindo grupos funcionais carboxílicos e grupos aldeídos com carga iônica. Desta forma são criadas repulsões eletrostáticas fortes entre as fibrilas, levando as mesmas a se separarem. Caso se verifique uma agitação homogênea do sistema, os grupos aldeídos são completamente oxidados em grupos carboxílicos (SAITO e ISOGAI, 2004). Porém a introdução de grupos funcionais, como os grupos carboxila e carboximetila, diminui a temperatura de estabilidade das nanofibrilas de celulose por descarboxilação (BRITTO e ASSIS, 2009).

Ácidos sulfúrico e clorídrico também são utilizados em pré-tratamentos para a obtenção de nanofibrilas de celulose. A fração amorfa da celulose é mais facilmente decomposta na presença de ácido devido à desorganização das suas microestruturas. No entanto, à medida que a concentração de ácido utilizado nas hidrólises das fibras aumenta, os domínios cristalinos são gradualmente hidrolisados, reduzindo assim o grau de cristalinidade do material (LU *et al.*, 2013). A hidrólise com ácido sulfúrico contribui com o caráter hidrofílico das nanoestruturas de celulose, isso ocorre devido à introdução de grupamentos sulfatos em substituição aos grupos hidroxilas presentes na celulose (KLEMM *et al.*, 2011).

Liimatainen *et al.* (2012) utilizaram periodato de sódio no pré-tratamento para a obtenção de nanofibrilas de celulose, e observaram a abertura do anel de glucopirranose, resultando na formação de ácido 2,3-dicarboxílico, porém não observaram diminuição da resistência mecânica das nanofibrilas produzidas.

Fonseca *et al.* (2019) obtiveram nanofibrilas de celulose com diâmetro de 20 nm através de pré-tratamento sob clareamento com tetra-acetilenodiamina, resultando em filmes com maior módulo de Young, índice de cristalinidade e resistência a tração em relação a polpas não tratadas.

O pré-tratamento alcalino destaca-se por sua praticidade, facilidade e efetividade. Sua aplicação é reportada por diferentes autores ora para remoção de pectinas e hemiceluloses (NGUYEN *et al.*, 2013; PELISSARI; SOBRAL; MENEGALLI, 2014), ora para solubilização de lignina, mantendo-se as pectinas e hemiceluloses (SIRÓ e PLACKETT, 2010) ou remoção de lignina e hemiceluloses (KIM e NETRAVALI, 2010). O hidróxido de sódio quando utilizado em baixa concentração no pré-tratamento de polpas de celulose para obtenção de nanofibrilas remove a maior parte da hemicelulose e aumenta a cristalinidade e a estabilidade térmica das nanofibrilas (LI *et al.*, 2013). Dias *et al.* (2019) verificaram uma redução no consumo de energia durante o processo de fibrilação mecânica para polpas branqueadas de pinus e eucalipto de 62 e 39% respectivamente, tratadas por 2h com hidróxido de sódio a uma concentração de 5%, uma vez que as polpas celulósicas sem pré-tratamento tiveram um consumo de energia em torno de 13020 e 6580 kwh/t para pinus e eucalipto, respectivamente.

Assim como o hidróxido de sódio, o hidróxido de cálcio é um álcali que pode ser utilizado na obtenção de nanofibrilas de celulose, tendo como vantagens em relação ao hidróxido de sódio um menor preço e um menor impacto ambiental (ISHIGURO e ENDO, 2015). Segundo Ishiguro e Endo (2015) no pré-tratamento com hidróxido de cálcio há uma baixa remoção de hemicelulose, e um alto rendimento em celulose, mantendo-se a estrutura cristalina da celulose intacta. O objetivo principal do pré-tratamento alcalino é atingir a maior deslignificação possível, porém Ishiguro e Endo (2015) encontraram um teor acima de 60% de lignina retida em amostras de *Eucalyptus* pré-tratadas com 20% de Ca(OH)_2 a 170 °C. Apesar do alto conteúdo de lignina, os autores registraram um rendimento de glicose de 90%. Além disso, o pré-tratamento com Ca(OH)_2 melhora a desintegração das fibras, pois ocorre um aumento da área superficial da fibra (ISHIGURO e ENDO, 2015).

No pré-tratamento com hidróxido de cálcio a solubilidade da lignina é diminuída, isto porque o cálcio bloqueia os grupos funcionais ionizáveis da lignina, como os grupos carboxila, metoxi e hidroxila, formando novos compostos com o cálcio (XU *et al.*, 2010). O

Ca(OH)₂ facilita a desacetilação do xilano e a clivagem das ligações éster da lignina e da hemicelulose, mesmo que a deslignificação não seja aparente (SAMUEL *et al.*, 2011).

3.5. Carbonatação acelerada

A carbonatação é um processo químico que acontece pela reação do CO₂ com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) presente no material, formando o carbonato de cálcio (CaCO₃) conforme mostra a Equação 1. Todo esse processo depende de algumas variáveis relacionadas a fatores como temperatura, umidade, concentração de CO₂ e características próprias do material (ALMEIDA *et al.*, 2013).



Liwu e Panesar (2012) relatam que na carbonatação acelerada as concentrações de CO₂ para que o processo seja viável encontra-se em até 20%. A temperatura é um fator capaz de acelerar a carbonatação à medida que quanto maior o seu valor, mais efetivo o processo, porém, segundo Melo (2010), a temperatura não deve ultrapassar 60 °C. O teor de umidade a ser utilizado também é um ponto essencial para que a carbonatação ocorra. De acordo com Phung *et al.* (2016) a concentração ótima de umidade relativa está entre 65-95%.

O carbonato de cálcio é um dos biominerais mais abundantes, amplamente estudado por suas aplicações industriais e também biomédicas. Das aplicações industriais pode-se citar que o CaCO₃ é uma carga mineral muito comum nos processos de fabricação de papel, plástico e borracha (CHEN *et al.*, 2011). A celulose e seus derivados já foram utilizados como molde para obtenção de compósitos híbridos com carbonato de cálcio (VILELA *et al.*, 2010; JONH *et al.*, 2012).

Na literatura há poucas informações sobre a influência do carbonato de cálcio na obtenção de nanofibrilas de celulose, porém muitas pesquisas estão buscando produzir nanocompósitos de celulose e CaCO₃ para aplicações biomédicas. Os compósitos de celulose e CaCO₃ são utilizados em materiais biomédicos e têm recebido mais atenção devido a suas atividades biológicas, como propriedades adesivas às proteínas, compatibilidade celular e compatibilidade com tecidos duros (SHEN *et al.*, 2010). Segundo Ma *et al.* (2013) a celulose e o CaCO₃ apresentam boa biocompatibilidade, sendo o nanocompósito promissor para aplicações biomédicas.

Segundo Tonoli *et al.* (2010) a carbonatação acelerada diminui o ataque alcalino nas fibras vegetais, devido a diminuição do pH, causando uma menor degradação nas fibras. A redução do pH indica a ocorrência da carbonatação, uma vez que a reação de neutralização, ocasionada pela ação do dióxido de carbono, resulta na transformação dos íons alcalinos, como os cátions de cálcio, em sais carbonatos (CASCUDO e CARASEK, 2011).

Khanjani *et al.* (2019) verificaram redução do pH em microfibrilas de celulose submetidas a carbonatação acelerada. Os autores primeiramente diluíram CaO em água deionizada, e posteriormente dissolveram CO₂ na solução para que ocorresse a formação de Ca(OH)₂. O Ca(OH)₂ formado foi adicionado e misturado junto as microfibrilas de celulose e novamente foi feita a adição de CO₂ durante 7 minutos. Ao final, esses autores verificaram uma redução de pH de 12,6 para 8,3.

As patentes US20190024320A1 (HUSBAND *et al.*, 2010) e US20108871057B2 (GANE *et al.*, 2010) se referem à métodos para produção de compósitos que compreendem celulose microfibrilada (CMF) e carbonato de cálcio precipitado. O método utilizado por Husband *et al.* (2010) é caracterizado pela adição de CMF a uma suspensão de hidróxido de cálcio durante a carbonatação, em que CaCO₃ é precipitado nas fibrilas da CMF de uma maneira controlada. Já Gane *et al.* (2010) descreve um método ao qual polpas de celulose de eucalipto são diluídas na concentração de 3% em água, sendo logo após adicionado carbonato de cálcio enquanto se agita a polpa diluída em água, e posteriormente fibrilando as mesmas em Homogeneizador (GEA Niro Soavi; tipo NS 2006 L).

3.6. Papéis revestidos

As embalagens multicamadas possuem um excelente mercado na indústria de carnes e produtos alimentícios, devido ao seu potencial de combinar propriedades como transparência ou opacidade, resistência mecânica, rigidez ou flexibilidade, além de barreira de gás e umidade. A composição das camadas varia de acordo com o tipo de produto a ser embalado, a necessidade de boas propriedades de barreira e baixo custo do material, bem como as combinações de propriedades desejadas. O crescimento do uso de papéis multicamadas também é uma consequência da possibilidade de se produzir embalagens eficientes com o mínimo de material e com o menor peso possível (JORGE, 2013).

A técnica de revestimento por pulverização é amplamente utilizada em artes gráficas, revestimentos industriais e pintura. Esta técnica de deposição garante revestimentos ideais em uma variedade de superfícies com morfologias diferentes e é usada para linhas de produção.

Além disso, o desperdício é reduzido a quantidades mínimas. Outra vantagem é a capacidade de atender a um amplo espectro de fluidos com diferentes reologias (GIROTTO *et al.*, 2009). Outro método utilizado é o de revestimento por mergulho, que além de oferecer vantagens como a homogeneidade das camadas e baixo desperdício de material, dispensa gastos com aparelhos de pulverização (SCATOLINO, 2019). Este método fornece um revestimento das duas faces do papel. Já o bar coating (AULIN *et al.*, 2010) é um método simples em que a suspensão é aplicada sobre o papel por meio de um bastão que rola sobre toda a superfície do papel base.

Mirmehdi *et al.* (2018a) pulverizaram uma mistura de NFC e partículas de nanoargila em papéis de escrita e impressão kraft, e verificaram que o aumento do tempo de pulverização melhora a resistência à tração e as propriedades de barreira ao oxigênio e ao vapor de água.

A principal preocupação no desenvolvimento e produção de compósitos multicamadas para embalagens de alimentos são as propriedades mecânicas e de barreira adequadas e, obviamente, a adesão interfacial entre a camada de revestimento e o substrato de base (LANGHE e PONTING, 2016). A homogeneidade e uniformidade das camadas devem ser observadas, pois revestimentos com características heterogêneas ao longo de uma mesma camada podem apresentar características indesejáveis. Fatores como porosidade, rugosidade superficial, teor de umidade e hidrofobicidade dos filmes ou papéis podem influenciar na resistência dos filmes à penetração de líquidos (SJÖSTRÖM e ALEN, 1999).

Zhang *et al.* (2014) revestiram papéis utilizando diferentes combinações de polissacarídeos com ceras de abelha, afim de melhorar as deficiências de camada única, como alta porosidade, baixas propriedades mecânicas, alta penetração de umidade e oxigênio; e encontrou maior resistência à graxa e uma diminuição da taxa de permeabilidade ao vapor d'água nos papéis revestidos.

Arora e Padua (2010) desenvolveram uma formulação de revestimento composto por nanoargila, caulinita, nanotubos de carbono e grafeno, que mostrou ter grande potencial para melhorar a capacidade da embalagem contra a migração de gases e compostos de sabor, aumentando a vida de prateleira dos produtos.

As propriedades de barreira dos filmes de nanofibrilas de celulose são boas para gases, mas são muito pobres para vapor de água quando usado em sua forma não modificada. Esforços consistentes estão sendo feitos para melhorar as propriedades de barreira de vapor de água (AHANKARI *et al.*, 2021). Sharma *et al.* (2014) aqueceram os filmes de nanofibrilas de celulose em 175 °C por 3 h e observou uma redução de 50% na permeabilidade ao vapor de

água. O aquecimento causou um aumento na cristalinidade e hidrofobicidade das nanofibrilas e uma redução da porosidade, o que dificulta a difusão de moléculas de água.

Existem poucos estudos que enfocaram a nanocelulose como um componente em revestimentos de papel (KUMAR *et al.*, 2014). Uma grande preocupação com as nanofibras de celulose é sua hidrofobicidade devido a sua estrutura amorfa e a presença de grupos hidroxila na superfície (TYAGI *et al.*, 2019).

Yook *et al.* (2020) verificaram que papéis revestidos com nanocelulose reduziram em 90% a permeabilidade ao oxigênio, e em 70% o vapor de água. Nair *et al.* (2014) e Vilarinho *et al.* (2018) constataram que o uso de nanofibrilas de celulose no revestimento de embalagens ou na forma de filmes podem reduzir substancialmente a permeabilidade ao oxigênio e a água, apresentando resultados superiores a polímeros à base de petróleo, por exemplo. Esta característica explica-se em função da densa rede formada por nanofibrilas com dimensões menores e uniformes.

4. CONCLUSÕES

Esta revisão bibliográfica apresentou as informações essenciais sobre a celulose e as nanofibrilas de celulose. Também foi citado a importância dos pré-tratamentos químicos no processo de obtenção das NFC, e a necessidade de novos estudos sobre pré-tratamentos químicos visando a redução do consumo de energia durante o processo de desfibrilação mecânica.

Apresentou os poucos estudos envolvendo carbonatação acelerada e NFC, e deixou clara a necessidade de verificar a sua influência no processo de produção de NFC. Também citou o revestimento de papéis como uma das aplicações das NFC, e a necessidade de se buscar pré-tratamentos que aumentem a hidrofobicidade das NFC visando melhorar as propriedades de barreira das embalagens multicamadas.

Assim, o presente trabalho pretende contribuir com informações que podem otimizar a produção de NFC por desfibrilação mecânica e também propor alternativas para a melhoria das propriedades de barreira de papéis e embalagens biodegradáveis.

REFERÊNCIAS

AHANKARI, Sandeep S. *et al.* Nanocellulose in food packaging: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 255, p. 117-479. 2021.

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

ALMEIDA, Alessandra E.F.S. *et al.* Improved durability of vegetable fiber reinforced cement composite subject to accelerated carbonation at early age. **Cement and Concrete Composites**, v. 42, p. 49-58, 2013.

ARORA, Amit; PADUA, Graciela W. Review: nanocomposites in food packaging, **Journal Food Science**, v. 75, n. 1, p. 43–49. 2010.

AULIN, Christian; GÄLLSTEDT, Mikael; LINDSTRÖM, Tom. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 559-574, 2010.

BAATI, Rim; MAGNIN, Albert; BOUFI, Sami. High solid content production of nanofibrillar cellulose via continuous extrusion. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2350-2359, 2017.

BARDET, Raphael; BELGACEM, Mohamed Naceur; BRAS, Julien. Different strategies for obtaining highopacity films of MFC with TiO₂ pigments. **Cellulose**, v. 20, p. 3025–3037, 2013.

BAJPAI, Pratima. **Pulp and Paper Industry: Nanotechnology in Forest Industry**. Elsevier, 2016. 258 p.

BESBES, Iskander; ALILA, Sabrine; BOUFI, Sami. Nanofibrillation cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, 975–983. 2011.

BRITTO, Douglas; ASSIS, Odílio B.G. Thermal degradation of carboxymethylcellulose in different salty forms. **Thermochimica Acta**, n. 494, p. 115–122. 2009.

CHEN, Xiaoyu; QIAN, Xueren; AN, Xianhuui. Using calcium carbonate whiskers as papermaking filler. **Bioresources**, n. 6, p. 2435-2447. 2011.

DIAS, Matheus Cordazzo *et al.* Influence of hemicellulose content of Eucalyptus and Pinus fibers on the grinding process for obtaining cellulose micro/nanofibrils. **Holzforschung**, v. 73, ed. 11, p. 1035-1046. 2019.

FONSECA, Alessandra de Souza *et al.* Improving cellulose nanofibrillation of non-wood fiber using alkaline and bleaching pre-treatments. **Industrial Crops & Products**, v. 131, p. 203-212. 2019.

GANE, Patrick A.C. *et al.* Process for the production of nano-fibrillar cellulose suspensions. **WO2010112519 (A1)**. 2010.

GIROTTO, Claudio *et al.* Exploring spray coating as a deposition technique for the fabrication of solution-processed solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Leuven, v. 93, n. 4, p. 454-458, 2009.

GONZALEZ, Israel *et al.* From paper to nanopaper: evolution of mechanical and physical properties. **Cellulose**, Bucharest, v. 21, p. 2599–2609, 2014.

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

HABIB, Youssef; LUCIA, Lucian A.; ROJAS, Orlando J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self assembly, and applications. **Chemical reviews**, [S.L.], v. 110, n. 6, p. 3479– 3500. 2010.

HENRIKSSON, Marielle *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.

HERRICK, F.W. *et al.* Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. In: **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 2, 1983.

HULT, Eva-Lena; IOTTI, Marco; LENES, Marianne. Efficient approach to high barrier packaging using microfibrillar cellulose and shellac. **Cellulose**, Bucharest, v. 17, p.575–586. 2010.

HUSBAND, John Claude *et al.* Paper Filler Composition. **WO2010131016 (A2)**. 2010.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ. Relatório anual 2020. 66p.

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

ISHIGURO, Maki; ENDO, Takashi. Effect of the addition of calcium hydroxide on the hydrothermal-mechanochemical treatment of *Eucalyptus*. **Bioresource Technology**, n. 177, p. 298-301. 2015.

JABBOUR Lara *et al.* Cellulose-based Li-ion batteries: a review. **Cellulose**, Bucharest, v. 20, p.1523–1545, 2013.

JIN, Ersuo *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.

JOHN, Amalraj; CHEN, Yi; KIM, Jaehwan. Synthesis and characterization of cellulose acetate-calcium carbonate hybrid nanocomposite. **Composites: Part B**, n. 43, p. 522-525. 2012.

JOHN, Maya Jacob; THOMAS, Sabu. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v.71, n. 3, p. 343-364. 2008.

JORGE, Neuza. Embalagens para alimentos – São Paulo: **Cultura Acadêmica**: Universidade Estadual Paulista, 194p. 2013.

JOSSET, Sébastien *et al.* Energy consumption of the nanofibrillation of bleached pulp, wheat straw and recycled newspaper through a grinding process. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, 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.

KÄRNER, Kart; ELOMAA, Matti; KALLAVUS, Urve. Fibrillation of Aspen by Alkaline Cold Pre-treatment and Vibration Milling. **Materials Science**, v. 22, n. 3, p. 358-363, 2016.

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

KHANJANI, Pegah *et al.* Time-triggered calcium ion bridging in preparation of films of oxidized microfibrillated cellulose and pulp. **Carbohydrate Polymers**, v. 218, p. 63-67. 2019.

KIM, Jun Tae; NETRAVALI, Anil N. Mercerization of sisal fibers: effect of tension on mechanical properties of sisal fiber and fiber-reinforced composites. **Composites Part A: applied science and manufacturing, Bristol**, v. 41, n. 9, p. 1245-1252, 2010.

KLEMM, Dieter *et al.* **Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and Analytical Methods**. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim. v. 1. 1998. 260 p.

KLEMM, Dieter *et al.* Reviews: Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v.50, 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.

KUMAR, Parveen *et al.* Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 8, p. 3713–3729, 2009.

KUMAR, Vinay *et al.* Comparison of nano- and microfibrillated cellulose films. **Cellulose**, p. 3443–3456. 2014.

LANGHE, Deepak; PONTING, Michael. Manufacturing and novel applications of multilayer polymer films. NY: **William Andrew Norwich**, 2016.

LAVOINE, Nathalie *et al.* Microfibrillated cellulose—its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 90, p.735–764, 2012.

LI, Wei *et al.* Nanocellulose fibrils isolated from BHKP using ultrasonication and their reinforcing properties in transparent poly (vinyl alcohol) films. **Journal of Polymer Research**, n. 210, p. 8-20. 2013.

LIIMATAINEN, Henrikki *et al.* Enhancement of the nanofibrillation of wood cellulose through sequential periodate-chlorite oxidation. **Biomacromolecules**, n. 13, p. 1592–1597. 2012.

LIWU, Mo; PANESAR, Daman K. Effects of accelerated carbonation on the microstructure of Portland cement pastes containing reactive MgO. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 42, n. 6, p. 779-777, 2012.

LU, Zexiang *et al.* Preparation, characterization and optimization of nanocellulose whiskers by simultaneously ultrasonic wave and microwave assisted. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 82-88, 2013.

MA, Ming-Guo *et al.* Cellulose/CaCO₃ nanocomposites: Microwave ionic liquid synthesis, characterization, and biological activity. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1669-1676. 2013.

MARCHESSAULT, R.H.; SUNDARARAJAN, P.R. **The Polysaccharides**. Aspinal, G. O. ed. New York: Pergamon Press, 1983. 84p.

MARSH, Kenneth; BUGUSU, Betty. Food packaging-roles, materials, and environmental issues, **J. Food Sci.**, v. 72, n. 3, p. 39–55, 2007.

MELO, Sandra Kurotus. **Estudo da formação da etringita tardia em concreto por calor de hidratação do cimento**. Dissertação – Universidade Federal de Goiás, 2010. 150 p.

MIRMEHDI, Seyedmohammad *et al.* Cellulose nanofibrils/nanoclay hybrid composite as a paper coating: Effects of spray time, nanoclay content and corona discharge on barrier and mechanical properties of the coated papers. **Food Packaging and Shelf Life**, München, v.15, n.1, p 87-94, 2018a.

MIRMEHDI, Seyedmohammade *et al.* Spraying cellulose nanofibrils for improvement of tensile and barrier properties of Writing & Printing (W&P) paper. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, Vancouver, v.38, n.3, p 1–13, 2018b.

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

NADERI, Ali; LINDSTRÖM, Tom; SUNDSTRÖM, Jonas. Repeated homogenization, a route for decreasing the energy consumption in the manufacturing process of carboxymethylated nanofibrillated cellulose? **Cellulose**, v. 22, n. 2, p. 1147–1157. 2015.

NAIR, Sandeep S. *et al.* High performance green barriers based on nanocellulose. **Sustainable Chemical Processes**, v.2, 23, 2014.

NECHYPORCHUK, Oleksandr; BELGACEM, Mohamed Naceur; BRAS, Julien. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 2-25, 2016.

NGUYEN, Huu Dat *et al.* A novel method for preparing microfibrillated cellulose from bamboo fibers. **Advances in Natural Sciences: nanoscience and nanotechnology**, Hanoi, v. 4, n. 1, p. 1-9, 2013.

OSONG, Sinke H. *et al.* Qualitative evaluation of microfibrillated cellulose using the crill method and some aspects of microscopy. **Cellulose**, v. 23, p. 3611-3624, 2016.

PELISSARI, Franciele Maria; SOBRAL, Paulo José Amaral; MENEGALLI, Florencia Cecília. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. **Cellulose**, Bucharest, v. 21, n. 1, p. 417-432, 2014.

PÉREZ, Serge; SAMAIN, Daniel. Structure and Engineering of Celluloses. **Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry**, v. 64, p. 25 – 116. 2010.

PHUNG, Quoc Tri *et al.* Modelling the carbonation of cement pastes under a CO₂ pressure gradient considering both diffusive and convective transport. **Construction and Building Materials**, v. 114, p. 333-351, 2016.

RANBY, Bengt G. Aqueous Colloidal Solutions of Cellulose Micelles. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 3, p. 649-650. 1949.

SAITO Tsuguyuki; ISOGAI, Akira. TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions. **Biomacromolecules**, n. 5, p. 1983 – 1989. 2004.

SANNINO, Alessandro; DEMITRI, Christian; MADAGHIELE, Marta. Biodegradable Cellulose-based Hydrogels: Design and Applications. **Materials**, v. 2, n. 2, p. 353-373, 2009.

SAMUEL, Reichel *et al.* Structural changes in switchgrass lignin and hemicelluloses during pretreatments by NMR analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 11, p. 2002–2009. 2011.

SCATOLINO, Mário Vanoli. Parica cellulose nanofibrils (*Schizolobium parahyba* var. *amazonicum*) for films production and as an agent for paper coating. **Tese** (Doutorado em Engenharia de Biomateriais). Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, 2019. 88 p.

SCATOLINO, Mário Vanoli *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, 2017.

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

SHARMA, Sudhir *et al.* Thermally enhanced high performance cellulose nano fibril barrier membranes. **RSC Advances**, 4(85), p. 45136–45142. 2014.

SHEN, Jing *et al.* Carboxymethyl cellulose/alum modified precipitated calcium carbonate fillers: Preparation and their use in papermaking. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p. 545-553. 2010.

SILVA, Vinícius Fernandes Nunes. Estudos de Pré-Tratamento e Sacarificação Enzimática de Resíduos Agroindustriais como Etapas no Processo de Obtenção de Etanol Celulósico. **Dissertação** (Mestrado em Ciências). Escola De Engenharia De Lorena – EEL, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009. 113 p.

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

SJÖSTRÖM, Eero. **Wood Chemistry: Fundamentals and Applications**. Academic Press. 1981. 223 p.

SJÖSTRÖM, Eero; ALEN, Raimo. **Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking**. Springer series in wood science. Berlin: Springer, 1999. 316p.

TANIGUCHI, Takashi; OKAMURA, Keizo. New films produced from microfibrillated natural fibres. **Polymer International**, v. 47, n. 3, p. 291-294, 1998.

TONOLI, Gustavo Henrique Denzin *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.

TONOLI, Gustavo Henrique Denzin *et al.* Effect of accelerated carbonation on cementitious roofing tiles reinforced with lignocellulosic fibre. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 2, p. 193-201, 2010.

TYAGI, Preeti *et al.* Nanocellulose-based multilayer barrier coatings for gas, oil, and grease resistance. **Carbohydrate Polymers**, v. 206, p. 281–288. 2019.

VILELA, Carla *et al.* Synthesis and characterization of new CaCO₃/cellulose nanocomposites prepared by controlled hydrolysis of dimethylcarbonate. **Carbohydrate Polymers**, n. 79, p. 1150-1156. 2010.

VILARINHO, Fernanda *et al.* Nanocellulose in green food packaging. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.58, p.1526-1537, 2018.

WINTER, Heiko T. *et al.* 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.

XU, Jiele *et al.* Lime pretreatment of switchgrass at mild temperatures for ethanol production. **Bioresource Technology**, n. 101, p. 2900–2903. 2010.

XU, Qin *et al.* A facile route to prepare cellulose-based films. **Carbohydrate Polymers**, v. 149, p. 274-281. 2016.

YOOK, Simyub *et al.* Barrier coatings with various types of cellulose nanofibrils and their barrier properties. **Cellulose**, 27 (8), 4509–4523. 2020.

ZHANG, Weiwei; XIAO, Huining; QIAN, Liying. Enhanced water vapour barrier and grease resistance of paper bilayer-coated with chitosan and beeswax, **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 401–406, 2014.

ZHANG, Yan *et al.* Preparation and characterization of antimicrobial films based on nanocrystalline cellulose. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 8, p. 47-101, 2019.

ZHAO, Huan *et al.* Determination of calcium carbonate and styrene-butadiene latex content in the coating layer of coated paper. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 20, p.1571–1576, 2014.

ZHENG, Guangyuan *et al.* Nanostructured paper for flexible energy and electronic devices. **MRS Bull**, v. 38, p. 320–325, 2013.

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

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

ARTIGO 1 - PRÉ-TRATAMENTO COM HIDRÓXIDO DE CÁLCIO E CARBONATAÇÃO ACELERADA COMO FACILITADORES DA OBTENÇÃO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE

Artigo rigidido conforme a norma para publicação periódica científica NBR 6022 (ABNT, 2018).

RESUMO

O objetivo deste estudo foi promover a formação de CaCO_3 no interior e na superfície das fibras celulósicas através da carbonatação acelerada, e verificar o efeito de diferentes concentrações de Ca(OH)_2 e da carbonatação acelerada no consumo de energia durante o processo de fibrilação mecânica para a produção das nanofibrilas de celulose (NFC). Fibras celulósicas não branqueadas de *Eucalyptus* (EUC) e *Pinus* spp. (PIN) foram submetidas ao pré-tratamento com Ca(OH)_2 nas concentrações 5 e 10% e também foram submetidas a carbonatação acelerada. Fibras pré-tratadas, carbonatadas e sem tratamento foram fibriladas mecanicamente para a produção de NFC, sendo o consumo de energia calculado ao final do processo. O grau de fibrilação foi estudado através das análises de turbidez e estabilidade das suspensões de NFC produzidas. A formação de CaCO_3 foi investigada através da análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia de luz, e sua quantificação foi feita por análise termogravimétrica (TGA). A carbonatação acelerada foi eficaz na produção de NFC com um menor consumo energético, proporcionando uma redução de 35% no consumo de energia durante a fibrilação mecânica das polpas celulósicas de EUC e PIN. A metodologia de carbonatação acelerada proposta neste estudo foi eficaz na formação de CaCO_3 , como pôde se verificar através das análises de FTIR e microscopia de luz. A presença de CaCO_3 nas suspensões de NFC proporcionou uma maior estabilidade térmica, uma maior turbidez e uma maior sedimentação das NFC.

Palavras-chave: Consumo de energia; fibrilação mecânica; turbidez; estabilidade térmica.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the effect of pré-treatments with different concentrations of Ca(OH)_2 and CaCO_3 , followed by accelerated carbonation, on the energy consumption during the mechanical fibrillation process of cellulosic pulps, for production of cellulose nanofibrils (CNF). Additionally, the formation of CaCO_3 , inside and on the surface of the fibers was assessed. The Ca(OH)_2 was used in concentrations 5 and 10% on unbleached cellulosic pulps of eucalyptus (EUC) and pine (PIN), being posteriorly promoted the accelerated carbonation. The energy consumption was calculated in the end of the mechanical fibrillation. The degree of fibrillation was studied by analyzing the turbidity and stability of the CNF suspensions produced. The formation of CaCO_3 was investigated through FTIR analysis and light microscopy, as well as its quantification was performed by thermogravimetric analysis. Accelerated carbonation was effective in producing CNF with lower energy consumption, providing a 35% of reduction in energy consumption during mechanical defibrillation of both pulps. FTIR and light microscopy confirmed the formation

of CaCO₃ after the accelerated carbonation. The presence of CaCO₃ in the CNF provided an increase in thermal stability, turbidity and sedimentation of the suspensions.

Keywords: Energy consumption; mechanical fibrillation; turbidity; thermal stability.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, existe uma forte necessidade de substituir materiais sintéticos derivados do petróleo por materiais biodegradáveis, que podem resolver numerosos problemas, como redução de estoques de petróleo, poluição plástica e sequestro de carbono (NECHYPORCHUK *et al.*, 2016). Esses novos materiais para que possam substituir os convencionais, precisam ter propriedades e características semelhantes aos usados sem exigir grandes mudanças nos processos industriais, além de precisar ser economicamente atraente (BENÍTEZ e WALTHER, 2017).

Desta forma, o uso de biopolímeros tem sido cada vez mais estudado visando substituir a utilização de polímeros não biodegradáveis. A celulose é o mais importante e abundante polímero da Terra, se caracterizando por ser renovável e biodegradável, sendo uma alternativa para a produção de novos materiais.

Nanofibrilas de celulose (NFC) são unidades fibrilares resultantes da desconstrução da parede celular e isolamento das combinações lineares de cadeias de celulose com dimensões nanométricas 1–100 nm (KARIM *et al.*, 2017; ARIFFIN *et al.*, 2018). Por possuir elevada resistência mecânica e superfície específica, baixa toxicidade e alta biodegradabilidade, este material pode ser utilizado em encapsulação de fármacos (KUPNIK *et al.*, 2020); embalagens e filmes (BHARIMALLA *et al.*, 2017; AHANKARI *et al.*, 2021); filmes magnéticos (ARANTES *et al.*, 2019); na indústria têxtil (SAREMI *et al.*, 2020); e reforço para matrizes poliméricas (GUAN *et al.*, 2020; MÜLLER *et al.*, 2020).

Embora tenha ocorrido um aumento no número de publicações científicas e patentes sobre NFC nos últimos anos, a alta demanda energética no processo de fibrilação mecânica para a produção de NFC ainda é uma barreira para a produção das mesmas em escala industrial (DESMAISONS *et al.*, 2017). Para reduzir o consumo energético durante o processo de fibrilação mecânica da parede celular, a aplicação de pré-tratamentos químicos às fibras celulósicas tem sido muito comum (NECHYPORCHUK *et al.*, 2016; MALUCELLI *et al.*, 2019).

Pré-tratamentos químicos com soluções alcalinas são conhecidos por inchar as fibras de celulose (CHOI *et al.*, 2016), esse inchaço quebra as ligações de hidrogênio entre micro/nanofibrila e assim facilita o processo de fibrilação (ABE, 2016). Portanto, os pré-

tratamentos químicos com soluções alcalinas, como o hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 , podem atuar como facilitadores da fibrilação mecânica das fibras celulósicas (DIAS *et al.*, 2019).

A carbonatação acelerada é um processo químico onde o principal produto há se formar é o carbonato de cálcio (CaCO_3), através da reação do CO_2 com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) presente no material. Khanjani *et al.* (2019) produziram CaCO_3 junto à polpas de celulose diluindo CaO em água deionizada, e posteriormente dissolveram CO_2 na solução. A polpa contendo carbonato de cálcio foi posteriormente homogeneizada por um misturador Ultra Turrax (IKA, D125 Basic) por 20 min até a obtenção de um gel de MFC. Entretanto, até o momento, não há na literatura informações sobre a utilização de fibras celulósicas submetidas ao processo de carbonatação acelerada para a produção de NFC em fibrilador Supermasscolloider.

O objetivo deste estudo é promover a formação de CaCO_3 no interior e na superfície das fibras celulósicas utilizando diferentes concentrações de Ca(OH)_2 , e verificar o efeito das diferentes concentrações de Ca(OH)_2 e do CaCO_3 no consumo de energia durante o processo de fibrilação mecânica para a produção das NFC, e verificar o grau de fibrilação através do estudo da turbidez e da estabilidade das suspensões de NFC produzidas. Neste estudo a ocorrência de formação do CaCO_3 foi investigada através da análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia de luz, e sua quantificação foi feita por análise termogravimétrica (TGA).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Pré-tratamento alcalino

Polpas krafts comerciais não branqueadas de *Eucalyptus* sp. (EUC) e *Pinus* sp. (PIN) foram pré-tratadas com solução aquosa de Ca(OH)_2 nas concentrações de 5 e 10% em relação a quantidade total de água da solução, à temperatura de 80 °C e sob agitação contínua (500 rpm) por 2 horas, conforme a metodologia sugerida por Dias *et al.* (2019) para o pré-tratamento de polpas celulósicas com NaOH. Após o tratamento, as fibras foram filtradas e lavadas repetidamente com água deionizada para retirada do excesso de Ca(OH)_2 .

2.2. Carbonatação acelerada

As polpas foram pré-tratadas com solução aquosa de Ca(OH)_2 nas concentrações de 5 e 10%, conforme descrito anteriormente, porém não foram submetidas a filtragem e a

lavagem, de modo que as polpas permaneceram na solução aquosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Logo após, as polpas em solução foram armazenadas em freezer a temperatura de 3 °C por 24 horas.

Após às 24 horas, as polpas em solução foram colocadas em uma autoclave vertical, dotada de um manômetro que controla a pressão interna da autoclave. A autoclave foi conectada a um cilindro de CO_2 , também dotado de um manômetro no qual controla a saída do gás, sendo a conexão feita por uma mangueira de alta pressão. O CO_2 foi injetado de forma constante na autoclave até o ponto em que o manômetro da autoclave atinge-se a pressão de 1,5 Kgf/cm^2 . As polpas em solução permaneceram neste sistema por 72 horas, sendo mantida a pressão de 1,5 Kgf/cm^2 . Na Tabela 1 se encontra o plano experimental que foi utilizado neste estudo.

Tabela 1 - Plano experimental.

Tratamentos	Espécies
Pré-tratamento com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5%	<i>Pinus</i> sp. <i>Eucalyptus</i> sp.
Pré-tratamento com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 10%	<i>Pinus</i> sp. <i>Eucalyptus</i> sp.
Carbonatação de polpas pré-tratadas com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5%	<i>Pinus</i> sp. <i>Eucalyptus</i> sp.
Carbonatação de polpas pré-tratadas com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 10%	<i>Pinus</i> sp. <i>Eucalyptus</i> sp.
Controle	<i>Pinus</i> sp. <i>Eucalyptus</i> sp.

Fonte: Do autor (2022).

2.3. Produção de nanofibrilas por fibrilação mecânica

As fibras pré-tratadas, submetidas à carbonatação acelerada e sem tratamento foram mantidas em suspensão durante 6 dias em água deionizada, na proporção de 2,5% em massa para as fibras de EUC e para 1,5% em massa para as fibras de PIN, para causar o intumescimento das mesmas. Em seguida, as fibras foram fibriladas mecanicamente utilizando o grinder fibrilador Supermasscolloider (Masuko Sangyo MKCA6-2) do Laboratório de Nanotecnologia Florestal da Universidade Federal de Lavras, equipado com dois discos de pedra (MKCA6-80) a 1500 rpm, com 10 passagens pelo equipamento. A Figura 1 ilustra a metodologia seguida no presente trabalho para produção de NFC.

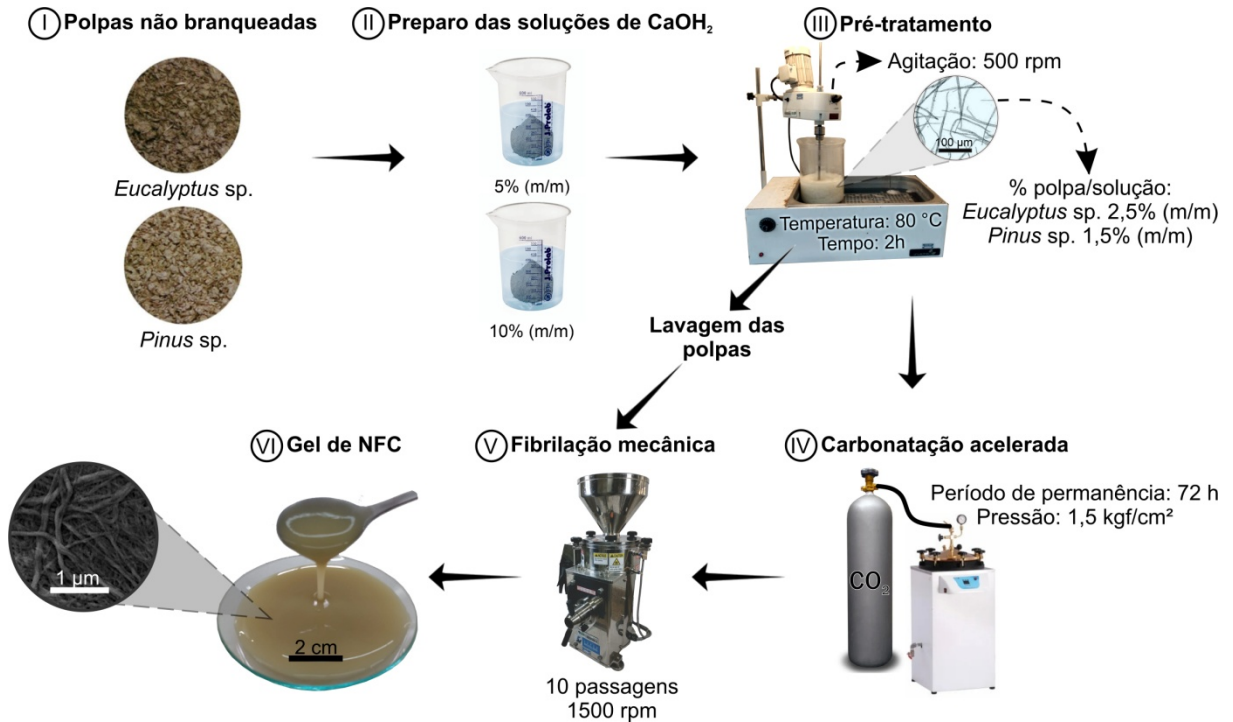


Figura 1 - Fluxograma representando os processos de pré-tratamento, carbonatação acelerada e fibrilação mecânica das polpas celulósicas até a obtenção de NFC.

Fonte: Do autor (2022).

2.4. Caracterização das nanofibrilas celulósicas

2.4.1. Consumo de energia durante a fibrilação mecânica

A energia necessária para a produção de nanofibrilas por fibrilação mecânica após as 10 passagens pelo grinder foi determinada considerando-se a amperagem média utilizada para fibrilação, à tensão do equipamento e o tempo de fibrilação por tonelada de material nanofibrilado. O consumo de energia foi calculado usando a Equação 1.

$$CE = \frac{P \times h}{m} \quad (1)$$

Onde CE é o consumo de energia (kWh/t); P é a potência em (kW); h é o tempo gasto em fibrilação (h) e m é a massa do material em toneladas.

2.4.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Foram realizadas análises de espectroscopia vibracional no infravermelho, empregando um espectrômetro FT-IR Varian 600-IR com transformada de Fourier (FTIR),

com acessório GladiATR da Pike Technologies acoplado para medidas por reflectância total atenuada (ATR) a 45° com cristal de seleneto de zinco. A faixa espectral analisada foi de 400 a 4.000 cm^{-1} , resolução de 2 cm^{-1} e 32 varreduras.

2.4.3. Microscopia de luz

As NFC foram diluídas a 0,1% em massa, e posteriormente foram analisados os cristais de carbonato de cálcio formados na suspensão e o aspecto de rede das NFC através de um microscópio óptico de luz composto Leica DM4000B (LM) acoplado com câmera digital Moticam X – Motic Europe CMOS.

2.4.4. Análise por termogravimetria (TGA)

A análise térmica das NFC estudadas foi realizada utilizando-se um analisador térmico TGA Q500 TA Instruments (Delaware, EUA). Foram adicionados 10 mg de NFC tratadas, não tratadas e carbonatadas no cadinho do equipamento aquecidas de 25 até 900 °C. A condição de análise estabelecida foi em atmosfera de ar sintético (80% N₂ e 20% O₂) fluindo a 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min (RAABE *et al.*, 2015).

Através da TGA foi calculada a quantidade de carbonato de cálcio nas NFC pré-tratadas e carbonatadas conforme a metodologia proposta por Choi *et al.* (2017). O carbonato de cálcio é decomposto dentro da faixa de temperatura de 500-800 °C, dessa forma utilizou-se a Equação 2 para quantificação do carbonato de cálcio:

$$CC (\%) = \frac{(B - C)}{A \times 2,274} \times 100 \quad (2)$$

Sendo, CC o teor de carbonato de cálcio (%); A a massa inicial da amostra (mg); B a massa da amostra decomposta em 500 °C (mg) e C a massa da amostra decomposta em 800 °C (mg). O fator de conversão 2,274 é a razão entre o peso atômico do carbonato de cálcio e o dióxido de carbono.

2.4.5. Turbidez

A análise de turbidez foi realizada para avaliar o grau de fibrilação. As nanofibrilas com pré-tratamentos, carbonatadas e sem tratamento foram diluídas para concentrações de 1% em massa, e dispostas em tubos falcon foram centrifugadas por 5 min. Logo após, o

sobrenadante foi retirado e utilizado para a determinação da turbidez. A turbidez foi determinada com o auxílio do equipamento Turbidímetro Plus Alfakit.

2.4.6. Estabilidade das suspensões

A estabilidade das suspensões (ES) foi conduzida conforme a metodologia apresentada por Guimarães Júnior *et al.* (2015) e Silva *et al.* (2021). Foram adicionados 15 mL da suspensão de NFC com concentração de 0,25% (m/m) em tubos de ensaio, os quais foram mantidos em repouso e fotografados de hora em hora durante 8 h. Foi utilizado o software Image J (RUEDEN *et al.*, 2017) para estimar a decantação das NFC nas suspensões a partir das imagens. O cálculo da ES foi realizado conforme Equação 3.

$$ES (\%) = \left(\frac{FD}{T} \right) \times 100 \quad (3)$$

Sendo, FD a altura correspondente às partículas suspensas no tudo de ensaio (mm) e T é a altura total do líquido presente no recipiente (mm).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Consumo de energia durante a fibrilação mecânica

Na Figura 2 é possível observar o consumo energético durante a fibrilação das polpas sem pré-tratamento, pré-tratadas com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e carbonatadas após 10 passagens no grinder. Pode-se notar que o consumo energético no processamento de todas as polpas foi superior a 20000 kWh/t. Isso pode estar relacionado à presença de lignina nas polpas, que manteve as microfibrilas fortemente unidas e dificultou a desconstrução da parede celular durante a fibrilação. A remoção da lignina da parede celular influencia na separação das fibras e na obtenção de NFC, o que facilita a fibrilação e reduz a energia gasta durante o processo de fibrilação mecânica (IWAMOTO *et al.*, 2008; MORÁN *et al.*, 2008).

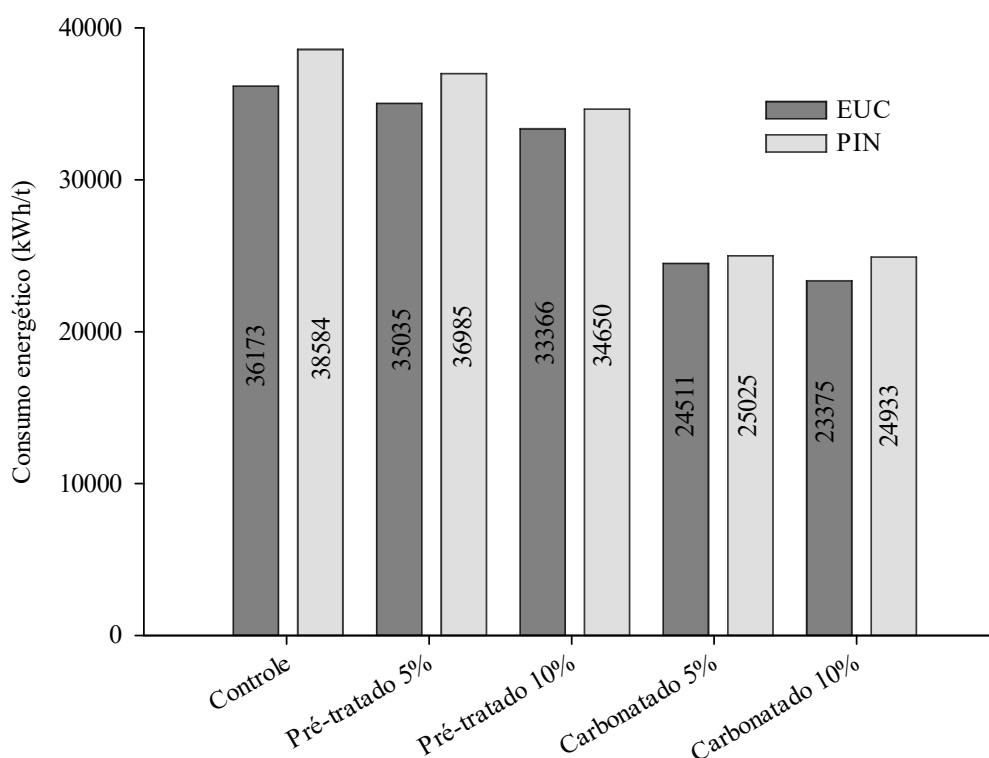


Figura 2 - Consumo energético durante o processo de fibrilação mecânica das polpas celulósicas de *Eucalyptus* (EUC) e *Pinus* (PIN) sem pré-tratamento e pré-tratadas com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 5% e 10% com e sem carbonatação acelerada após 10 passagens pelo grinder. Fonte: Do autor (2022).

Chen *et al.* (2019) verificaram que a redução do teor de lignina reduz o consumo energético durante o processamento mecânico de polpas de *Panicum virgatum*. Esses autores encontraram para polpas de *Panicum virgatum* contendo 21; 18,3; 15,3 e 6,28% de lignina um consumo energético de 21,3; 11,4; 11,5 e 15,1 kWh/kg, respectivamente, após 21 passagens no grinder. Xu *et al.* (2020) verificaram para polpas não deslignificadas de *Panicum virgatum* L. submetidas a diferentes pré-tratamentos hidrotérmicos valores de consumo energético entre 7260 a 22000 kWh/t após 18 passagens pelo grinder.

Além disso, a presença de lignina pode ter impedido a impregnação da celulose pelo $\text{Ca}(\text{OH})_2$, tornando esse pré-tratamento pouco eficaz na redução do consumo energético. A lignina interage fortemente com Ca^{2+} , devido ao fato dos grupos funcionais carboxi, metoxi e hidroxil serem facilmente ionizáveis (TORRE *et al.*, 1992).

Observou-se em todos os tratamentos avaliados um maior consumo energético das polpas de PIN em relação às de EUC. Isso ocorre porque as fibras de PIN apresentam um comprimento maior do que as de EUC, sendo mais difíceis de dispersar, podendo obstruir os espaços vazios entre as pedras do grinder, dificultando a fibrilação (TONOLI *et al.*, 2010).

Pode-se dizer que a carbonatação acelerada proporcionou modificação química e facilitou a desconstrução da parede celular devido ao consumo energético observado, que foi em torno de 35% menor em relação às demais condições avaliadas. Essa redução pode estar também associada à formação de CaCO_3 que atuou como agente abrasivo, facilitando a fibrilação da parede celular.

Apesar das recentes melhorias na produção de NFC nos últimos anos através dos pré-tratamentos químicos (INAMOCHI *et al.*, 2017; ROL *et al.*, 2018), os volumes de produção de NFC ainda permanecem baixos e o preço das NFC ainda não pode competir com os polímeros sintéticos (ASSIS *et al.*, 2018). Esses problemas podem ser explicados, por um lado, pelas limitações na qualidade de NFC observadas com pré-tratamentos fáceis de serem aplicados, como a hidrólise enzimática (BANVILLET *et al.*, 2021). Por outro lado, as propriedades altamente interessantes obtidas por pré-tratamentos químicos como oxidação mediada por TEMPO (KALDÉUS *et al.*, 2018) ou fosforilação (ROL *et al.*, 2020) costumam estar associados a processos demorados, utilizando em alguns casos produtos químicos tóxicos (BANVILLET *et al.*, 2021). Desse modo, a carbonatação acelerada mostrou ser um pré-tratamento eficiente na redução do consumo energético para polpas de EUC e PIN, podendo ser considerada uma alternativa para a otimização da produção de NFC por fibrilação mecânica.

3.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os picos nas bandas de 876 e 1415 cm^{-1} , são picos típicos de carbonato de cálcio (REIG *et al.*, 2002; SANTOS *et al.*, 2021), o que indica a formação de CaCO_3 nas NFC submetidas ao processo de carbonatação acelerada (Figura 3). Observa-se que as NFC pré-tratadas com Ca(OH)_2 também apresentaram picos de 876 e 1415 cm^{-1} , isso nos mostra que essas NFC reagiram com o CO_2 presente no ar, sofrendo carbonatação naturalmente. Verifica-se uma menor intensidade dos picos de carbonato de cálcio para NFC pré-tratadas com Ca(OH)_2 , indicando que houve uma menor formação de carbonato de cálcio em relação as NFC que foram submetidas a carbonatação acelerada.

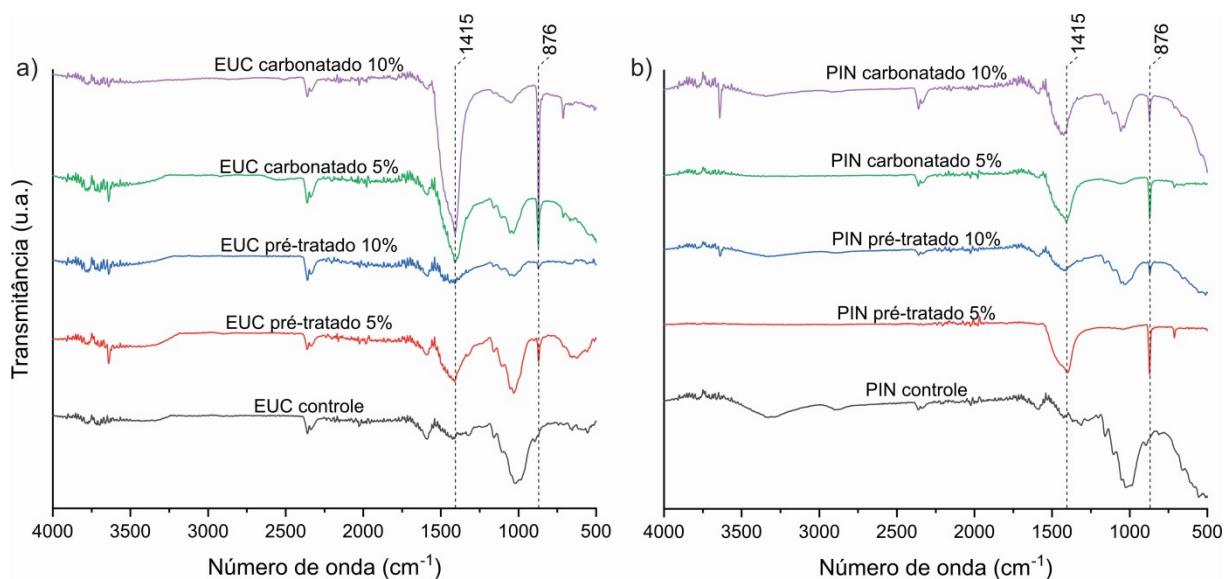


Figura 3 - Espectros de FTIR de NFC obtidas a partir de polpas celulósicas de *Eucalyptus* (EUC) e *Pinus* (PIN) sem pré-tratamento e pré-tratadas com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 5% e 10% com e sem carbonatação acelerada. a) FTIR das NFC de EUC, b) FTIR das NFC de PIN.

Fonte: Do autor (2022).

FTIR é uma técnica que possibilita o estudo das mudanças químicas após pré-tratamentos químicos em NFC, revelando picos característicos de grupos funcionais. Na Figura 3, além dos picos de carbonato de cálcio, há picos que se destacam por sua intensidade. O pico próximo a 1000 cm^{-1} são vibrações de C-O de grupos éster da lignina (POPESCU *et al.*, 2013). O pico mais intenso entre 2000 e 1500 cm^{-1} , é atribuído à vibração da água adsorvida (BARAKAT *et al.*, 2014) e a grupos carboxilatos (CHIRAYIL *et al.*, 2014). Já o pico mais intenso entre 4000 e 3500 cm^{-1} é característico de ligações de hidrogênio intramolecular de grupos fenólicos da lignina e também de H_2O (POPESCU *et al.*, 2013).

A Figura 4 apresenta a morfologia da formação em rede de NFC e dos cristais de carbonato de cálcio sob microscópio de luz. Nas Figuras 4A e 4B observa-se fibras intactas e quebradas que são comumente observadas após a fibrilação mecânica (GUIMARÃES JÚNIOR *et al.*, 2015; TONOLI *et al.*, 2016), e mostra também as redes de NFC consideravelmente espalhadas. Nas Figuras 4C, 4D, 4E e 4F pode-se visualizar os cristais de carbonato de cálcio. Nas Figuras 4C, 4D e 4E pode-se observar as redes de NFC mais aglomeradas.

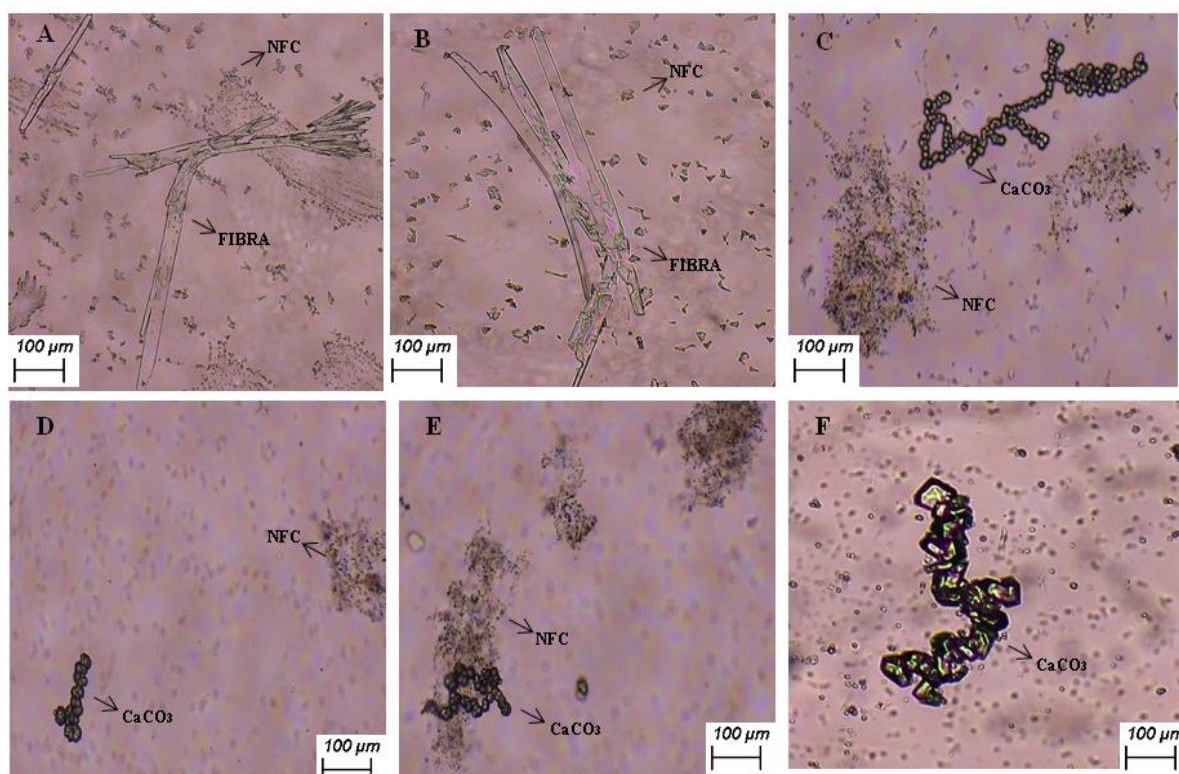


Figura 4 - Imagens de microscopia de luz de suspensões NFC obtidas a partir de polpas celulósicas de *Eucalyptus* (EUC) e *Pinus* (PIN) sem pré-tratamento e pré-tratadas com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 5% e 10% com e sem carbonatação acelerada: A) EUC controle; B) PIN controle; C) EUC pré-tratado 5%; D) PIN pré-tratado 10%; E) EUC carbonatado 10%; F) PIN carbonatado 5%.

Fonte: Do autor (2022).

3.3. Análise térmica por termogravimetria (TGA)

Com a caracterização termogravimétrica foi possível verificar a estabilidade térmica das NFC estudadas e quantificar o teor de carbonato de cálcio nas NFC pré-tratadas e carbonatadas (Figura 5). Observou-se que as NFC não tratadas de EUC e PIN tiveram uma perda inicial de massa, em torno de 5%, em uma temperatura aproximada de 150 °C, que corresponde à volatilização da umidade. A principal degradação térmica para as NFC de EUC e PIN não tratadas ocorre entre 250 e 350 °C que corresponde à pirolise da celulose (PROTÁSIO *et al.*, 2015). Acima de 350 °C ocorre apenas a degradação da lignina, que ocorre entre 150 e 900 °C (YANG *et al.*, 2007).

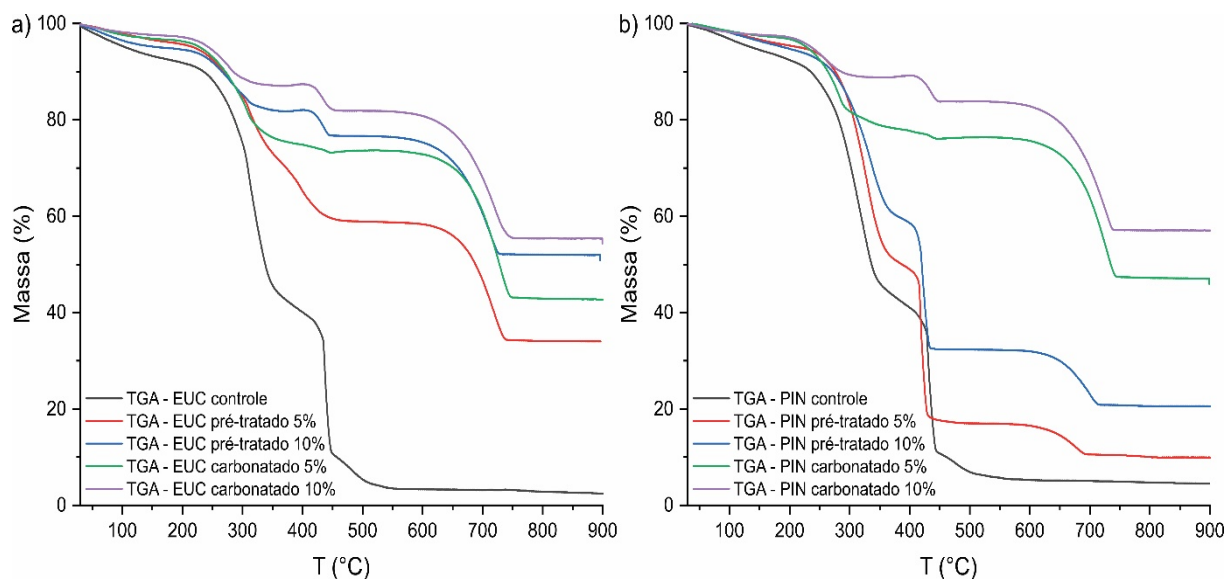


Figura 5 - Curvas de TGA de NFC obtidas a partir de polpas celulósicas de *Eucalyptus* (EUC) e *Pinus* (PIN) sem pré-tratamento e pré-tratadas com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 5% e 10% com e sem carbonatação acelerada. a) Curva de TGA das NFC de EUC, b) Curva de TGA das NFC de PIN.

Fonte: Do autor (2022).

As NFC pré-tratadas de EUC e PIN apresentaram um comportamento diferente conforme se pode observar na Figura 5. As NFC de EUC pré-tratado 5% perderam 40% de sua massa entre 300 e 500 °C, sendo que ocorre uma estabilização da curva entre 500 e 650 °C, havendo a partir daí uma nova queda da curva, com uma perda de massa acima de 60%, estabilizando-se novamente a partir de 750 °C. As NFC de EUC pré-tratado 10% apresentaram um comportamento semelhante às NFC de EUC pré-tratado 5%, porém com uma menor perda de massa, pois perderam 30% da sua massa entre 300 e 500 °C, e perderam 55% da sua massa entre 650 e 750 °C.

As NFC pré-tratadas de PIN apresentaram um comportamento semelhante aos da NFC de PIN controle, porém com uma menor perda de massa ao atingirem a temperatura de 450 °C. Enquanto o controle perdeu 90% da sua massa, as NFC de PIN pré-tratado 5 e 10% perderam 80 e 70% da sua massa, respectivamente. Nas curvas das NFC de PIN pré-tratado 5 e 10%, ainda se observa uma queda da curva entre 600 e 700 °C.

As NFC carbonatadas de EUC e PIN apresentaram um comportamento semelhante entre elas, sendo que as NFC de EUC e PIN carbonatado 5% tiveram uma maior perda de massa em comparação com as NFC de EUC e PIN carbonatado 10% ao atingirem a temperatura de 750 °C. Como se pode verificar, a carbonatação acelerada propiciou uma maior estabilidade térmica as NFC. O pré-tratamento com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ também propiciou as NFC uma maior estabilidade térmica, pois através da análise de FTIR verificou-se que essas

NFC sofreram carbonatação. Uma maior estabilidade térmica favorece a aplicação das NFC nas indústrias de biocompósitos e eletrônicos onde a temperatura de processamento é acima de 200 °C (CHEN *et al.*, 2011; CHOI, KIM e HÁ, 2008).

Na Tabela 2 se encontram os valores de teor de carbonato de cálcio nas suspensões de NFC de EUC e PIN pré-tratado e carbonatado. Verificou-se que a concentração de Ca(OH)_2 não influenciou o teor de carbonato de cálcio, sendo que os valores encontrados se encontram próximos. Pode-se verificar um aumento do teor de carbonato de cálcio com a carbonatação acelerada, pois foram encontrados menores teores de carbonato de cálcio para as NFC pré-tratadas.

Tabela 2 - Teor de carbonato de cálcio em suspensões de NFC obtidas a partir de polpas celulósicas de *Eucalyptus* (EUC) e *Pinus* (PIN) pré-tratadas com Ca(OH)_2 a 5% e 10% com e sem carbonatação acelerada.

Tratamentos	Teor de carbonato de cálcio (%)
EUC pré-tratado 5%	6
EUC pré-tratado 10%	7
EUC carbonatado 5%	14
EUC carbonatado 10%	12
PIN pré-tratado 5%	3
PIN pré-tratado 10%	5
PIN carbonatado 5%	13
PIN carbonatado 10%	12

Fonte: Do autor (2022).

3.4. Turbidez

Na Figura 6 encontram-se os valores de turbidez das suspensões de NFC produzidas. Desmaisons *et al.* (2017) citam a turbidez como um parâmetro para determinação do índice de qualidade de NFC. Comparando-se com o controle, a adição de Ca(OH)_2 e a carbonatação acelerada, independentemente da concentração utilizada e do tipo de polpa, resultaram em maiores valores de turbidez. Levando-se em consideração apenas as nanofibrilas produzidas utilizando-se polpas pré-tratadas com Ca(OH)_2 e carbonatadas, os maiores valores de turbidez foram encontrados para as amostras carbonatadas.

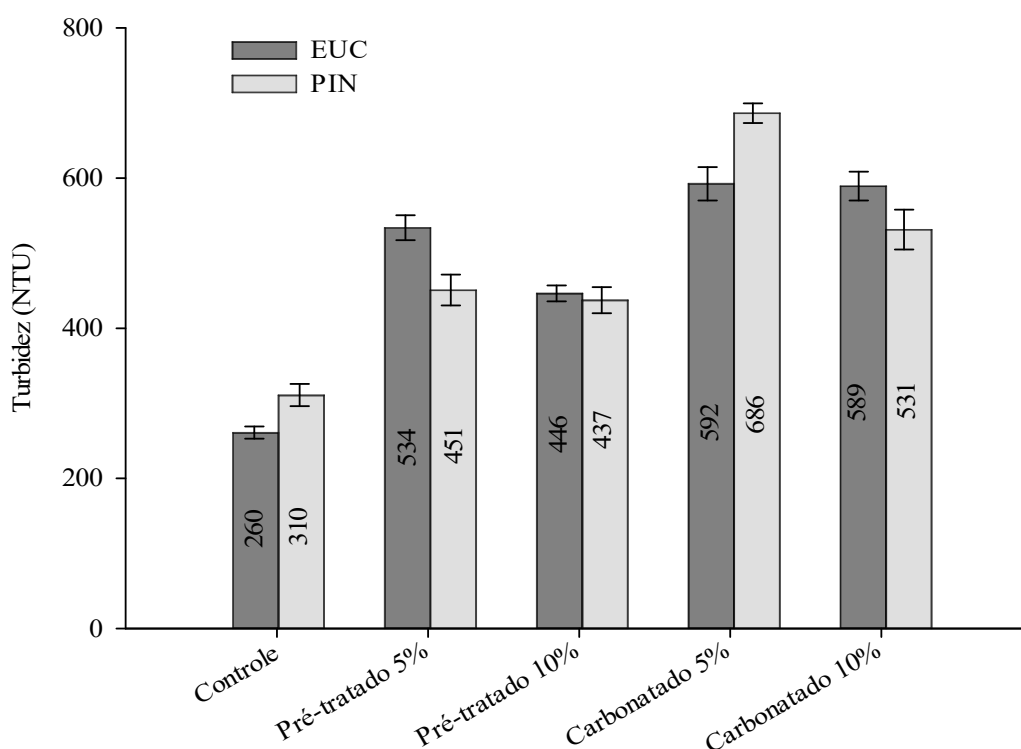


Figura 6 - Valores de turbidez de NFC obtidas a partir de polpas celulósicas de *Eucalyptus* (EUC) e *Pinus* (PIN) sem pré-tratamento e pré-tratadas com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 5% e 10% com e sem carbonatação acelerada.

Fonte: Do autor (2022).

A dissolução dos sais de carbonatos nas suspensões de NFC pode ser um dos fatores que contribuíram para alta turbidez encontrada para as NFC pré-tratadas com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e carbonatadas. De forma geral, a análise da turbidez é importante para a avaliação do grau de fibrilação. Quanto mais turvo o sobrenadante, mais nanofibrilas estão dispersas, pois por serem mais leves as nanofibrilas ficam em suspensão e o material que não está em nanoescala é decantado (MCKEE *et al.*, 2014; DESMAISONS *et al.*, 2017). No entanto, no presente trabalho menores valores de turbidez não indicam necessariamente ineficiência na fibrilação, pois existem partículas em suspensão.

3.5. Estabilidade das suspensões

Na Figura 7 encontram-se os valores de estabilidade das suspensões de NFC após 8h. Devido à correlação entre tamanho de partícula, presença de agregados e estabilidade, à análise de sedimentação tem sido amplamente utilizada para avaliar a qualidade das NFC (GUIMARÃES JÚNIOR *et al.*, 2015). Verificou-se uma estabilidade maior após 8 horas para as NFC EUC controle, PIN controle, PIN pré-tratado 5% e PIN pré-tratado 10%. A baixa

sedimentação das suspensões de NFC verificada nestes tratamentos citados anteriormente indica que as NFC estão dispersas no sobrenadante, e que houve um maior grau de fibrilação das mesmas (GUIMARÃES JÚNIOR *et al.*, 2015).

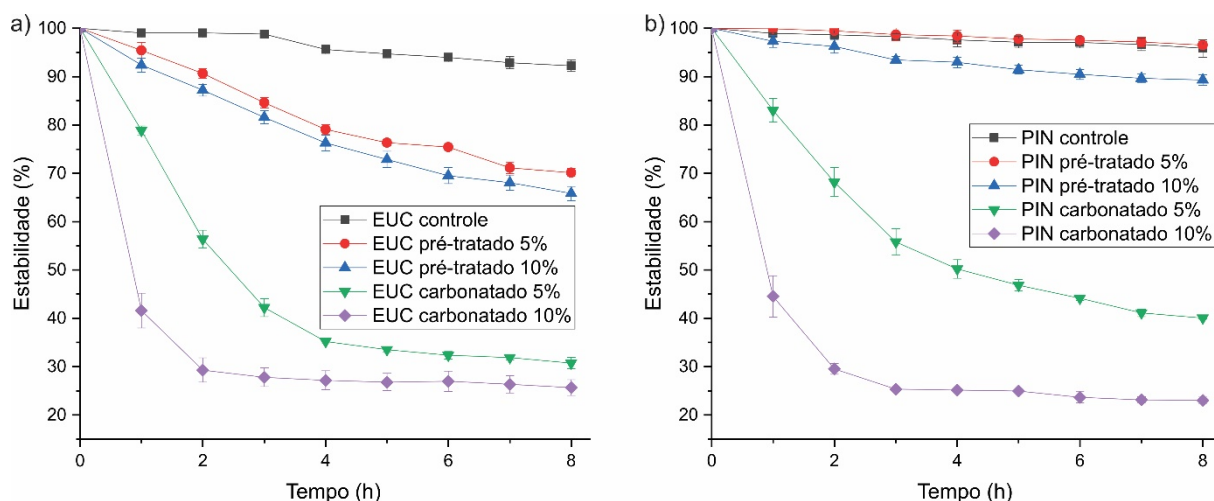


Figura 7 - Estabilidade das suspensões de NFC obtidas a partir de polpas celulósicas de *Eucalyptus* (EUC) e *Pinus* (PIN) sem pré-tratamento e pré-tratadas com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 5% e 10% com e sem carbonatação acelerada após 8 horas em repouso. a) Estabilidade das suspensões de NFC de EUC, b) Estabilidade das suspensões de NFC de PIN.

Fonte: Do autor (2022).

As NFC EUC pré-tratado 5 e 10% sedimentaram-se gradualmente durante às 8 horas, apresentando uma sedimentação após as 8 horas em torno de 70 e 65%, respectivamente. Já as NFC carbonatadas, tanto para EUC como para PIN, foram as que tiveram um maior grau de sedimentação. Uma alta taxa de sedimentação indica que as dimensões da maior parte das NFC na solução foram formadas por agregados (GUIMARÃES JÚNIOR *et al.*, 2015). Essa alta taxa de sedimentação pode ser explicada pela presença de CaCO_3 , que aumentou a concentração das suspensões de NFC pré-tratadas e carbonatadas, aumentando a interação e fazendo com que as NFC se agreguem ou formem uma estrutura semelhante a uma rede (HUBBE *et al.*, 2017) causada por interações hidrofílicas e hidrofóbicas (SILVEIRA *et al.*, 2016).

4. CONCLUSÕES

Polpas comerciais não branqueadas de EUC e PIN foram submetidas ao tratamento alcalino e carbonatação acelerada antes de serem submetidas à fibrilação mecânica. A

carbonatação acelerada foi eficaz na produção de NFC com um menor consumo energético, proporcionando uma redução de 35% no consumo de energia durante a fibrilação mecânica das polpas celulósicas de EUC e PIN. A metodologia de carbonatação acelerada proposta neste estudo foi eficaz na formação de CaCO_3 nas suspensões de NFC, como pôde se verificar através das análises de FTIR e microscopia de luz. A presença de CaCO_3 nas suspensões de NFC proporcionou uma maior estabilidade térmica, uma maior turbidez e uma maior sedimentação das NFC.

Agradecimentos: Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais da Universidade Federal de Lavras (UFLA), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG).

REFERÊNCIAS

ABE, Kentaro. Nanofibrillation of dried pulp in NaOH solutions using bead milling. **Cellulose**, n. 23, p. 1257–1261. 2016.

AHANKARI, Sandeep S. *et al.* Nanocellulose in food packaging: A review. **Carbohydrate Polymers**, v.255, 117479, 2021.

ARANTES, Ana Carolina Cunha *et al.* Bio-based thin films of cellulose nanofibrils and magnetite for potential application in green electronics. **Carbohydrate Polymers**, v. 207, p.100-107, 2019.

ARIFFIN, Mohd Nor Faiz Norrahim *et al.* Superheated steam pretreatment of cellulose affects its electrospinnability for microfibrillated cellulose production. **Cellulose**, v.25, p.3853-3859, 2018.

ASSIS, Camilla Abbati *et al.* Cellulose micro-and nanofibrils (CMNF) manufacturing-Financial and risk assessment. **Biofuels Bioproducts and Biorefining**, v. 12, n. 2, p. 251-264. 2018.

BANVILLET, Gabriel *et al.* Alkaline treatment combined with enzymatic hydrolysis for efficient cellulose nanofibrils production. **Carbohydrate Polymers**, v. 255. 2021.

BARAKAT, Abdellatif *et al.* Anaerobic biodegradation of cellulose-xylan-lignin nanocomposites as model assemblies of lignocellulosic biomass. **Waste Biomass Valori.**, v. 5, ed. 2, p. 293-304. 2014.

BHARIMALLA, Ashok Kumar *et al.* Nanocellulose-Polymer composites for applications in food packaging: current status, future prospects and challenges. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v.56, 805-823, 2017.

BENÍTEZ, Alejandro J.; WALTHER, Andreas. Cellulose nanofibril nanopapers and bioinspired nanocomposites: a review to understand the mechanical property space. **Journal of Materials Chemistry**, v. 5, n. 31, p. 16003-16024, 2017.

CHEN, Hang *et al.* Effect of solvent fractionation pretreatment on energy consumption of cellulose nanofabrication from switchgrass. **Journal of Materials Science**, v. 54, p. 8010-8022. 2019.

CHEN, Wenshuai *et al.* Individualization of cellulose nanofibres from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, n. 83, p. 1804-1811. 2011.

CHIRAYIL, Cintil Jose *et al.* Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from *Helicteres isora* plant. **Industrial Crops and Products**, v. 59, p. 27-34. 2014.

CHOI, Kyoung-Hwa.; KIM, Ah Ram; CHO, Byoung-Uk. Effects of alkali swelling and beating treatments on properties of kraft pulp fibers. **BioResources**, v. 11, p. 3769–3782. 2016.

CHOI, Myeon-Cheon; KIM, Youngkyoo; HÁ, Chang-Sik. Polymers for flexible displays: From material selection to device applications. **Progress in Polymer Science**, n. 33, p. 581-630. 2008.

CHOI, Sun-Gyu *et al.* Methods for calcium carbonate content measurement of biocemented soils. **J. Mater. Civ. Eng.**, v. 29, n. 11. 2017.

DESMAISONS, Johanna *et al.* A new quality index for benchmarking of different cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, p. 318-329, 2017.

DIAS, Matheus Cordazzo *et al.* Influence of hemicellulose content of Eucalyptus and Pinus fibers on the grinding process for obtaining cellulose micro/nanofibrils. **Holzforschung**, v. 73, ed. 11, p. 1035-1046. 2019.

GUAN, Qing-Fang *et al.* An all-natural bioinspired structural material for plastic replacement. **Nature Communications**, v.11, 5401, 2020.

GUIMARÃES JÚNIOR, Mário *et al.* Preparation of cellulose nanofibrils from bamboo pulp by mechanical defibrillation for their applications in biodegradable composites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, p. 1-18, 2015.

HUBBE, Martin *et al.* Rheology of nanocellulose-rich aqueous suspension: A review. **BioResources**, n. 12, p. 9556–9661. 2017.

INAMOCHI, Toru *et al.* Effect of coexisting salt on TEMPO-mediated oxidation of wood cellulose for preparation of nanocellulose. **Cellulose**, v. 24, n. 9, p. 4097-4101. 2017.

IWAMOTO, Shinichiro; ABE, Kentaro; YANO, Hiroyuki. The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 1022–1026. 2008.

KALDÉUS, Tahani *et al.* One-pot preparation of bi-funcional cellulose nanofibrilas. **Cellulose**, v. 25, n. 12, p. 7031-7042. 2018.

KARIM, Zoheb *et al.* Necessity of enzymatic hydrolysis for production and functionalization of nanocelluloses. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 37, n. 3, p.355-370, 2017.

KHANJANI, Pegah *et al.* Time-triggered calcium ion bridging in preparation of films of oxidized microfibrillated cellulose and pulp. **Carbohydrate Polymers**, v. 218, p. 63-67. 2019.

KUPNIK, Kaja *et al.* Nanocellulose in drug delivery and antimicrobially active materials. **Polymers**, v.12, 2825, 2020.

MALUCELLI, Lucca *et al.* Influence of cellulose chemical pretreatment on energy consumption and viscosity of produced cellulose nanofibers (CNF) and mechanical properties of nanopapers. **Cellulose**, v.26, p.1667-1681, 2019.

MCKEE, Jason *et al.* Thermoresponsive nanocellulose hydrogels with tunable mechanical properties. **ACS Macro Letters**, v. 3, n. 3, p. 266-270, 2014.

MÜLLER, Lucca A.E. *et al.* Mechanical Properties Tailoring of 3D Printed Photoresponsive Nanocellulose Composites. **Advanced Functional Materials**, v.30, 2002914, 2020.

NECHYPORCHUK, Oleksandr; BELGACEM, Mohamed Naceur; BRAS, Julien. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 2-25, 2016.

POPESCU, Maria-Cristina *et al.* Structural modifications of *Tilia cordata* wood during heat treatment investigated by FT-IR and 2D IR correlation spectroscopy. **Journal of Molecular Structure**, v. 1033, p. 176-186. 2013.

PROTASIO, Thiago de Paula *et al.* Thermal stability of particleboards of sugar cane bagasse and Pinus spp. wood. **Scientia Forestalis**, n. 43, p. 683–691. 2015.

RAABE, Joabel *et al.* Biocomposite of cassava starch reinforced with cellulose pulp fibers modified with deposition of silica (SiO₂) nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, p. 493-439, 2015.

REIG, Bosch F.; ADELANTADO, Gimeno J.V.; MORENO, Moya C.M.M. FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and sílica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples. **Talanta**, v. 58, p. 811-821. 2002.

ROL, Fleur *et al.* Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrilas. **Progress in Polymer Science**. 2018.

ROL, Fleur *et al.* Cellulose phosphorylation comparison and analysis of phosphate position on cellulose fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 229. 2020.

RUEDEN, Curtis T. *et al.* ImageJ2: ImageJ for the next generation of scientific image data. **BMC Bioinformatics**, v. 18, p. 529, 2017.

SANTOS, Victor Hugo Jacks Mendes *et al.* Application of Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR) coupled with multivariate regression for calcium carbonate (CaCO₃) quantification in cement. **Construction and Building Materials**, v. 313. 2021.

SAREMI, Raha *et al.* Adhesion and Stability of Nanocellulose Coatings on Flat Polymer Films and Textiles. **Molecules**, v.25, 3238, 2020.

SILVA, Luiz Eduardo *et al.* Redispersion and structural change evaluation of dried microfibrillated cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 252, 117165, 2021.

SILVEIRA, Rodrigo L. *et al.* Cellulose aggregation under hydrothermal pretreatment conditions. **Biomacromolecules**, n. 17, p. 2582–2590. 2016.

TONOLI, Gustavo Henrique Denzin *et al.* Eucalyptus pulp fibres as alternative reinforcement to engineered cement-based composites. **Industrial Crops and Products**, v. 31, p. 225–232. 2010.

TONOLI, Gustavo Henrique Denzin *et al.* Properties of cellulose micro/nanofibers obtained from eucalyptus pulp fiber treated with anaerobic digestate and high shear mixing. **Cellulose**, v. 23, p. 1239-1256. 2016.

TONOLI, Gustavo Henrique Denzin. Redispersion and structural change evaluation of dried microfibrillated cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 252, p. 117-165, 2021.

TORRE, Mercedes; RODRIGUEZ, Adela R.; SAURA-CALIXTO, Fulgencio. Study of the interactions of calcium ions with lignina, celulose, and pectin. **J. Agric. Food Chem.**, v. 40, ed. 10, p. 1762-1766. 1992.

XU, Kaimeng *et al.* Effects of hydrothermal pretreatment on nano-mechanical property of switchgrass cell wall and on energy consumption of isolated lignin-coated cellulose nanofibrils by mechanical grinding. **Industrial Crops and Products**, vol. 149. 2020.

YANG, Haiping *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, London, v. 86, n. 12-13, p. 1781–1788, 2007

ARTIGO 2 - NANOFIBRILAS DE CELULOSE SUBMETIDAS AO PRÉ-TRATAMENTO COM HIDRÓXIDO DE CÁLCIO E À CARBONATAÇÃO ACELERADA COMO AGENTES DO REVESTIMENTO DE PAPÉIS SACK KRAFT

Artigo rigidido conforme a norma para publicação periódica científica NBR 6022 (ABNT, 2018).

RESUMO

No presente estudo, realizou-se o pré-tratamento com hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e a carbonatação acelerada, com a finalidade de modificar a superfície das nanofibrilas de celulose (NFC) de *Eucalyptus* (EUC) e *Pinus* (PIN) e aumentar a sua hidrofobicidade. As NFC produzidas foram utilizadas como revestimento de papéis sack Kraft utilizando máquina de revestimento SVA-IR-B Mathis. Foram analisadas a espessura, a capacidade de absorção de água, a permeabilidade ao vapor de água (PVA), a barreira ao óleo, às propriedades mecânicas e a dureza ao lápis dos papéis revestidos com as NFC. A superfície de revestimento dos papéis também foi estudada através de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram realizadas as medições do ângulo de contato e da molhabilidade da superfície dos papéis revestidos com NFC. Os papéis revestidos com NFC sem tratamento, pré-tratadas com Ca(OH)_2 e carbonatadas apresentaram homogeneidade no ganho de espessura. Observou-se diminuição da absorção de água nos papéis revestidos com NFC. Para os papéis revestidos com NFC de EUC e PIN pré-tratadas com Ca(OH)_2 e carbonatadas não foi verificada redução da PVA. Encontrou-se propriedade de barreira ao óleo para a solução kit 11 para os papéis revestidos com NFC de EUC e PIN sem tratamento, pré-tratado com Ca(OH)_2 e carbonatado. Os revestimentos com NFC proporcionaram aos papéis maior resistência à deformação ao lápis com diferentes classificações na escala H, que é a de maior dureza na norma ASTM D 3363-20. O MEV revelou estruturas em formas de agregados na superfície dos papéis revestidos com NFC pré-tratadas com Ca(OH)_2 e carbonatadas, que está relacionado com a presença de CaCO_3 nas suspensões das NFC citadas. O revestimento com NFC de EUC e PIN sem tratamento, pré-tratado com Ca(OH)_2 e carbonatado deixou a superfície dos papéis mais hidrofílica. Não foi verificada melhora nas propriedades mecânicas dos papéis revestidos com NFC pré-tratadas com Ca(OH)_2 e submetidas à carbonatação acelerada.

Palavras-chave: Papéis revestidos; hidrofobicidade; absorção de água; barreira ao óleo.

ABSTRACT

The objective of this study was to promote the coating of sack Kraft paper with cellulose nanofibrils (CNF) produced from cellulosic pulps subjected to accelerated carbonation, in addition to evaluating the physical and mechanical proprieties of the coated papers. Pulps of eucalyptus (EUC) and pine (PIN) were subjected to pré-treatment with calcium hydroxide (Ca(OH)_2) and accelerated carbonation, in attempt to reduce their hydrophilicity. The CNF were produced by mechanical fibrillation and applied as a coating to sack Kraft papers using coating machine SVA-IR-B Mathis. Thicknesses water absorption, water vapor permeability (WVP), grease resistance, mechanical properties and surface hardness of the coated papers

were measured. The surface of the coated papers was also studied through scanning electron microscopy (SEM). Additionally, measurements on the contact angle and surface wettability of coated papers were performed. Papers coated with CNF produced with fibers without previous treatment (untreated), pré-treated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and carbonated showed homogeneity in thickness increase. Water absorption of the coated papers with CNF was reduced. Papers coated with carbonated CNF did not show reduction in WVP. For all coatings, a score 11 was observed for grease resistance. Coatings provided to papers, greater surface hardness to pencil, with different classifications in H scale, in greater hardness according to ASTM D 3363-20. SEM micrographs revealed structures in form of aggregates on the surface of papers coated with carbonated CNF, which is related to the presence of CaCO_3 in the suspensions. The coating with CNF from untreated EUC and PIN pulps, as well as from pre-treated and carbonated pulps, made the paper surface more hydrophilic. Mechanical properties of the papers coated with pré-treated CNF, and subjected to accelerated carbonation did not show significant improvements.

Keywords: Coated papers; hydrophobicity; water absorptions; grease resistance.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, houve um aumento na demanda por materiais de embalagem que sejam biodegradáveis e renováveis. No entanto, há um grande desafio em se desenvolver embalagens biodegradáveis que possuam características para proteção do seu conteúdo com resistência mecânica, barreira ao oxigênio, à umidade, luz e outros fatores que possam afetar as propriedades físico-químicas do produto (ANUKIRUTHIKA *et al.*, 2020). Dentre os principais biopolímeros utilizados para obtenção de embalagens alternativas, pode-se destacar o amido, quitosana, hemiceluloses e celulose (BASUMATARY *et al.*, 2020; NECHITA *et al.*; 2020).

Atualmente se tem visto um crescente interesse da aplicação da nanotecnologia na área de embalagens (HUANG, LI e ZHOU, 2015). Os nanomateriais proporcionam melhoria da impermeabilidade à umidade e a gases, e tem boas propriedades antibacterianas também (AHANKARI *et al.*, 2021). Nanofibrilas de celulose (NFC) são unidades fibrilares resultantes da desconstrução da parede celular e isolamento das combinações lineares de cadeias de celulose com dimensões nanométricas 1–100 nm (KARIM *et al.*, 2017; ARIFFIN *et al.*, 2018). Além disso, por ser um recurso renovável e não tóxico, as NFC podem melhorar de forma sustentável as propriedades mecânicas e de barreira ao oxigênio e ao vapor de água quando usados como revestimento, devido à superfície específica e cristalinidade elevada e possibilidade de modificação química da superfície (AZEREDO *et al.*, 2017).

As propriedades de barreira dos filmes de nanofibrilas de celulose são boas para gases, mas são muito pobres para vapor de água quando usado em sua forma não modificada. Uma grande preocupação com as nanofibrilas de celulose é sua hidrofobicidade devido a sua

estrutura amorfa e a presença de grupos hidroxila na sua superfície (TYAGI *et al.*, 2019). Esforços consistentes estão sendo feitos para melhorar as propriedades de barreira de vapor de água (AHANKARI *et al.*, 2021).

Em alguns casos essas características podem ser melhoradas, devido a possibilidade de modificação química da superfície das NFC (SPIESER *et al.*, 2020), isso porque a modificação de superfície pode reduzir o número de ligações de hidrogênio das NFC, aumentando a hidrofobicidade das mesmas (CHEN *et al.* 2018; MOKHENA e JOHN, 2020). No presente estudo, realizou-se o pré-tratamento de polpas celulósicas com hidróxido de cálcio e a carbonatação acelerada, com o objetivo de modificar a superfície das NFC provenientes das polpas celulósicas citadas anteriormente, e utilizar as NFC produzidas no revestimento de papéis, de forma a aumentar a hidrofobicidade dos papéis revestidos. Foram estudadas as propriedades mecânicas, de barreira à água, dureza ao lápis e de barreira ao óleo dos papéis revestidos com NFC.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas neste trabalho polpas Kraft comerciais não branqueadas secas de *Eucalyptus* sp. (EUC) e *Pinus* sp. (PIN) para produção de NFC. As polpas foram submetidas ao pré-tratamento com hidróxido de cálcio nas concentrações de 5% (pré-tratado 5%) e 10% (pré-tratado 10%) em relação à quantidade total de água da solução, conforme a metodologia sugerida por Dias *et al.* (2019) para o pré-tratamento de polpas celulósicas com NaOH. Também foi feita a carbonatação acelerada de polpas pré-tratadas com hidróxido de cálcio em solução aquosa nas concentrações de 5 (carbonatado 5%) e 10% (carbonatado 10%), utilizando-se uma autoclave vertical conectada a um cilindro de CO₂, onde foi feita a injeção de CO₂ de forma constante até a pressão da autoclave atingir 1,5 Kgf/cm² ficando nesta condição por 72 horas. Utilizou-se como controle polpas que não foram submetidas ao pré-tratamento e a carbonatação acelerada.

As fibras pré-tratadas com hidróxido de cálcio, submetidas à carbonatação acelerada e o controle foram mantidas em suspensão durante 6 dias em água deionizada, na proporção de 2,5% em massa para as fibras de EUC e para 1,5% em massa para as fibras de PIN, para causar o intumescimento delas. Em seguida, as fibras foram fibriladas mecanicamente utilizando o grinder fibrilador Supermasscolloider (Masuko Sangyo MKCA6-2) do Laboratório de Nanotecnologia Florestal da Universidade Federal de Lavras, equipado com

dois discos de pedra (MKCA6-80) a 1500 rpm, com 10 passagens pelo equipamento. A Figura 1 ilustra a metodologia seguida no presente trabalho para produção de NFC.

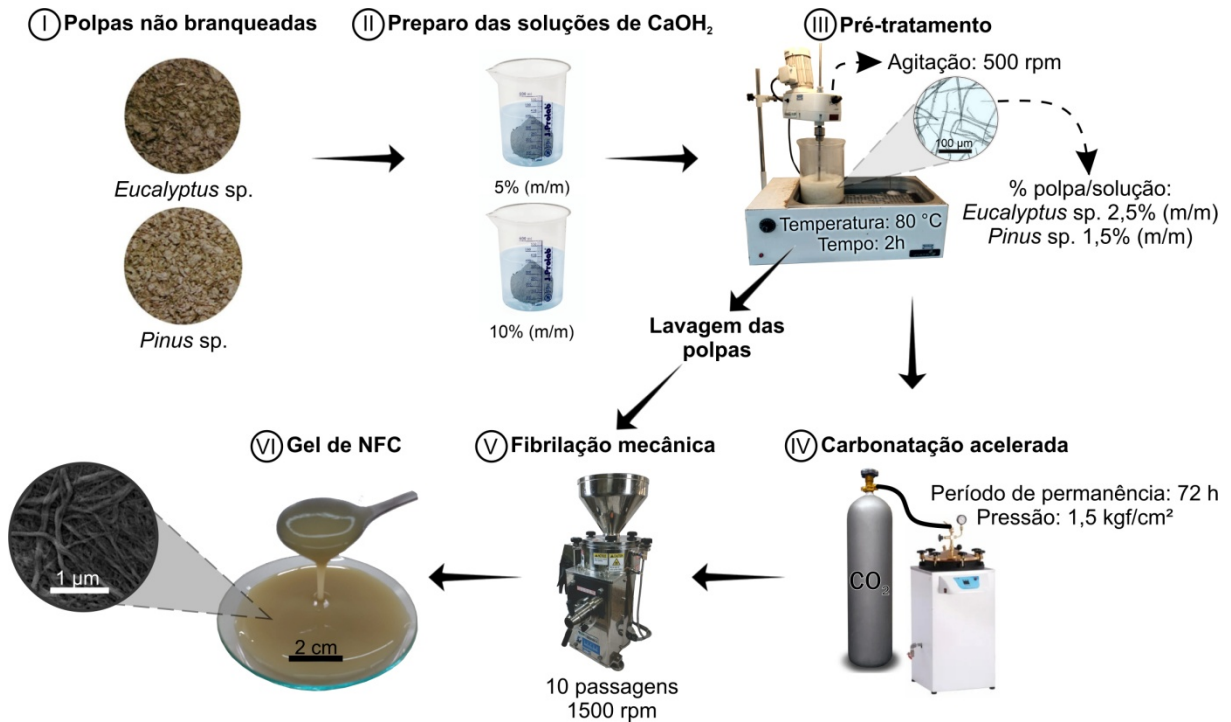


Figura 1 - Fluxograma representando os processos de pré-tratamento, carbonatação acelerada e fibrilação mecânica das polpas celulósicas até a obtenção de NFC.

Fonte: Do autor (2022).

2.1. Caracterização térmica das nanofibrilas de celulose

A análise térmica das NFC estudadas foi realizada utilizando-se um analisador térmico TGA Q500 TA Instruments (Delaware, EUA). Foram adicionados 10 mg de NFC tratadas, não tratadas e carbonatadas no cadinho do equipamento aquecidas de 25 até 900 °C. A condição de análise estabelecida foi em atmosfera de ar sintético (80% N₂ e 20% O₂) fluindo a 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min (RAABE *et al.*, 2015).

Através da TGA foi calculada a quantidade de carbonato de cálcio nas NFC pré-tratadas e carbonatadas conforme a metodologia proposta por Choi *et al.* (2017). O carbonato de cálcio é decomposto dentro da faixa de temperatura de 500-800 °C, dessa forma utilizou-se a Equação 1 para quantificação do carbonato de cálcio:

$$CC (\%) = \frac{(B - C)}{A \times 2,274} \times 100 \quad (1)$$

Sendo, CC o teor de carbonato de cálcio (%); A a massa inicial da amostra (mg); B a massa da amostra decomposta em 500 °C (mg) e C a massa da amostra decomposta em 800 °C (mg). O fator de conversão 2,274 é a razão entre o peso atômico do carbonato de cálcio e o dióxido de carbono.

2.2. Revestimento de papel sack Kraft

As NFC produzidas foram utilizadas no revestimento de papéis sack Kraft comercial com gramatura média de 120 g/m² e dimensões de 210 × 300 mm. Para aplicar a suspensão de NFC na superfície do papel, foi utilizada uma máquina de revestimento em barra. A velocidade de aplicação para o presente trabalho foi padronizada em 8 m/min.

Foram adicionadas duas camadas sucessivas de NFC, as quais somadas apresentaram gramatura de 10 g/m². Entre a aplicação de uma camada e outra, o papel foi submetido à secagem em estufa com temperatura de 100 °C ± 2 °C durante 10 min. Após o revestimento foi determinada a espessura dos papéis, utilizando-se micrômetro digital, sendo realizadas 3 medições por papel.

2.3. Caracterização dos papéis revestidos

2.3.1. Capacidade de absorção de água (Cobb Test)

O teste de absorção de água (cobb test) foi realizado conforme a norma ASTM D3285-93 (ASTM, 2005). Para isso, foram recortadas amostras de papel com dimensões de 125 × 125 mm. Essas amostras foram pesadas em balança analítica com precisão de 0,01g.

Os papéis foram fixados em equipamento Cobb Tester TKB Instruments (São Paulo, Brasil) e foi adicionado 100 mL de água destilada em contato com a superfície delimitada pelo anel do equipamento durante 2 min. Após esse período, as amostras foram retiradas eliminando-se o excesso de água da superfície do papel, colocando-o entre duas folhas de papel mata-borrão pressionando-o com rolo cilíndrico. Depois deste procedimento, os papéis foram pesados e calculada a absorção de água (Abs) pela Equação 2.

$$\text{Abs (\%)} = (M_f - M_i) \times 100 \quad (2)$$

Sendo, M_i a massa inicial do papel (g) e M_f a massa final do papel após o contato com água (g).

2.3.2. Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos papéis foi determinada baseando-se no método dessecante E96-16 da American Society for Testing and Materials (ASTM, 2016). Amostras dos papéis com espessuras próximas e conhecidas foram colocadas em células de permeação contendo sílica no seu interior e condicionadas em dessecadores com água destilada a 25°C. A cada dia os filmes foram pesados em balança analítica, por um período de 8 dias, sendo avaliados 4 amostras por papel. A taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e a PVA foram calculadas com utilização das equações 3 e 4.

$$TPVA = w/t.a \quad (3)$$

Em que:

w (g) = massa da célula de medida;

t (dias) = tempo;

a (m²) = área exposta do papel.

$$PVA = (TPVA \times e \times 100)/p(URf - URd) \quad (4)$$

Em que:

PVA (g.mm/dia.m².kPa) = permeabilidade ao vapor de água;

TPVA (g/m².dia) = taxa de permeabilidade ao vapor de água;

e (mm) = espessura do papel na célula de medida;

p (kPa) = pressão de vapor da água (3,16746 kPa ~ 24,076 x 105 mmHg);

URf – URd (%) = é a diferença entre a umidade fora e dentro do recipiente a 25 °C.

2.3.3. Teste de resistência ao óleo (Kit óleo)

O teste do kit de óleo (TAPPI 559 pm-96) é o método de teste padrão internacional usado atualmente na indústria de papel e cartão à prova de graxa. Ele mede as propriedades de resistência ao óleo do papel com 12 soluções diferentes, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Mistura de reagentes para preparação de soluções kits.

Kit N°	Óleo de mamona (g)	Tolueno (mL)	n-heptano (mL)
1	969	0	0
2	872,1	50	50
3	775,2	100	100
4	678,3	150	150
5	581,4	200	200
6	484,5	250	250
7	387,6	300	300
8	290,7	350	350
9	193,8	400	400
10	96,9	450	450
11	0	500	500
12	0	450	550

Fonte: TAPPI 559 pm-96 (1996).

Uma gota de óleo foi jogada nos papéis com o auxílio de um conta-gotas a uma altura de 2,54 cm e deixada para absorver por 15 s (BROWN, 2004). A gota no papel foi então cuidadosamente limpa com uma esponja. A avaliação foi feita na superfície sem revestimento do papel. Se a cor da superfície sem revestimento permanecer inalterada, indica que o papel atende ao padrão de resistência ao óleo. Por outro lado, uma área de contato escura indica que o óleo penetrou no papel e o papel falhou no teste. As soluções kits foram testadas até encontrar a solução que não penetrasse no papel.

2.3.4. Dureza ao lápis

Este ensaio visa verificar visualmente a dureza do revestimento e a resistência à deformação dos revestimentos aplicados ao papel, seguindo a norma ASTM D3363-20 (ASTM, 2020). O teste foi iniciado com um lápis mais macio, empurrando o suporte portap lapis em uma velocidade constante, perfazendo pelo menos uma distância de 7 mm. O teste foi realizado até se encontrar um lápis com dureza que retirasse o revestimento do papel. A Figura 2 ilustra a variação da dureza ao lápis.

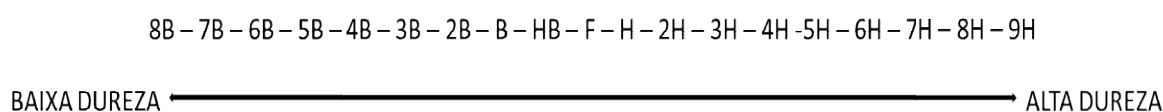


Figura 2 - Escala de dureza ao lápis conforme a norma ASTM D3363-20 (ASTM, 2020).

Fonte: Adaptado de ASTM D3363-20 (ASTM, 2020).

2.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os papéis revestidos foram submersos em nitrogênio líquido para congelamento instantâneo, depois foram fraturados e fixados em suportes de amostras (stubs) contendo fitas adesivas dupla-face de carbono. Na sequência, o material foi submetido ao recobrimento metálico em evaporador de ouro (SCD 050) e levado ao microscópio eletrônico de varredura - MEV Zeiss Leo Evo 40 XVP (Oberkochen, Alemanha) para obtenção de micrografias da superfície dos papéis revestidos e do papel sem revestimento.

2.3.6. Ângulo de contato e molhabilidade

O ângulo de contato e a molhabilidade foram avaliados conforme a norma TAPPI T458 cm-94 (TAPPI, 1994). As medições do ângulo de contato da gota séssil foram realizadas utilizando-se goniômetro Krüss DSA30 (Hamburgo, Alemanha). As amostras dos papéis, com dimensões de 10 x 50 mm, foram fixadas em lâminas de vidro e colocadas na base do sistema de aquisição de imagem do equipamento. Para avaliação, foi aplicada água destilada nos papéis revestidos para calcular a média do ângulo de contato entre a gota de água e a superfície após 5 s.

A molhabilidade dos papéis foi calculada com os valores médios dos ângulos de contato medidos entre 5 e 55 s, conforme a Equação 5.

$$W (^{\circ}/s) = \frac{(A - a)}{55} \times 100 \quad (5)$$

Sendo que A é a média do ângulo de contato após 5 s ($^{\circ}$) e a é média do ângulo de contato após 55 s ($^{\circ}$).

2.3.6. Propriedades mecânicas dos papéis

Os ensaios mecânicos foram realizados conforme a norma ASTM D882-18 (ASTM, 2018), utilizando-se texturômetro Stable MicroSystems TATX2i (Londres, Inglaterra) equipado com célula de carga com capacidade de 50 kN para determinar o módulo de Young e a resistência à tração. Foram utilizados corpos de prova com dimensões de 10 x 100 mm, ajustados para as garras pneumáticas do tipo A/TG do equipamento. Foi mantida a distância inicial de 50 mm entre as garras e a velocidade do ensaio foi de 0,8 mm/s.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização térmica da nanofibrilas de celulose

Com a caracterização termogravimétrica foi possível verificar a estabilidade térmica das NFC estudadas e quantificar o teor de carbonato de cálcio nas NFC pré-tratadas e carbonatadas (Figura 3). Observou-se que as NFC não tratadas de EUC e PIN tiveram uma perda inicial de massa, em torno de 5%, em uma temperatura aproximada de 150 °C, que corresponde à volatilização da umidade. A principal degradação térmica para as NFC de EUC e PIN não tratadas ocorre entre 250 e 350 °C que corresponde à pirólise da celulose (PROTÁSIO *et al.*, 2015). Acima de 350 °C ocorre apenas a degradação da lignina, que ocorre entre 150 e 900 °C (YANG *et al.*, 2007).

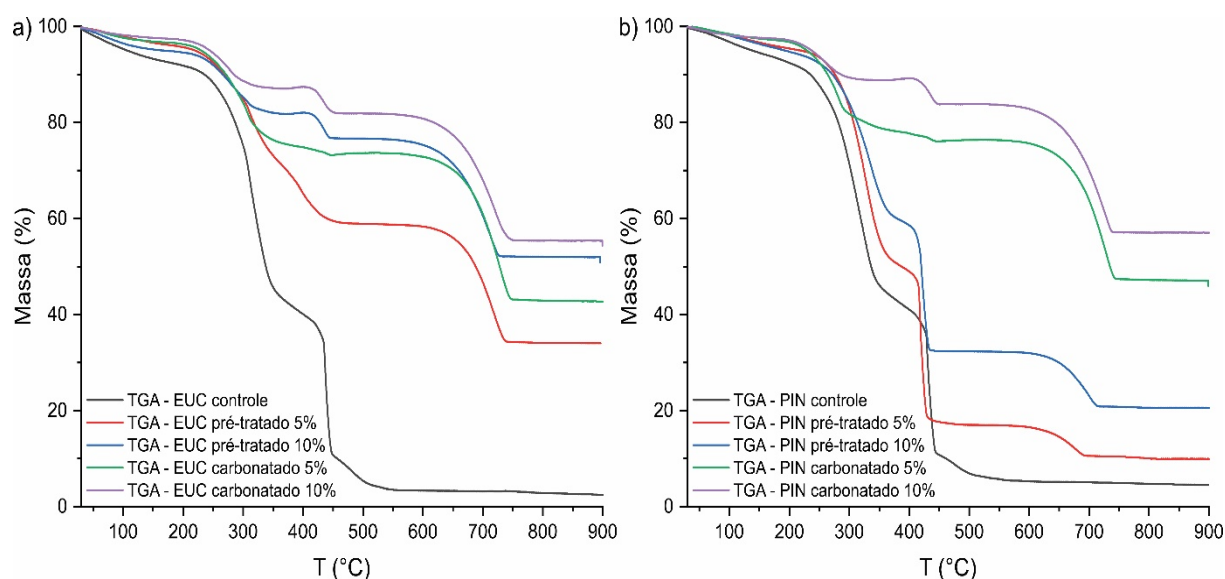


Figura 3 - Curvas de TGA de NFC obtidas a partir de polpas celulósicas de *Eucalyptus* (EUC) e *Pinus* (PIN) sem pré-tratamento e pré-tratadas com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 5% e 10% com e sem carbonatação acelerada. a) Curva de TGA das NFC de EUC, b) Curva de TGA das NFC de PIN.

Fonte: Do autor (2022).

As NFC pré-tratadas de EUC e PIN apresentaram um comportamento diferente conforme se pode observar na Figura 3. As NFC de EUC pré-tratado 5% perderam 40% de sua massa entre 300 e 500 °C, sendo que ocorre uma estabilização da curva entre 500 e 650 °C, havendo a partir daí uma nova queda da curva, com uma perda de massa acima de 60%, estabilizando-se novamente a partir de 750 °C. As NFC de EUC pré-tratado 10% apresentaram um comportamento semelhante às NFC de EUC pré-tratado 5%, porém com uma menor perda de massa, pois perderam 30% da sua massa entre 300 e 500 °C, e perderam 55% da sua massa entre 650 e 750 °C.

As NFC pré-tratadas de PIN apresentaram um comportamento semelhante aos da NFC de PIN controle, porém com uma menor perda de massa ao atingirem a temperatura de 450 °C. Enquanto o controle perdeu 90% da sua massa, as NFC de PIN pré-tratado 5 e 10% perderam 80 e 70% da sua massa, respectivamente. Nas curvas das NFC de PIN pré-tratado 5 e 10%, ainda se observa uma queda da curva entre 600 e 700 °C.

As NFC carbonatadas de EUC e PIN apresentaram um comportamento semelhante entre elas, sendo que as NFC de EUC e PIN carbonatado 5% tiveram uma maior perda de massa em comparação com as NFC de EUC e PIN carbonatado 10% ao atingirem a temperatura de 750 °C. Como se pode verificar, a carbonatação acelerada propiciou uma maior estabilidade térmica as NFC. O pré-tratamento com Ca(OH)_2 também propiciou as NFC uma maior estabilidade térmica. Uma maior estabilidade térmica favorece a aplicação das NFC nas indústrias de biocompósitos e eletrônicos onde a temperatura de processamento é acima de 200 °C (CHEN *et al.*, 2011; CHOI, KIM e HÁ, 2008).

Na Tabela 2 se encontram os valores de teor de carbonato de cálcio nas suspensões de NFC de EUC e PIN submetidas à carbonatação acelerada e também das pré-tratadas. Pode-se verificar através da Tabela 2 que as NFC pré-tratadas com Ca(OH)_2 apresentaram formação de carbonato de cálcio, sofrendo carbonatação naturalmente, devido a reação delas com CO_2 presente no ar. Verificou-se que a concentração de Ca(OH)_2 não influenciou o teor de carbonato de cálcio, sendo que os valores encontrados se encontram próximos. Pode-se verificar um aumento do teor de carbonato de cálcio com a carbonatação acelerada, pois foram encontrados menores teores de carbonato de cálcio para as NFC pré-tratadas.

Tabela 2 - Teor de carbonato de cálcio em suspensões de NFC obtidas a partir de polpas celulósicas de *Eucalytus* (EUC) e *Pinus* (PIN) pré-tratadas com Ca(OH)_2 a 5% e 10% com e sem carbonatação acelerada.

Tratamentos	Teor de carbonato de cálcio (%)
EUC pré-tratado 5%	6
EUC pré-tratado 10%	7
EUC carbonatado 5%	14
EUC carbonatado 10%	12
PIN pré-tratado 5%	3
PIN pré-tratado 10%	5
PIN carbonatado 5%	13
PIN carbonatado 10%	12

Fonte: Do autor (2022).

3.2. Caracterização dos papéis revestidos

Na Tabela 3 verifica-se um acréscimo mínimo de espessura de 0,010 mm para papéis revestidos com NFC de EUC carbonatado 5% e acréscimo máximo de 0,019 mm para papéis revestidos com NFC de EUC carbonatado 10% e PIN pré-tratado e carbonatado 10%. Os valores de espessura apresentaram um baixo desvio padrão, sendo este um aspecto positivo para aplicações industriais, pois demonstra a possibilidade do emprego dos revestimentos com elevada homogeneidade.

Tabela 3 - Espessura, absorção de água (cobb test), permeabilidade ao vapor de água (PVA), resistência ao óleo (kit óleo) e dureza ao lápis de papéis sack Kraft após o revestimento com NFC obtidas a partir de polpas celulósicas de *Eucalyptus* (EUC) e *Pinus* (PIN) sem pré-tratamento e submetidas ao pré-tratamento com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 5% e 10% com e sem carbonatação acelerada.

Tratamentos	Espessura (mm)	Absorção de água (%)	PVA (g.mm/dia.m ² .kPa)	Kit óleo	Dureza ao lápis
EUC controle	0,164 (± 0,001)	55,93 (± 2,46)	38,82 (± 4,61)	11	4H
EUC pré-tratado 5%	0,164 (± 0,002)	55,58 (± 0,93)	42,74 (± 3,70)	11	4H
EUC pré-tratado 10%	0,163 (± 0,002)	61,49 (± 6,53)	45,54 (± 3,66)	11	H
EUC carbonatado 5%	0,162 (± 0,002)	69,49 (± 11,01)	45,00 (± 4,61)	11	5H
EUC carbonatado 10%	0,171 (± 0,003)	73,72 (± 1,94)	45,12 (± 3,37)	11	2H
PIN controle	0,164 (± 0,004)	44,27 (± 4,91)	36,54 (± 1,98)	11	3H
PIN pré-tratado 5%	0,165 (± 0,005)	51,40 (± 4,06)	40,16 (± 1,18)	11	H
PIN pré-tratado 10%	0,171 (± 0,005)	60,29 (± 1,53)	41,06 (± 4,15)	11	2H
PIN carbonatado 5%	0,167 (± 0,004)	52,90 (± 2,48)	48,03 (± 6,21)	11	H
PIN carbonatado 10%	0,171 (± 0,004)	47,26 (± 0,84)	44,90 (± 3,66)	11	2H
Sem revestimento	0,152 (± 0,003)	64,92 (± 5,98)	39,96 (± 4,69)	0	---

*Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão.

Fonte: Do autor (2022).

É possível observar que o revestimento com as NFC de PIN, em todos os casos, causou redução da absorção de água (cobb test) nos papéis em comparação com os papéis sem revestimento e revestidos com NFC de EUC (Tabela 3). Para os papéis que foram revestidos com NFC de EUC carbonatado 5 e 10%, foi verificado aumento substancial da absorção de água (cobb test). Nesse sentido, Yenidogan (2020) explica que a capacidade de absorção de água (cobb test) de papéis depende das propriedades e estruturas dos materiais utilizados como revestimento. A diminuição dos valores de absorção de água (cobb test) encontrados neste trabalho se deve ao fato de que a adição de NFC reduziu significativamente os espaços vazios do papel, diminuindo a penetração de água no papel revestido (WANG, CHEN e ZHANG, 2017).

A PVA foi menor para os papéis revestidos com NFC de EUC e PIN controle (Tabela 3). Para os papéis revestidos com NFC de EUC e PIN pré-tratadas e carbonatadas, não foi verificada redução da PVA, desta forma, esses tratamentos não proporcionaram melhoria desta propriedade utilizando-se duas camadas de revestimento. A PVA é a medida da facilidade com que um material pode ser penetrado pelo vapor de água (ASTM, 1995). A PVA ideal varia dependendo da natureza dos alimentos que precisam ser protegidos. O design do pacote precisa considerar o material e a espessura, bem como a temperatura e a umidade associadas ao seu uso final para atender aos requisitos de barreira à umidade para uma determinada aplicação. Para algumas aplicações uma camada de revestimento fina é o suficiente para alterar as propriedades de barreira do papel, enquanto em outras aplicações pode ser necessária uma camada de revestimento mais espessa. Nenhum material pode satisfazer todos os requisitos exigidos de uma embalagem simultaneamente, mas isso pode ser atendido de forma prática usando estruturas multicamadas contendo uma variedade de polímeros para desempenhar diferentes funções ou combinações de funções (WANG *et al.*, 2017).

Após aplicação do kit óleo, observou-se que o papel sack kraft sem revestimento não apresentou propriedades de barreira ao óleo (Tabela 3). Já para os papéis revestidos com NFC de EUC e PIN sem tratamento, pré-tratado e carbonatado, encontrou-se propriedade de barreira para a solução kit 11. Esta melhoria se explica em função do preenchimento dos poros com as NFC, que por sua vez impediram a penetração do óleo através das camadas do papel. Os resultados encontrados oferecem uma grande oportunidade para a indústria de papel e cartão, podendo, por exemplo, ser uma alternativa eficaz para a substituição dos

fluorocarbonos, que são amplamente utilizados em embalagens de alimentos antiaderentes e resistentes a manchas, mas são responsáveis por doenças renais, cancerígenas e relacionadas à tireoide (TYAGI *et al.*, 2019).

De forma geral, os revestimentos proporcionaram aos papéis maior resistência à deformação ao lápis com diferentes classificações na escala H, que é a de maior dureza na norma ASTM D 3363-20 (ASTM, 2020). Conforme se observa na Tabela 3, os papéis revestidos com NFC de EUC controle, NFC de EUC pré-tratado 5% e NFC de EUC carbonatado 10%, apresentaram a maior resistência à deformação ao lápis dentre os revestimentos avaliados. Já os revestimentos feitos utilizando-se NFC de PIN controle, NFC de PIN pré-tratado 10% e empregando-se NFC de EUC e NFC de PIN carbonatado 10%, proporcionaram dureza ao lápis ligeiramente superior, enquadrando-se na escala 3H e 2H. Enquanto que os tratamentos de NFC de EUC pré-tratado 10%, PIN pré-tratado 5% e PIN carbonatado 5% apresentaram menor dureza ao lápis (escala H). Essas diferenças de resistência à deformação ao lápis encontradas neste estudo podem estar atreladas a falhas de continuidade, rachaduras ou defeitos de superfície dos revestimentos.

3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos papéis

Na Figura 3 pode-se verificar que as NFC estudadas foram eficientes no revestimento de papéis sack kraft. Através da Figura 3A observa-se que o papel sack kraft é altamente poroso. No revestimento dos papéis sack kraft com as NFC de EUC controle observa-se estruturas em formas de placa (Figura 3B). Já no revestimento com as NFC pré-tratadas e carbonatadas observa-se estruturas que se assemelham a agregados, sendo que se verifica uma maior formação de agregados nos revestimentos com as NFC carbonatadas (Figuras 3C, D, E e F). Essas estruturas em formas de agregado estão relacionadas à presença de CaCO_3 nas suspensões de NFC pré-tratadas e carbonatadas.

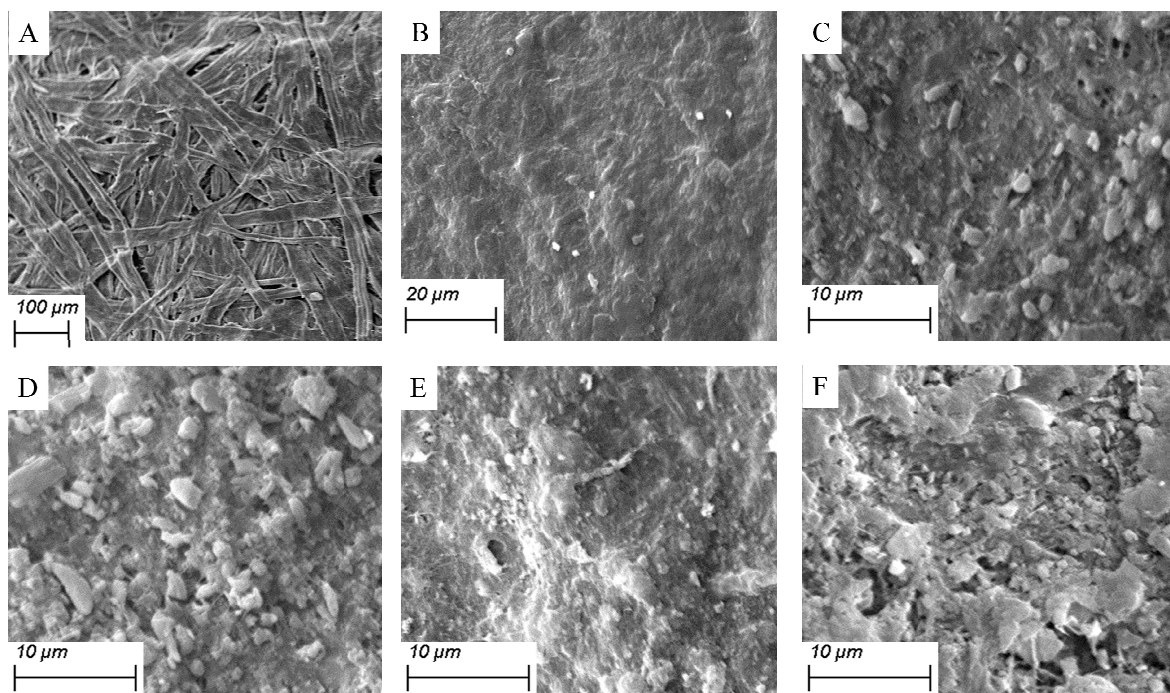


Figura 3 - Imagens de MEV de papéis sack kraft revestidos com NFC: A) Papel sem revestimento; B) EUC controle; C) EUC pré-tratado 5%; D) EUC carbonatado 10%; E) PIN pré-tratado 10%; F) PIN carbonatado 5%.

Fonte: Do autor (2022).

3.4. Ângulo de contato e molhabilidade

O ângulo de contato da água pode ser definido como o ângulo em que a interface líquida encontra o substrato sólido, quando o fluido de teste é a água. O avanço quase estático e recuado do ângulo de contato fornece informações sobre a molhabilidade e o comportamento de absorção das superfícies (HUNTAMAKI *et al.*, 2018). O maior ângulo de contato foi observado para o papel sem revestimento (Tabela 4). Isso se deve provavelmente à presença de lignina no papel sack kraft, haja vista que se trata de uma macromolécula de caráter apolar. Isso resulta em superfícies mais hidrofóbicas ($> 90^\circ$) aumentando o ângulo de contato e reduzindo consideravelmente a molhabilidade.

Tabela 4 - Ângulo de contato e molhabilidade de papéis sack kraft após o revestimento com NFC obtidas a partir de polpas celulósicas de *Eucalyptus* (EUC) e *Pinus* (PIN) sem pré-tratamento e submetidas ao pré-tratamento com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 5% e 10% com e sem carbonatação acelerada.

Tratamentos	Ângulo de contato (°)	Molhabilidade (°/s)
EUC controle	83,56 (± 1,37)	1,66 (± 1,48)
EUC pré -tratado 5%	61,90 (± 4,97)	6,55 (± 4,71)
EUC pré -tratado 10%	58,86 (± 4,85)	6,64 (± 5,84)
EUC carbonatado 5%	51,51 (± 2,07)	11,01 (± 2,17)
EUC carbonatado 10%	41,19 (± 2,83)	12,27 (± 2,70)
PIN controle	76,72 (± 4,64)	2,94 (± 4,26)
PIN pré -tratado 5%	82,21 (± 6,57)	2,11 (± 7,31)
PIN pré -tratado 10%	67,26 (± 6,12)	5,56 (± 7,14)
PIN carbonatado 5%	45,80 (± 3,26)	9,76 (± 3,72)
PIN carbonatado 10%	53,59 (± 5,54)	9,43 (± 6,09)
Sem revestimento	110,95 (± 3,04)	2,99 (± 3,78)

*Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão.

Fonte: Do autor (2022).

Dentre as condições avaliadas, os papéis revestidos com NFC de EUC e PIN controle apresentaram-se menos hidrofílicos do que os revestimentos feitos com as NFC pré-tratadas e carbonatadas. No entanto, o ângulo de contato foi menor do que o papel sem revestimento. A explicação disso está associada ao processo de desfibrilação, pois apesar de existir lignina na superfície das fibras, durante o processo de desconstrução da parede celular ocorre aumento da superfície de contato e quebra de ligações entre a celulose e a lignina, resultando na exposição de grupos hidroxílicos e elevando a afinidade com a água. Mesmo assim, para as NFC de EUC e PIN controle as médias de molhabilidade foram as menores entre os revestimentos avaliados, pois as cargas de superfície do papel revestido retardam a atenuação da tensão superficial, tornando o espalhamento da gota de água mais lento.

Os menores valores para ângulo de contato utilizando-se revestimento de NFC de EUC e PIN, foram observados para os pré-tratamentos com 5 e 10% de Ca(OH)_2 com carbonatação acelerada. Para essas mesmas condições, também foram obtidas as maiores médias para molhabilidade, ou seja, os revestimentos em questão tornaram a superfície do papel mais hidrofílica.

3.5. Propriedades mecânicas dos papéis

A Tabela 5 apresenta os resultados de resistência à tração e módulo de Young dos papéis revestidos com NFC. Verificou-se aumento da resistência à tração para os papéis

revestidos com NFC apenas para PIN controle e PIN pré-tratado 5%. Uma alta resistência à tração para embalagens é desejada, pois se mostra útil no transporte e manuseio de alimentos, resistindo ao estresse encontrado (SOBHAN *et al.*, 2019). Os menores valores de resistência à tração dos papéis revestidos com NFC em relação ao papel sem revestimento pode estar relacionado à quantidade de NFC aplicada no papel, pois uma alta adição de NFC no revestimento de papéis diminui a resistência à tração (CHEN *et al.*, 2019).

Tabela 5 - Resistência à tração e Módulo de Young de papéis sack kraft após o revestimento com NFC obtidas a partir de polpas celulósicas de *Eucalyptus* (EUC) e *Pinus* (PIN) sem pré-tratamento e submetidas ao pré-tratamento com Ca(OH)_2 a 5% e 10% com e sem carbonatação acelerada.

Tratamentos	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)
EUC controle	27,07 (\pm 1,68)	1,33 (\pm 0,45)
EUC pré-tratado 5%	26,01 (\pm 1,43)	1,24 (\pm 0,53)
EUC pré-tratado 10%	25,94 (\pm 1,66)	1,00 (\pm 1,44)
EUC carbonatado 5%	21,91 (\pm 1,07)	1,11 (\pm 0,54)
EUC carbonatado 10%	24,50 (\pm 2,11)	1,09 (\pm 0,98)
PIN controle	30,25 (\pm 5,88)	1,14 (\pm 0,65)
PIN pré-tratado 5%	30,08 (\pm 2,27)	1,49 (\pm 0,31)
PIN pré-tratado 10%	24,87 (\pm 1,31)	1,19 (\pm 1,45)
PIN carbonatado 5%	24,77 (\pm 0,85)	1,11 (\pm 0,21)
PIN carbonatado 10%	28,36 (\pm 0,85)	1,36 (\pm 0,30)
Sem revestimento	28,54 (\pm 1,18)	1,34 (\pm 0,52)

*Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão.

Fonte: Do autor (2022).

Observou-se maiores valores de Módulo de Young em relação ao papel sem revestimento apenas para PIN carbontado 10% e PIN pré-tratado 5%. O Módulo de Young fornece informações a respeito da rigidez do material, sendo que quanto maior o módulo, mais resistente à deformação é o material (CALLISTER, 1997). De um modo geral, verificou-se que a presença de CaCO_3 não conferiu uma maior rigidez aos papéis.

4. CONCLUSÕES

Neste estudo, polpas comerciais de EUC e PIN foram tratadas com hidróxido de cálcio e carbonatadas, sendo posteriormente aplicadas como revestimento para papéis sack kraft. Verificou-se melhorias nas propriedades de barreira ao óleo, absorção de água e penetração ao

lápiz para papéis revestidos com NFC pré-tratadas com hidróxido de cálcio e submetidas à carbonatação acelerada.

Agradecimentos: Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais da Universidade Federal de Lavras (UFLA), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG).

REFERÊNCIAS

AHANKARI, Sandeep S. *et al.* Nanocellulose in food packaging: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 255. 2021.

ANUKIRUTHIKA, T. *et al.* Multilayer packaging: Advances in preparation techniques and emerging food applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v.19, p.1156-1186, 2020.

ARIFFIN, Mohd Nor Faiz Norrahim *et al.* Superheated steam pretreatment of cellulose affects its electrospinnability for microfibrillated cellulose production. **Cellulose**, v.25, p.3853-3859, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard test method for water vapor transmission of material. **ASTM E96-95**, Philadelphia, PA: American. 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard Test Method for Water Absorptiveness of Nonbibulous Paper and Paperboard (Cobb Test). **ASTM D-3285-93**. West Conshohocken, PA, USA. 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. **ASTM E-96**. West Conshohocken, PA, USA. 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. **ASTM D882-18**. West Conshohocken, PA, USA. 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test. **ASTM D3363-20**. West Conshohocken, PA, USA. 2020.

AZEREDO, Henriette M.C.; ROSA, Morsyleide F.; MATTOSO, Luiz Henrique C. Nanocellulose in bio-based food packaging applications. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p.664-671, 2017.

BASUMATARY, Indra Bhusan *et al.* Biopolymer-based nanocomposite films and coatings: recent advances in shelf-life, improvement of fruits and vegetables. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, p.1-24, 2020.

BROWN, Robert W. **Development of a Novel Grease Resistant Functional Coating for Paper Based Packaging and Assessment of Application by Flexographic Press.** University of North Texas, Denton, TX. 2004.

CALLISTER, William D. **Materials Science and Engineering: an introduction.** USA: John Wiley & Sons, Inc., 1997.

CHEN, Qifeng; LIU, Yayun; CHEN, Guangxue. A comparative study on the starch-based biocomposite films reinforced by nanocellulose prepared from different non-wood fibers. **Cellulose**, v. 26, n. 4, p. 2425-2435. 2019.

CHEN, Sheng; SONG, Yijia; XU, Feng. Highly transparent and hazy cellulose nanopaper simultaneously with a Self-cleaning superhydrophobic surface. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5173–5181. 2018.

CHEN, Wenshuai *et al.* Individualization of cellulose nanofibres from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, n. 83, p. 1804-1811. 2011.

CHOI, Myeon-Cheon *et al.*; KIM, Youngkyoo; HÁ, Chang-Sik. Polymers for flexible displays: From material selection to device applications. **Progress in Polymer Science**, n. 33, p. 581-630. 2008.

CHOI, Sun-Gyu *et al.* Methods for calcium carbonate content measurement of biocemented soils. **Journal of Materials Civil Engineering**, v. 29, n. 11. 2017.

DIAS, Matheus Cordazzo *et al.* Influence of hemicellulose content of Eucalyptus and Pinus fibers on the grinding process for obtaining cellulose micro/nanofibrils. **Holzforschung**, v. 73, ed. 11, p. 1035-1046. 2019.

HUANG, Jen-Yi; LI, Xu; ZHOU, Weibiao. Safety assessment of nanocomposite for food packaging application. **Trends in Food Science and Technology**, v. 45, n. 2, p. 187–199. 2015.

HUHTAMÄKI, Tommi *et al.* Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. **Nature Protocols**, n. 13, ed. 7, p. 1521–1538. 2018.

KARIM, Zoheb *et al.* Necessity of enzymatic hydrolysis for production and functionalization of nanocelluloses. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 37, n. 3, p.355-370, 2017.

MOKHENA, Teboho C.; JOHN, Maya Jacob. Esterified cellulose nanofibres from saw dust using vegetable oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 148, p. 1109–1117. 2020.

NECHITA, Petronela; ROMAN, Mirela. Review on polysaccharides used in coatings for food packaging papers. **Coatings**, v. 10, 566, 2020.

PROTASIO, Thiago de Paula *et al.* Thermal stability of particleboards of sugar cane bagasse and Pinus spp. wood. **Scientia Forestalis**, n. 43, p. 683–691. 2015.

RAABE, Joabel *et al.* Biocomposite of cassava starch reinforced with cellulose pulp fibers modified with deposition of silica (SiO₂) nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, p. 493-439, 2015.

SOBHAN, Abdus *et al.* Characterization of nanocellulose and activated carbon nanocomposite films biosensing properties for smart packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 225, 115189. 2019.

SPIESER, Hugo *et al.* Cellulose nanofibrils and silver nanowires active coatings for the development of antibacterial packaging surfaces. **Carbohydrate Polymers**, v.240, 116305, 2020.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Surface wettability of paper (angle of contact method). T 458 cm-94**. TAPPI Press, Norcross, 1994.

TAPPI T559 pm-96. **Grease resistance test for paper and paperboard**. TAPPI Press, Atlanta. 5p. 1996.

TYAGI, Preeti *et al.* Nanocellulose-based multilayer barrier coatings for gas, oil, and grease resistance. **Carbohydrate Polymers**, v. 206, p. 281–288. 2019.

WANG, C.; CHEN, G.; ZHANG, H. Preparation of cellulose nanofibrils and its application in paper coating. **Paper Science & Technology**, n. 36, p. 11-14. 2017.

WANG, Jinwu *et al.* Moisture and oxygen barrier proprieties of cellulose nanomaterial – based films. **ACS Sustainable Chemistry e Engineering**, n. 6, p. 49-70. 2018.

YANG, Haiping *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, London, v. 86, n. 12-13, p. 1781–1788, 2007.

YENIDOGAN, Semiha. Nanocrystalline cellulose and polyvinyl alcohol coating application to cardboard packaging papers and investigation of the effects on paper properties. **Materials Science**, v. 26, n.3, p. 317-322. 2020