



MÁRIO VANOLI SCATOLINO

**PROPRIEDADES FÍSICAS DE FILMES DE
NANOCELULOSE PRODUZIDOS COM
RESÍDUOS MADEIREIROS DA AMAZÔNIA**

LAVRAS – MG

2015

MÁRIO VANOLI SCATOLINO

**PROPRIEDADES FÍSICAS DE FILMES DE NANOCELULOSE
PRODUZIDOS COM RESÍDUOS MADEIREIROS DA AMAZÔNIA**

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

Orientador

Dr. Lourival Marin Mendes

Coorientador

Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli

LAVRAS – MG

2015

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

Scatolino, Mário Vanoli.

Propriedades físicas de filmes de nanocelulose produzidos com resíduos madeireiros da Amazônia / Mário Vanoli Scatolino. –

Lavras : UFLA, 2015.

77 p. : il.

Dissertação (mestrado acadêmico)—Universidade Federal de Lavras, 2015.

Orientador(a): Lourival Mendes.

Bibliografia.

1. Nanotecnologia. 2. Celulose Microfibrilada. 3. Madeiras Amazônicas. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

MÁRIO VANOLI SCATOLINO

**PROPRIEDADES FÍSICAS DE FILMES DE NANOCELULOSE
PRODUZIDOS COM RESÍDUOS MADEIREIROS DA AMAZÔNIA**

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

APROVADO em 20 de fevereiro de 2015.

Dr. Mário Tomazello Filho ESALQ

Dra Maria Lúcia Bianchi UFLA

Dr. Lourival Marin Mendes
Orientador

Dr. Gustavo Henrique DenzinTonoli
Coorientador

LAVRAS – MG

2015

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pela confiança depositada e por terem feito de mim tudo o que sou hoje.

Aos amigos da UEPAM por todo o aprendizado, parceria e pelos momentos de descontração.

Ao Rafael e Lina por todos os ensinamentos oferecidos durante a graduação e que se mantiveram durante o mestrado.

Ao Mário Guimarães, pelo auxílio com a parte prática do trabalho e esclarecimento de dúvidas.

Ao professor Lourival por ter me aberto as portas e acreditado em meu potencial desde o início.

Ao Wilson Melão, pela ajuda técnica sempre oferecida com imensa boa vontade.

Aos amigos da turma 2008/01 de Engenharia Florestal, que se mostraram uma verdadeira família durante os anos da graduação, que considero os melhores em Lavras.

A CAPES pela concessão da bolsa.

RESUMO

A utilização de resíduos madeireiros para o desenvolvimento de filmes de nanocelulose de boa qualidade apresenta-se como uma alternativa interessante no que diz respeito às atuais questões da sustentabilidade. Cada vez mais as indústrias vêm buscando nos materiais renováveis a possibilidade de substituição de produtos derivados do petróleo. Em termos de mercado, a principal limitação desses materiais é que possuem moderada permeabilidade ao oxigênio, baixa barreira à umidade e baixa resistência mecânica. O objetivo principal deste trabalho foi produzir filmes nanocelulósicos utilizando-se madeiras de três espécies amazônicas e eucalipto. Foram avaliadas quatro espécies, sendo elas: amapá (*Brosimum parinarioides*), faveira (*Parkia gigantocarpa*), freijó (*Cordia goeldiana*) e, para fins comparativos, o eucalipto (*Eucalyptus grandis*). Também foram avaliados diferentes números de passes das fibras pelo moinho desfibrilador, sendo eles: 0, 10, 20, 30 e 40, totalizando 20 tratamentos. Em virtude da alta degradação, algumas propriedades não puderam ser avaliadas nos filmes produzidos com 0 passagens das fibras pelo *grinder*. As matérias-primas para a produção dos filmes consistiram de lâminas de baixa qualidade para a produção de compensados que foram coletadas, moídas e selecionadas para a obtenção da serragem *in natura*. Para a obtenção de fibras de madeira e remoção de componentes não celulósicos foi realizado tratamento alcalino sob pressão e subsequente branqueamento sob agitação mecânica. Os filmes de nanocelulose, provenientes das quatro espécies estudadas e quatro ciclos diferentes, foram formados pelo método *casting*. Avaliou-se, também, a influência do número de passes das fibras pelo *grinder* sobre as propriedades físicas dos filmes. Os filmes foram acondicionados em sala climatizada, sendo posteriormente destinados à confecção dos corpos-de-prova. Os ensaios físicos realizados foram: umidade, espessura, gramatura, densidade aparente, absorção (água e vapor), absorção $cobb_{60}$ e permeabilidade. Os resíduos de *Parkia gigantocarpa* apresentaram remoção mais efetiva de lignina e hemiceluloses. A espécie *Cordia goeldiana* exibiu maior teor de lignina residual e dificuldade de isolamento de celulose. Observou-se que os filmes produzidos com *E. grandis* obtiveram melhores resultados para as propriedades físicas de permeabilidade e degradação. Dentre as espécies amazônicas, a *Cordia goeldiana* mereceu destaque quanto a essas propriedades.

Palavras-chave: Nanotecnologia. Madeiras amazônicas. Celulose microfibrilada

ABSTRACT

The use of wood residue for the development of good quality nanocellulose films is presented as an interesting alternative regarding current sustainability issues. Industries are ever more seeking the possibility of substituting petroleum originating products for renewable materials. In terms of market, the main limitation of these products is their moderate permeability to oxygen, low humidity barrier and low mechanical resistance. The main objective of this work was to produce nanocellulose films using wood from three amazon and eucalyptus species. We evaluated four species, being them: amapá (*Brosimum parinarioides*), faveira (*Parkiagi gantocarpa*), freijó (*Cordia goeldiana*) and, for comparative purposes, the eucalyptus (*Eucalyptus grandis*). We also evaluated the different number of passes of the fiber through the defibrillator mill, being 0, 10, 20, 30 and 40, totalizing 20 treatments. In virtue of high degradation, a few of the properties could not be evaluated in the films produced with zero passes of the fiber through the grinder. The raw materials for the production of the films consisted of low quality slats for the production of plywood, which were collected, ground and selected for the obtaining of *in natura* sawdust. In order to obtain wood fibers and removing non-cellulose components, we conducted an under pressure alkaline treatment and subsequent whitening under mechanic agitation. The nanocellulose films, originated from the four studied species and four different cycles, were formed by the casting method. We also evaluated the influence of the number of passes of the fibers through the grinder over the physical properties of the films. The films were conditioned in acclimatized room and posteriorly destined for the confection of samples. The physical trials conducted were humidity, thickness, weight, apparent density, absorption (water and vapor), $cobb_{60}$ absorption and permeability. The *Parkiagi gantocarpa* residues presented a more effective removal of lignin and hemicellulose. The *Cordia goeldiana* species exhibited higher content of residual lignin and difficulties in the isolation of cellulose. We observed that the films produced with *E. grandis* obtained better results for the physical properties of permeability and degradation. Among the amazon species, *Cordia goeldiana* deserved to be highlighted regarding these properties.

Keywords: Nanotechnology. Amazon woods. Microfibrillated cellulose.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1	Celulose e suas características	12
2.2	Espécies amazônicas: matéria-prima.....	13
2.2.1	Características gerais de <i>Brosimum parinarioides</i> Ducke (amapá) ...	14
2.2.2	Características gerais de <i>Parkia gigantocarpa</i> Ducke (faveira)	15
2.2.3	Características gerais de <i>Cordia goeldiana</i> Huber (freijó).....	16
2.3	Características gerais de <i>Eucalyptus grandis</i> (Eucalipto comercial)	16
2.4	Aplicações da celulose microfibrilada.....	17
2.5	Qualidade da matéria-prima	18
2.5.1	Viscosidade.....	18
2.6	Propriedades físicas de filmes.....	20
3	MATERIAL E MÉTODOS	23
3.1	Coleta do material para estudo	23
3.2	Pré-tratamentos químicos das madeiras	24
3.3	Processamento mecânico.....	25
3.4	Análise Química.....	28
3.5	Viscosidade das polpas celulósicas das espécies	30
3.6	Ensaio físico.....	31
3.6.1	Umidade.....	31
3.6.2	Espessura.....	31
3.6.3	Gramatura.....	32
3.6.4	Densidade aparente	32
3.6.5	Absorção de vapor de água.....	32
3.6.6	Absorção COBB ₆₀	33
3.6.7	Absorção de água após vinte e quatro horas de imersão	33
3.6.8	Deterioração após vinte e quatro horas de imersão	33
3.6.9	Permeabilidade ao vapor de água	34
3.7	Análise morfológica	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1	Densidade básica	37
4.2	Composição química percentual das espécies <i>in natura</i> e após o processo de branqueamento	38
4.3	Viscosidades	42
4.4	Gramaturas e densidades.....	44
4.5	Umidade.....	48
4.6	Absorção de vapor de água.....	50
4.7	Absorção de água em vinte e quatro horas	53

4.8	Absorção COBB₆₀	58
4.9	Degradação após vinte e quatro horas	59
4.10	Permeância ao vapor d'água	62
5	CONCLUSÕES	65
	REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

O conceito de nanotecnologia foi introduzido pela primeira vez no ano de 1959, por Richard Feynman em sua apresentação intitulada "*There is plenty of room at the bottom*" a criação de componentes de máquinas em escalas moleculares. No entanto, termo nanotecnologia foi usado pela primeira vez em 1974, por Norio Taniguchi, quando descrevia as tecnologias usadas na construção de materiais na escala nanométrica. A visão de Taniguchi vai do sentido da manipulação de átomo a átomo para a produção de novos materiais, até mesmo de máquinas nanométricas (*nanodevices*), como nanorrobôs e regeneradores de tecido (DREXLER, 2007).

Bawa et al. (2005) definem nanotecnologia como o design, caracterização, produção e aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas pela manipulação controlada do tamanho e forma na escala nanométrica (1-100 nm).

Entre as áreas que tiveram um avanço significativo com as pesquisas com foco em nanotecnologia, destaca-se a das ciências da saúde, englobando os setores farmacêutico, odontológico e médico. No entanto, as pesquisas envolvendo a área de engenharia de biomateriais também merecem uma atenção especial, sendo a nanocelulose um dos principais alvos de estudo.

Para a obtenção desses elementos é necessário que se realize a desconstrução de matérias-primas lignocelulósicas, principalmente a madeira, que é o recurso mais explorado para essa finalidade.

As nanoceluloses podem ser denominadas de nanocristais, nanowhiskers, nanofibrilas ou celulose microfibrilada dependendo do modo de obtenção (NYSTRON; MIHRANYAN, 2010), sendo esse último termo, o foco principal deste trabalho.

As propriedades físicas e mecânicas singulares da celulose microfibrilada que, apesar de apresentarem prefixo micro, possuem diâmetro de

5 nm (OKSMAN et al., 2006), combinadas com a sua baixa densidade as tornam um material excelente e muito utilizado para reforço de compósitos, como revestimentos e na produção de filmes (WANG; SAIN, 2007).

A literatura relata muitos estudos sobre celulose microfibrilada envolvendo espécies tradicionais como os gêneros *Pinus* e *Eucalyptus*. No entanto, sendo o Brasil um país onde há uma enorme riqueza de espécies vegetais, principalmente na região da Amazônia, seria de relevante interesse científico a avaliação dessa diversidade, ou seja, a utilização de espécies alternativas no campo da nanotecnologia.

Verifica-se que a Amazônia tem a maior extensão de floresta tropical do mundo e a mais rica biodiversidade do planeta. Mais de quatro mil espécies de madeira compõem um patrimônio que deve ser preservado. Porém, isso não significa que as madeiras da região não possam ser aproveitadas. O manejo correto da floresta pode garantir o desenvolvimento sustentado, gerando renda e emprego para a população sem comprometer o meio ambiente (SOUZA, 1997).

Além desse ponto positivo, a área de nanotecnologia permite a criação de produtos biodegradáveis de alto valor agregado a partir de resíduos gerados nos locais onde é feito o processamento dessas madeiras. Esses novos produtos podem diminuir significativamente a dependência que a população atual apresenta pelos derivados do petróleo, contribuindo com as atuais exigências de sustentabilidade.

Como exemplo de um desses produtos, podem ser citados os filmes de celulose microfibrilada. De acordo com Henriksson et al. (2008), esses podem apresentar-se com melhores propriedades físicas e mecânicas em relação aos papéis convencionais.

Em relação à celulose microfibrilada, são vários os focos de estudos dos trabalhos atuais, como tipos de tratamento químico, tipos de fibras naturais e diferentes graus de desagregação das fibras.

Observa-se que algumas fibras são encontradas em sua forma natural, outras são cultivadas como atividade agrícola e, ainda, há aquelas que são resíduos gerados pela indústria. Sendo assim, o objetivo principal do trabalho foi avaliar as propriedades físicas de filmes de nanocelulose produzidos a partir de fibras provenientes de resíduos madeireiros de espécies amazônicas e de eucalipto em vários níveis de desagregação.

Assim, os objetivos específicos propostos foram:

- a) Tratar quimicamente e desfibrar a madeira, isolando a celulose sem ocasionar sua deterioração;
- b) Comparar filmes nanocelulósicos produzidos com fibras após 10, 20, 30 e 40 passagens no moinho desfibrilador, além de folhas produzidas com fibras sem tratamento mecânico;
- c) Avaliar o comportamento dos filmes de celulose microfibrilada ao serem submetidos ao contato direto com a água em estado líquido ou vapor;
- d) Definir a espécie amazônica dentre as estudadas que apresenta resíduo madeireiro mais apto à produção de celulose microfibrilada e filmes de nanocelulose comparando-as com a espécie tradicional *E. grandis*.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Celulose e suas características

A celulose é o polímero natural mais abundante e o principal constituinte estruturante das fibras vegetais, conferindo estabilidade e resistência. Sua utilização em escala nanométrica na área de polímeros tem chamado a atenção pela vasta aplicabilidade, entre elas os nanocompósitos (MOON et al., 2012).

Nanoceluloses têm atraído um grande interesse em razão de suas propriedades intrínsecas, como as dimensões em nanoescala, elevada área superficial, morfologia única, de baixa densidade. Além disso, elas são facilmente modificadas quimicamente, prontamente disponíveis, renováveis e biodegradáveis (SOUZA, 2010).

Os estudos com celulose em nanoescala enfocam, principalmente, as espécies comerciais *Pinus* e *Eucalyptus* para a produção de bionanocompósitos, tendo como exemplo mais comum os biofilmes.

Biofilmes se caracterizam por serem filmes finos preparados a partir de materiais biológicos, que agem como barreira a elementos externos e, conseqüentemente, podem proteger o produto embalado de danos físicos e biológicos e aumentar a sua vida útil (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008).

Nesse contexto, Viana (2013) produziu filmes celulósicos nanoestruturados a partir de nanofibrilas da madeira de *Pinus* sp. obtidas por processo de desfibrilação mecânica, obtendo nanofibrilas de celulose a partir de polpa deslignificada e não deslignificada e verificando a influência do número de passes no moinho desfibrilador sobre as características dos filmes nanoestruturados.

Porém, o Brasil apresenta outras espécies, principalmente nativas, formando um amplo campo de pesquisa nessa área.

2.2 Espécies amazônicas: matéria-prima

A flora brasileira é extremamente rica em biodiversidade e apenas um pequeno número de espécies passou por estudos de caracterização e definição de usos. Por outro lado, o mercado nacional e internacional de madeira possui um número muito reduzido de espécies comercialmente aceitas e tal restrição se deve ao pouco conhecimento de suas características (TEIXEIRA, 2008).

Nesse contexto está a Floresta Amazônica, cuja área é de aproximadamente 539 milhões de ha (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE - ABIMCI, 2014). Na Amazônia, as florestas plantadas vêm ganhando espaço, sendo uma das soluções para a recuperação de áreas degradadas com espécies de rápido crescimento. Esta atividade vem se apresentando como excelente alternativa de produção e comercialização de madeira nos últimos vinte anos, com destaque para o *Schizolobium amazonicum* Huber (paricá) (TEREZO; TEREZO; SZÜCS, 2006).

Além do potencial dessas espécies para serem utilizadas em recuperação de sistemas degradados, também podem ser usadas em outros campos de pesquisa, como a área de tecnologia da madeira.

Lima (2011) realizou um estudo com o objetivo de avaliar a utilização de três espécies alternativas amazônicas sendo elas *Brosimum parinarioides* (amapá), *Parkia gigantocarpa* (faveira) e *Cordia goeldiana* (freijó) na produção de materiais com alto valor agregado, como painéis particulados, painéis laminados e minerais.

Bufalino (2014) promoveu o estudo dessas mesmas espécies madeiras na área de nanotecnologia, utilizando seus resíduos madeiros para a produção de filmes de nanocelulose procedendo a análises de natureza química, térmica, morfológica e mecânica.

2.2.1 Características gerais de *Brosimum parinarioides* Ducke (amapá)

O amapá é uma espécie da família Moraceae que se destaca pela presença de látex, muito utilizado em razão de suas propriedades medicinais (SOUZA; LORENZI, 2005).

São árvores grandes, de até 40 m de altura, tronco reto e cilíndrico, muitas vezes volumoso com DAP de até 90 cm (LOUREIRO et al., 1979). Ocorrem desde o território do Amapá, até os estados do Amazonas e Pará, estendendo-se por países como Guiana e Suriname.

Segundo Détienne e Jacquet (1983), a madeira é moderadamente pesada e macia ao corte; cerne e alborno indistintos quanto à cor, bege-amarelado, levemente rosado; textura média; grã irregular a revessa; superfície levemente lustrosa; cheiro e gosto imperceptíveis.

Sua madeira é empregada na fabricação de móveis, estacas, esteios, marcenaria e construções gerais. Corrêa (1990) concluiu que a espécie de amapá é susceptível a fornecer polpas kraft e sulfito de boa qualidade, podendo, assim, ser catalogada como essência papaleira para reflorestamento.

A análise anatômica da espécie apontou valores médios de 6 poros/mm², 173,6 µm para diâmetro dos vasos, 423,7 µm para comprimento de vasos, 1347,93 µm para comprimento de fibras e 3,2 µm para espessura da parede da fibra (LIMA, 2011).

Ainda que madeira de amapá tenha diversos usos, as pesquisas tecnológicas com a espécie ainda são bastante escassas, principalmente na área de nanotecnologia.

2.2.2 Características gerais de *Parkia gigantocarpa* Ducke (faveira)

A espécie *Parkia gigantocarpa* Ducke pertence à família Leguminosae da subfamília Mimosoideae, tendo nomes comuns como faveira, faveira-branca, faveira amarela, visgueiro, entre outros. Ocorre em todo o estado do Amazonas, além de Acre, Amapá, Pará, Rondônia, sul da Guiana Inglesa e Peru Amazônico. Habita matas primárias e secundárias de terra firme e solos arenosos (LOUREIRO et al., 1979).

A espécie caracteriza-se por árvores de grandes dimensões, chegando à altura comercial de 12,8 m. A madeira é muito leve e sua resistência ao corte é macia, com grã reversa e textura média (INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS - IBAMA, 2014). O cerne e o alburno são indistintos pela cor, com cerne branco-palha, ou ainda castanho-claro a castanho-rosado (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS - IPT, 2014).

A análise anatômica da espécie apontou valores médios de 5,9 poros/mm², 198,5 µm para diâmetro dos vasos, 354,8 µm para comprimento de vasos, 1352,48 µm para comprimento de fibras e 3,46 µm para espessura da parede da fibra (LIMA, 2011).

A madeira de *Parkia gigantocarpa* é empregada na construção civil como cordões e molduras; outros produtos são na fabricação de chapas e compensados, lâminas em uso geral, embalagens e brinquedos (IPT, 2014).

2.2.3 Características gerais de *Cordia goeldiana* Huber (freijó)

A espécie *Cordia goeldiana* Huber pertence à família Boraginaceae. Possui nomes vulgares como freijó, cordia-preta e freijó cinza. No comércio internacional é conhecido por *brazil walnut*, *cordia wood* e *jenny wood* (América Central), freijó, *salmwood* (Grã-Bretanha) e *pardillo* (Venezuela) (IPT, 2010).

A altura das árvores varia de 7 a 26 m e diâmetro variando de 45 a 61 cm com tronco reto e cilíndrico (IBAMA, 2010). Para Loureiro et al. (1979), a madeira é moderadamente pesada, variando de 0,60 a 0,70 g/cm³.

Analisando anatomicamente a espécie, Lima (2011) encontrou valores médios de 8,8 poros/mm², 176,58 µm para diâmetro dos vasos, 292,95 µm para comprimento de vasos, 1550,29 µm para comprimento de fibras e 4,39 µm para espessura da parede das fibras.

Ocorre em toda a floresta Amazônica de terra firme, principalmente no Amazonas e Pará.

Suas utilizações vão desde a indústria moveleira como torneados, folhas faqueadas e móveis, até em projetos paisagísticos.

2.3 Características gerais de *Eucalyptus grandis* (Eucalipto comercial)

O gênero *Eucalyptus* é natural da Austrália. Existem cerca de 720 espécies reconhecidas do gênero e aproximadamente 250 delas são utilizadas para produtos de madeira (LOPES, 2003).

Atualmente o plantio do eucalipto no Brasil representa cerca de 67% dos 6,78 milhões de hectares de florestas plantadas, tal expansão se deve às condições edafoclimáticas favoráveis, às avançadas tecnologias silviculturais e ao rápido crescimento (PINTO JÚNIOR; AHRENS, 2010).

Silva (2001) cita que as espécies de eucalipto mais utilizadas são: *Eucalyptus grandis*, *E. saligna*, *E. urophylla*, *E. viminalis*.

A espécie de eucalipto citada como foco deste trabalho é utilizada para diversos fins, dentre eles podem-se destacar a serraria, laminação, painéis aglomerados, chapa dura, móveis, construção civil, carvoaria, moirões, celulose, entre outros.

A literatura relata alguns trabalhos envolvendo o gênero *Eucalyptus* no campo da nanotecnologia. Borges (2012) avaliou as propriedades de filmes elaborados com amido de mandioca e a incorporação de nanofibras de polpa de eucalipto produzidas por hidrólise enzimática e hidrólise ácida convencional.

Mesquita (2012) utilizou polpa de eucalipto como material de reforço em bionanocompósitos poliméricos com o biopolímero quitosana e na preparação de nanoestruturas de carbono, por meio de pirólise controlada.

Spence et al. (2011) produziram filmes de celulose microfibrilada a partir de amostras de celulose de fibra curta branqueada e não branqueada, avaliando o efeito do processamento sobre as microfibrilas e as propriedades dos filmes, em relação ao consumo de energia no processo.

2.4 Aplicações da celulose microfibrilada

Nanofibras de celulose apresentam propriedades únicas e seu uso tem encontrado um vasto campo de aplicações como reforços em compósitos e na indústria de papel, na qual possui uma aplicação potencial. Ioelovich (2010) estudou a contribuição da adição de nanocelulose obtida por hidrólise na formação da estrutura do papel por meio das suas propriedades físico-mecânicas.

A facilidade de se produzir celulose microfibrilada, em escala laboratorial, oferece a possibilidade de pesquisas mais amplas. Várias publicações recentes demonstram como a celulose microfibrilada pode ser

utilizada para vários fins, como em nanocompósitos (BRUCE et al., 2005; NAKAGAITO; YANO, 2005), como estabilizadores de dispersão (OUGIYA et al., 1997; OZA; FRANK, 1986) filmes antimicrobianos (ANDRESEN; STENIUS, 2007).

Os filmes produzidos a partir de suspensões de celulose microfibrilada também podem ser utilizados como revestimento em papéis convencionais com a finalidade de melhorar a qualidade de impressão e propriedades de permeabilidade (NYGARDS, 2011).

Outras aplicações seriam na produção de fármacos, cosméticos, produtos para construção, componentes de alimentos e embalagens, indústria eletrônica e elétrica, setor têxtil e biomedicina (IOELOVICH, 2008). Hayashi e Shimo (2006) relataram o uso da MFC em resinas fenólicas para a preparação de portaluvas de automóveis. Hassan e Peppas (2000) trabalharam com álcool polivinílico (PVA) e nanocelulose que atua como um candidato ideal para aplicações biomédicas, incluindo a reconstrução de tecidos e de substituição celular e fabricação de medicamentos, materiais macios de lentes de contato e ataduras para cobertura de feridas em vítimas com queimaduras.

2.5 Qualidade da matéria-prima

A qualidade da matéria-prima é de suma importância quando se trabalha com celulose microfibrilada. A viscosidade aparece como uma forma de caracterizá-la nos vários estágios de tratamento.

2.5.1 Viscosidade

Segundo Almeida (2003), a viscosidade da polpa celulósica é um parâmetro utilizado para controle da qualidade da polpa nas diferentes fases do

processo de produção. O parâmetro é utilizado para estimar indiretamente o nível de degradação dos carboidratos durante as fases do processo de obtenção da polpa celulósica. Sendo assim, uma maior viscosidade indica maior preservação dos carboidratos e, conseqüentemente, melhores propriedades de resistência física, principalmente aquelas que dependem da ligação entre as fibras.

A viscosidade de uma solução de polpa é uma medida indireta do grau médio de polimerização da celulose (DP), constituindo uma indicação relativa de sua degradação em decorrência dos processos de polpação e branqueamento. Quanto maior o grau de processamento, maior a degradação da polpa e, conseqüentemente, menor a viscosidade (AZEVEDO, 2012).

Uma viscosidade mais baixa significa uma celulose mais degradada que consiste em cadeias mais curtas.

De acordo com Mimms (1993), dissolvendo-se uma amostra da polpa em um solvente para celulose (geralmente etilenodiamina cúprica) e, então, medindo a viscosidade da solução, pode-se obter uma boa estimativa do grau de polimerização da celulose, isto é, o comprimento médio da cadeia de celulose.

O teor de álcali ativo usado depende, dentre outras características, da densidade básica da madeira (VASCONCELOS; SILVA JÚNIOR, 1985), visto que para a polpação desejam-se madeiras de baixa densidade em função da maior facilidade de penetração dos reagentes (QUEIROZ et al., 2004), porém o rendimento em volume é baixo. A variação no teor de álcali ativo usado levará a diferentes rendimentos e viscosidades da polpa produzida.

Com relação ao processo e à qualidade da polpa celulósica, variáveis como a viscosidade são muito importantes, já que a viscosidade da polpa pode afetar diretamente a qualidade do produto final.

2.6 Propriedades físicas de filmes

As propriedades físicas dos filmes avaliadas, durante a realização deste trabalho, estão listadas nesse item, assim como a importância prática de algumas delas.

A espessura dos filmes é definida como a distância perpendicular entre duas superfícies principais do material. Conhecendo-se a espessura, é possível obter informações sobre a resistência mecânica e as propriedades de barreira aos gases e ao vapor d'água do material (OLIVEIRA et al., 1996).

Cuq et al. (1996) mencionam que a espessura dos filmes formados influencia diretamente nas suas propriedades. O controle da espessura dos filmes é importante para se avaliar a uniformidade desses materiais e a repetibilidade da medida de suas propriedades. No entanto, o controle da espessura dos filmes é difícil, sobretudo nos processos de produção do tipo *casting* (SOBRAL, 1999).

Quando à densidade aparente, filmes nanoestruturados apresentam maiores valores quando comparados ao papel convencional (NOGI; YANO, 2008, 2009).

Viana (2013) cita que a densidade aparente dos filmes está relacionada com o diâmetro das fibras e fibras de menores dimensões produzirão filmes mais densos. O aumento na densidade dos filmes está diretamente relacionado ao aumento das propriedades dos filmes. A porosidade diminui com o aumento da densidade e a maior superfície de contato entre as nanofibrilas de celulose adjacentes proporciona um maior número de ligações de hidrogênio formando uma rede mais densa resultando numa maior rigidez ao filme.

A gramatura de filmes, definida como o peso de uma determinada área do material, está diretamente relacionada à resistência dos filmes, sendo que maiores gramaturas oferecem maiores resistências (OLIVEIRA et al., 1996). Esta característica está diretamente relacionada com as propriedades de

“barreira”, uma vez que para um determinado material, uma maior gramatura oferece, na maioria das vezes, uma melhora na resistência a gases e ao vapor d’água do material (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

As propriedades que envolviam o contato dos filmes com a água ou vapor foram avaliadas com a finalidade de se observar o comportamento dos mesmos frente à umidade ou imersão.

A umidade pode ser definida como sendo a quantidade de água que o material absorve quando exposto ao ambiente. Já a absorção de vapor d’água é a quantidade de água absorvida quando o material é exposto a uma atmosfera saturada.

No teste de absorção, é medida a quantidade de água, em porcentagem, que o filme consegue absorver quando imerso durante vinte e quatro horas. O ensaio de deterioração avalia a quantidade de massa perdida pelo filme após contato direto com a água. Geralmente é feito depois de o teste de absorção de água. Gontard et al. (1994) citam que a solubilidade dos filmes em água é uma importante propriedade, podendo atuar como proteção (embalagens) em que a atividade de água é alta, quando o alimento tem contato com a água durante a cocção ou mesmo em casos de filmes comestíveis.

A absorção de água pelo método Cobb (g/m^2) corresponde à massa de água absorvida por 1 m^2 do filme ou papel em um determinado intervalo de tempo. A determinação da absorção de água é importante na especificação de produtos para uso em embalagens e indústrias gráficas.

O método padrão E96-95 da American Society for Testing and Materials - ASTM (1995) define permeabilidade como a taxa de transmissão de vapor de água por meio da unidade de área do material plano, a uma determinada espessura, induzida pela diferença de pressão de vapor entre duas superfícies específicas, em temperatura definida. A permeabilidade ao ar ou vapor pode ser usada para estimar a permeabilidade do papel a outros fluidos. Para a impressão,

papéis com maior porosidade favorecem a penetração da tinta podendo ocasionar defeitos de impressão (PHILIPP; ALMEIDA, 1988).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Coleta do material para estudo

As espécies madeireiras nativas da floresta Amazônica, utilizadas no trabalho, foram *Cordia goeldiana*, *Brosimum parinarioides* e *Parkia gigantocarpa* coletadas na área de manejo florestal da fazenda Rio-Capim que possui 140.658 ha, pertencente à empresa Cikel Brasil Verde S.A., localizada no município de Paragominas, no estado do Pará.

As toras foram laminadas em um torno laminador de escala industrial pela própria empresa. As toras foram previamente aquecidas a 96°C, durante 24 h pelo processo de cozimento a vapor, com exceção da espécie *P. gigantocarpa* que foi laminada sem tal tratamento em virtude da sua baixa densidade básica.

As lâminas contínuas foram obtidas com espessura de 2 mm, que por sua vez foram guilhotinadas nas dimensões finais de 110 X 120 mm e secas ao ar livre até atingirem, aproximadamente, 12% de umidade. Nessa condição, o material foi transportado para Minas Gerais até a Universidade Federal de Lavras. As lâminas sem defeitos foram utilizadas por Lima (2011) para produção de painéis compensados e LVL. As lâminas desconsideradas para essa finalidade foram selecionadas para o presente trabalho.

A densidade básica de todas as espécies foi obtida pela norma NBR 11941 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2003a).

Adicionalmente, uma árvore de *E. grandis* foi coletada em um plantio experimental na cidade de Lavras, Minas Gerais, e laminada em um torno laminador de escala laboratorial. Para todas as espécies, lâminas residuais de qualidade inadequada para a produção de painéis compensados foram selecionadas e transformadas em serragem em um desintegrador. Para melhorar

a eficiência dos tratamentos químicos, o material foi peneirado e a fração que passou pela peneira de 60 mesh foi selecionada de forma a garantir maior área superficial.

3.2 Pré-tratamentos químicos das madeiras

O pré-tratamento químico das serragens *in natura* foi realizado por dois tratamentos consecutivos: 1) Tratamento alcalino em digestor sob pressão; 2) Branqueamento sob agitação mecânica. Anteriormente ao segundo tratamento, as fibras foram imersas em água por 24 h e então submetidas à forte agitação mecânica com intuito de propiciar seu inchamento e facilitar o ataque químico. Os parâmetros utilizados nos procedimentos estão descritos na Figura 1.

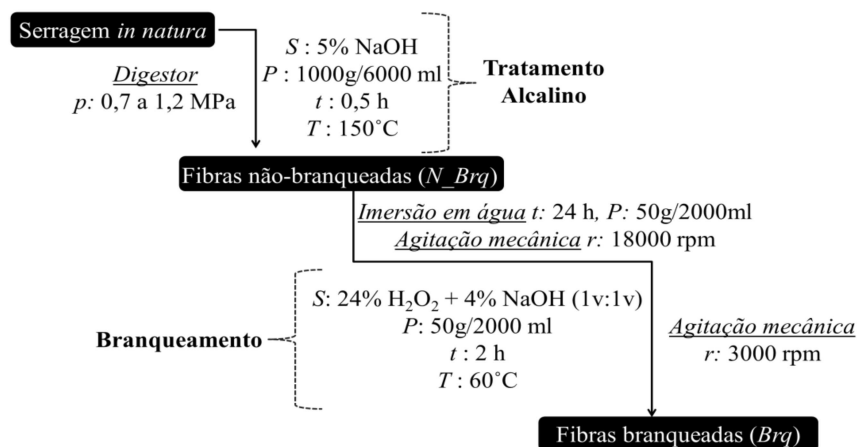


Figura 1 Parâmetros utilizados para pré-tratamento químico das serragens *in natura* para obtenção de fibras branqueadas: *p*: pressão; *S*: solução; *P*: proporção de material em relação à solução ou água destilada; *t*: tempo de reação após atingir temperatura máxima ou tempo de imersão; *T*: temperatura de reação (variação de $\pm 10^\circ\text{C}$); *r*: rotação

Após ambos os tratamentos químicos, as fibras foram continuamente lavadas em um filtro de pano com água destilada até pH neutro (verificado com papel indicador de pH) e secas em estufa a $50 \pm 5^\circ\text{C}$ por aproximadamente 48 h. O aspecto das serragens *in natura* e fibras está representado na Figura 2.

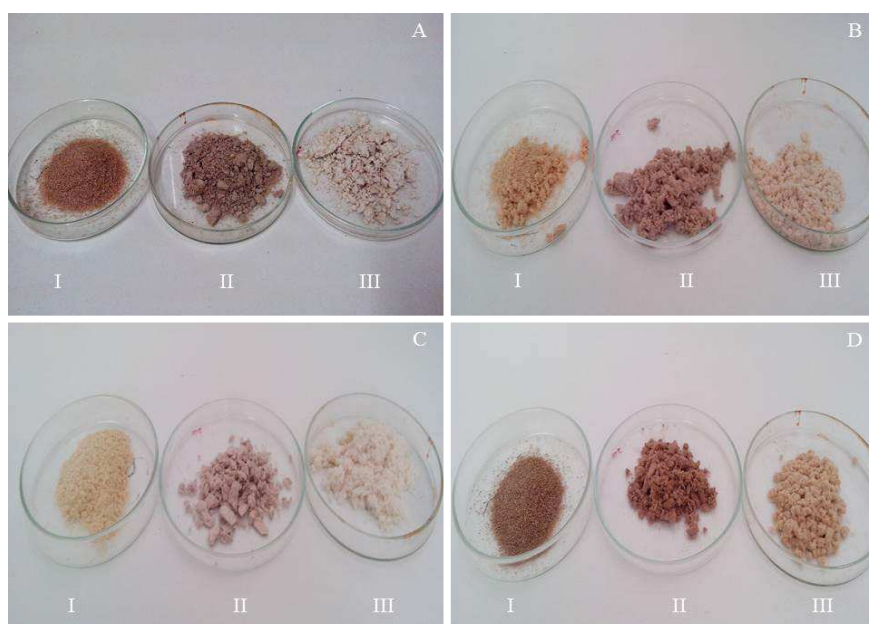


Figura 2 Aspecto das serragens *in natura* (I), não branqueadas (II) e branqueadas (III) das espécies *E. grandis* (A), *B. parinarioides* (B), *P. gigantocarpa* (C) e *C. goeldiana* (D)

3.3 Processamento mecânico

Inicialmente, folhas de fibras branqueadas foram produzidas para sua comparação com filmes nanocelulósicos. As suspensões foram sonificadas com um ultrassom de ponteira para garantir sua homogeneização. Em seguida, as folhas foram formadas pelo método *casting* (evaporação de água) vertendo-se 100 ml de suspensão de fibras em placas de Petri de 15 cm de diâmetro mantidas

em estufa a 50°C por 24 h. Para cada espécie essas amostras consistiram no tratamento “0” de processamento mecânico (Figura 3).

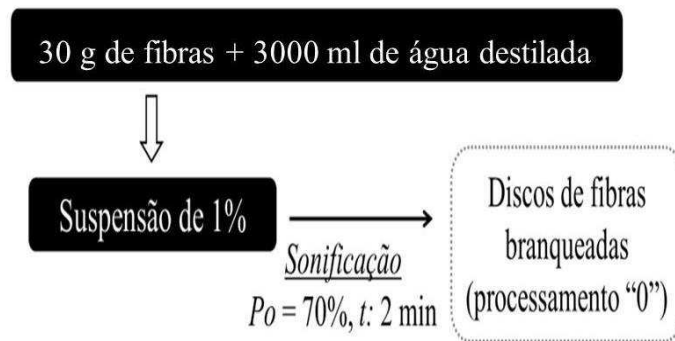


Figura 3 Fluxograma da obtenção de fibras branqueadas na forma de discos – tratamento “0”: *Po*: potência; *t*: tempo

As nanofibras do tipo *CMF* foram produzidas pelo método mecânico em um moinho microfibrilador modelo Super Masscoloider (Masuko®) que consiste de duas pedras de moagem com diâmetro 150 mm (Figura 4).

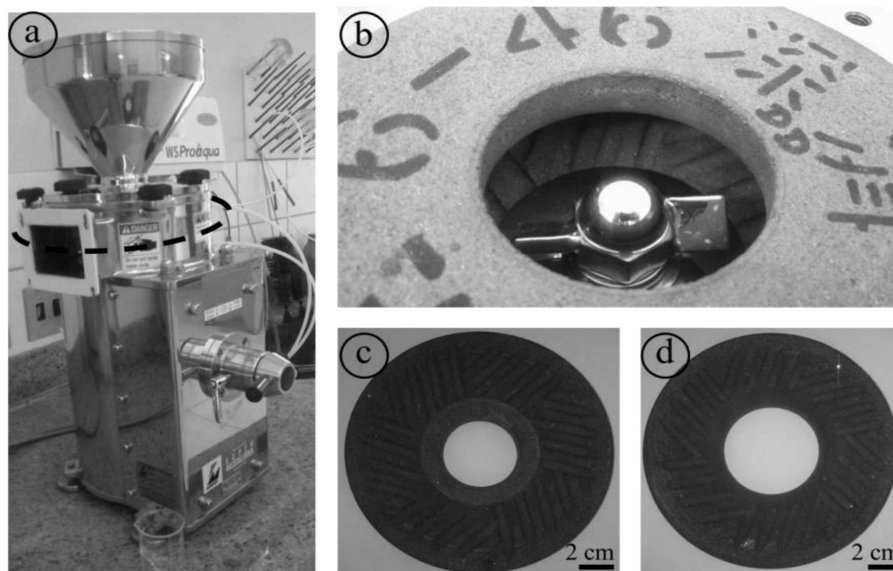


Figura 4 Vista geral do moinho microfibrilador (a), com destaque para a região onde os discos de moagem ficam encaixados (b), disco inferior (c) e disco superior (d)

A distância entre as pedras foi ajustada para 0,01 mm com o equipamento desligado e esse ponto foi marcado como zero no controlador de distância entre as pedras do moinho. Em seguida, o moinho foi fechado e sua regulagem foi realizada utilizando água. Esse procedimento consiste em separar as pedras progressivamente no regulador do equipamento até ocorrer movimento de rotação a 160 rpm. Durante o processo de produção da *CMF*, a cada vez que as suspensões eram vertidas, as pedras eram novamente aproximadas na marca zero para garantir constante a distância entre as pedras de 0,01 mm.

Para cada espécie, quatro níveis de processamento correspondentes ao número de passagens no moinho microfibrilador foram avaliados: 10 ciclos, 20 ciclos, 30 ciclos e 40 ciclos. Para tanto, partiu-se de uma suspensão aquosa de 1% fibras branqueadas e homogeneizadas por meio de agitação mecânica em um

agitador de hélices. Três alíquotas de 40 ml foram obtidas de todos os ciclos para a confecção de filmes denominados filmes de nanocelulose (Figura 5).

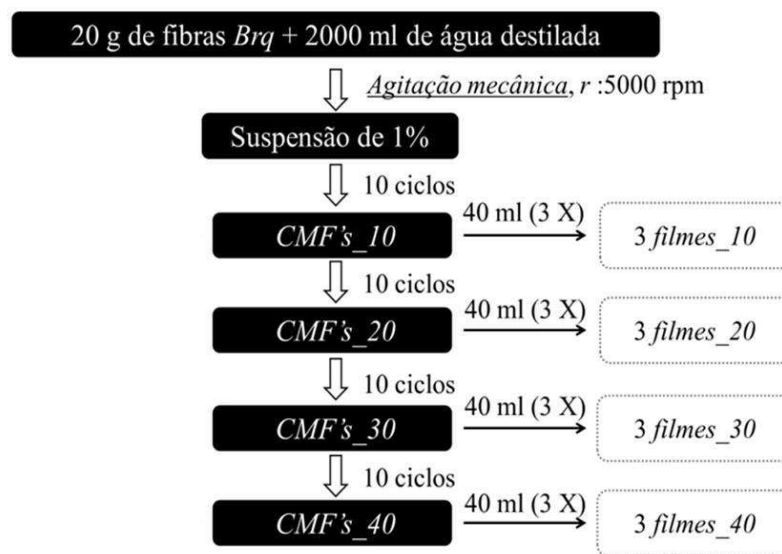


Figura 5 Fluxograma do processamento mecânico para obtenção de *CMF* e filmes de nanocelulose para análise

De forma similar ao realizado para as fibras branqueadas na forma de folhas, os filmes de nanocelulose foram obtidos por *casting*, com base em suspensões de 40 ml de *CMF* vertidas em Placas de Petri de acrílico de 15 cm de diâmetro. Entretanto, a secagem foi realizada em ambiente climatizado a $20 \pm 3^\circ\text{C}$ e $65 \pm 3\%$ UR para evitar retração excessiva dos filmes de nanocelulose.

3.4 Análise Química

Procedeu-se à análise química das madeiras das espécies estudadas nas condições de serragem *in natura* e fibras branqueadas. A análise consistiu na quantificação de:

- a) Extrativos totais;
- b) Lignina total;
- c) Cinzas;
- d) Holocelulose;
- e) Celulose;
- f) Hemiceluloses.

A quantificação dos extrativos totais foi feita de acordo com a norma NBR 14853 (ABNT, 2010b). O procedimento utilizado para a obtenção da madeira livre de extrativos foi o de extração com tolueno-etanol (2:1) por 6 horas, seguido por extração com etanol por 5 horas em extrator soxlet, e uma extração final com água quente para remover os resíduos dos solventes.

A quantificação da lignina insolúvel foi feita de acordo com a norma NBR 7989 (ABNT, 2010a). O método estabelecido foi o de hidrólise tratando-se as amostras de madeira livre de extrativos com H_2SO_4 (15 ml por amostra) 72% por um período de 2 horas em banho-maria à temperatura ambiente. As amostras passaram pelo processo de fervura durante 4 horas e foram filtradas em cadinhos forrados com óxido de alumínio.

O teor de lignina solúvel foi obtido por leituras dos valores de absorvância nos comprimentos de onda de 215 e 280 nm.

Para a quantificação das cinzas foi utilizada a norma NBR 13999 (ABNT, 2003b). A amostra (aproximadamente 2 g) foi colocada em cadinhos previamente calcinados sendo estes transferidos para um forno Mufla, que foi aquecido seguindo a taxa de $1,67^\circ C/min$ até atingir a temperatura de $525^\circ C$.

O teor de holocelulose foi obtido seguindo-se o procedimento descrito por Browning (1963), no qual 2 g (com precisão de 0,1 mg) do material previamente seco a $105^\circ C$ foi colocado em um erlenmeyer de 125 mL, juntamente com 55 mL de água, 2 mL de uma solução de clorito de sódio 30%

(m/v) e 2 mL de uma solução de ácido acético (1:5, v/v). O erlenmeyer foi tampado com outro de 25 mL invertido e o conjunto foi colocado em um banho termostático, a $70 \pm 5^\circ\text{C}$. Foi repetida a adição de solução de ácido acético e clorito de sódio a cada 45 minutos. Ao final de aproximadamente 4 horas a mistura foi resfriada lentamente e filtrada em cadinho de vidro com placa porosa previamente tarado. A holocelulose (resíduo sólido) resultante foi lavada exaustivamente com água fria e com três porções de metanol e, posteriormente, foi seca em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$, até massa constante.

O teor de celulose foi determinado seguindo-se procedimento descrito por Kennedy, Phillips e Willians (1987). Em um recipiente de plástico, foram adicionados cerca de 1 g de holocelulose seca (pesada com precisão de 0,1 mg) e 15 mL de solução de KOH 24% (m/v). A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente durante 15 horas e, em seguida, filtrada em cadinho de vidro com placa porosa previamente tarado. O resíduo sólido (celulose) resultante foi lavado com água destilada até a neutralidade do filtrado, com duas porções de ácido acético 1% e, por último, com etanol. A celulose foi então seca em estufa, a $103 \pm 2^\circ\text{C}$, até massa constante.

As hemiceluloses foram quantificadas pela diferença entre o teor de holocelulose e o teor de celulose.

3.5 Viscosidade das polpas celulósicas das espécies

A viscosidade das polpas branqueadas e não branqueadas foi determinada, utilizando-se o viscosímetro de capilar Cannon-Fenski, de acordo com as especificações da norma TAPPI T230om82 (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI, 2002).

O cálculo da viscosidade foi feito de acordo com a equação seguinte:

$$\eta = K. d. t$$

onde:

η = viscosidade da solução a 25°C (cP)

K = constante do viscosímetro (determinado com base na substância de viscosidade conhecida)

d = densidade da solução cürpica da polpa (1,052 g.cm⁻³)

t = tempo de escoamento (s)

3.6 Ensaios físicos

Os ensaios físicos dos filmes foram realizados no laboratório de nanotecnologia da Universidade Federal de Lavras.

3.6.1 Umidade

A determinação da umidade (Norma T412-om02) dos filmes foi realizada pelo método gravimétrico. Os corpos-de-prova foram primeiramente pesados em balança analítica em ambiente controlado e posteriormente foram secos em estufa a 103°C ± 2°C, para serem novamente pesados.

3.6.2 Espessura

A espessura dos filmes, em mm, foi determinada por meio de medições com o micrômetro modelo Mitutoyo. Porém, para melhor visualização dos dados, os valores foram transformados para µm.

3.6.3 Gramatura

A gramatura (g/m^2) foi determinada de acordo com a norma T410–om02. Obteve-se a massa dos filmes utilizando-se uma balança analítica. Como os filmes apresentavam forma circular, procedeu-se à medida de seus diâmetros e a partir deles, obtiveram - se as áreas dos mesmos. A gramatura expressa a relação da massa em gramas pela área em metro quadrado do filme. Para a obtenção das áreas dos filmes utilizou-se a seguinte equação:

$$A = \frac{\pi \cdot D^2}{4}$$

A = Área (m^2);

D = Diâmetro (m)

3.6.4 Densidade aparente

A densidade aparente dos filmes, expressa em g/cm^3 , foi calculada pela relação entre a gramatura e a espessura do filme (Norma T220–om01).

3.6.5 Absorção de vapor de água

A propriedade de absorção de vapor foi determinada de acordo com a norma ASTM E-104 adaptada (ASTM, 1991). Os filmes foram climatizados e posicionados no interior de um dessecador onde a umidade relativa era de $97 \pm 3\%$. Para garantir que a umidade relativa no interior do dessecador era a ideal, foi utilizado um medidor de umidade modelo HTC-1. Neste trabalho, as amostras foram avaliadas após duas e vinte e quatro horas depois de os filmes serem expostos à atmosfera saturada de vapor.

3.6.6 Absorção COBB₆₀

O método foi adaptado da Norma T441–om98. Como as espessuras dos filmes foram diferentes, os valores de absorção foram normalizados, utilizando-se essa variável, para que pudessem ser comparados. Neste estudo foi adotado o tempo de 60 segundos de imersão em água conforme o ensaio realizado por Viana (2013).

3.6.7 Absorção de água após vinte e quatro horas de imersão

Os filmes ficaram em sala climatizada onde a temperatura era de 20°C ± 2 e umidade de aproximadamente 65%. Depois de climatizados, eles foram submersos em recipientes com água, nos quais ficaram por vinte e quatro horas. A razão de absorção de água é estimada de forma simples pela seguinte equação:

$$AA_{24h} = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100$$

Sendo:

M_i = Massa inicial da amostra climatizada.

M_f = Massa da amostra após imersão.

3.6.8 Deterioração após vinte e quatro horas de imersão

A deterioração após vinte e quatro horas foi medida após o teste de absorção de água. Os filmes foram climatizados, secos a 105°C em estufa e pesados novamente. Para o cálculo da percentagem de degradação foi utilizada a equação abaixo:

$$Dt_{24h} = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100$$

Onde:

Dt_{24h} = Deterioração após vinte e quatro horas de imersão.

M_i = Massa inicial.

M_f = Massa final (após secos e climatizados).

3.6.9 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água dos filmes foi determinada por gravimetria pelo método padrão da norma ASTM E 96-00. Os corpos de prova foram cortados em área de $0.0866 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ e aplicados em orifícios de vidros de âmbar contendo sílica gel seca em estufa a 150 °C por 24 h. O vidro possui 10 mm de diâmetro (boca), 58 mm de comprimento e 26 mm de diâmetro (base).

As amostras foram pressionadas sob a borda do vidro com o auxílio de uma tampa rosqueada com ressalto interno. As tampas, com altura e diâmetro de 18 e 20 mm, respectivamente, foram perfuradas na sua parte superior com a mesma medida do diâmetro da área de permeação do vidro. A Figura 6-A mostra o vidro usado na preparação da célula de permeabilidade. O conjunto vidro com tampa + amostras + sílica-gel permaneceram em estufa por 24 horas, sendo pesados. Após pesagem, o conjunto foi acondicionado em dessecador com 100% de umidade relativa. O vapor de água transferido pelo filme e absorvido pela sílica foi determinado pelo ganho de massa do sistema composto pela célula, o filme e a sílica. Foram feitas pesagens durante 8 dias consecutivos.

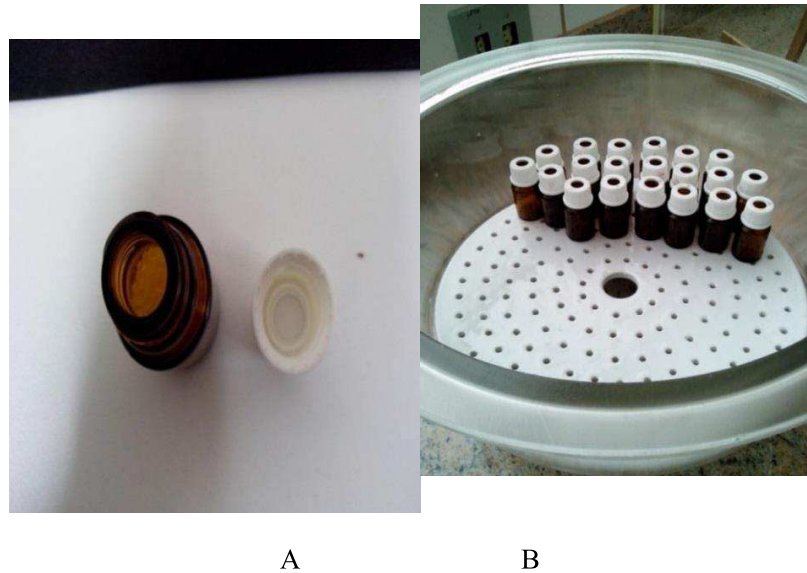


Figura 6 Ensaio de permeabilidade ao vapor de água

A taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) em [$\text{m}^3_{\text{água}}/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$] e a permeabilidade ao vapor de água (PVA), em ($\text{g} \cdot \text{mm} \cdot \text{KPa}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) dos filmes nanoestruturados, foram determinadas conforme as equações 1, 2 e 3.

$$TPVA = \frac{G}{txA} \quad (1)$$

$$PVA = \frac{TPVA \times e}{ps \times \left(\frac{Hr}{100}\right) - ps \times \left(\frac{Hri}{100}\right)} \quad (2)$$

$$ps = 0,6108 e^{\frac{17,27 \times T}{T+237,3}} \quad (3)$$

Onde:

G/t : Coeficiente angular da reta obtida por regressão linear do gráfico de ganho de peso (g) versus tempo de acondicionamento (dias)

A : Área de permeação de cada corpo de prova em (m²)

e : Espessura do corpo de prova (mm)

p_s : Pressão de saturação de vapor de água à temperatura do ensaio em KPa

H_{ri} : Umidade relativa no interior da célula hermética (0%)

H_r : Umidade relativa dentro do dessecador contendo água (100%)

p_s : Calculada segundo a equação 3, conhecida como equação de Tetens

T : Temperatura de acondicionamento do dessecador contendo as células com os filmes e água

3.7 Análise morfológica

Os filmes foram colocados sobre fitas adesivas de carbono dupla-face, previamente coladas sobre porta-amostras de alumínio (*stubs*) e recobertas com ouro. As imagens de MEV foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura modelo JMS 6510 (JEOL®) com uma voltagem de 10 kV. Foram obtidos os aspectos das regiões superficiais dos filmes produzidos com 10 e 40 ciclos de tratamento e das fraturas dos filmes produzidos com 30 ciclos de tratamento mecânico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Densidade básica

A tabela 1 apresenta os valores de densidade básica das espécies estudadas.

Tabela 1 Densidade básica das espécies estudadas

Espécie	Densidade básica (g/cm ³)
<i>E. grandis</i>	0,520
<i>B. parinarioides</i>	0,417
<i>P. gigantocarpa</i>	0,281
<i>C. goeldiana</i>	0,504

Nota-se que a espécie *Parkia gigantocarpa* apresentou valor de densidade básica extremamente baixo. Wher e Barrichelo (1992) citam que o maior empecilho para a produção de celulose a partir de madeiras de baixa densidade é o baixo rendimento em celulose, considerando o volume. Outro fator que torna indesejável o uso dessas madeiras é a presença de alto teor de vasos de dimensões demasiadas, o que não é adequado para a produção de papéis de impressão, ou alto teor de parênquima, gerando maior quantidade de finos. O estudo anatômico da espécie *P. gigantocarpa* relata valores médios de 5,9 para frequência de poros e 198 μm para diâmetro dos vasos (LIMA, 2011).

Atualmente, procura-se trabalhar com uma densidade ótima da madeira para conversão à celulose, a qual se encontra entre 0,450 e 0,550 g/cm³. Madeiras acima da densidade ótima, apesar de mostrarem um baixo consumo específico por tonelada de celulose, bem como boas resistências ao rasgo, trazem problemas, como maior consumo de reagentes e aumentando o teor de

rejeitos em virtude da dificuldade de impregnação (FOELKEL, 1978; SOUZA; CARPIM; BARRICHELO, 1986).

Apenas os valores de densidade básica das espécies *Eucalyptus grandis* e *Cordia goeldiana* ficaram dentro do intervalo estipulado como ótimo para a produção de celulose, de acordo com a literatura. Mesmo assim a obtenção de celulose foi possível para todas as espécies avaliadas neste trabalho.

4.2 Composição química percentual das espécies *in natura* e após o processo de branqueamento

A Tabela 2 apresenta os componentes químicos percentuais das espécies estudadas na forma *in natura*.

Tabela 2 Composição química percentual das espécies estudadas na forma *in natura*

Componente	Espécie			
	<i>C. goeldiana</i>	<i>B. parinarioides</i>	<i>P. gigantocarpa</i>	<i>E. grandis</i>
Extrativos	7 ^(5,5*)	4 ^(1,0)	7 ^(1,5)	4 ^(4,0)
Cinzas	0,25 ^(4,0)	0,35 ^(11,4)	0,86 ^(4,6)	0,10 ^(10,0)
Lignina	29 ^(5,2)	28 ^(2,4)	28 ^(1,0)	27 ^(1,1)
Holoceluloses	78 ^(0,5)	77 ^(1,2)	82 ^(1,5)	82 ^(0,2)
Celulose	53 ^(0,4)	54 ^(0,6)	51 ^(1,0)	53 ^(0,2)
Hemiceluloses	25 ^(0,8)	23 ^(1,5)	31 ^(1,6)	29 ^(0,4)

*Coeficiente de variação.

Nota-se que os valores encontrados para extrativos foram superiores nas espécies *Parkia gigantocarpa* e *Cordia goeldiana* em relação às outras estudadas. Ambas as espécies apresentaram valor de 7,0% para extrativos, ficando acima do que é relatado na literatura para folhosas (3±2%) (MORAIS;

NASCIMENTO; MELO, 2005). Os extrativos são componentes acidentais presentes no lume ou parede celular, os quais são constituídos de materiais orgânicos, tais como graxas, óleos, taninos, gomas e resinas. Seus efeitos predominantes estão relacionados à redução da higroscopicidade e permeabilidade da madeira (MENDES, 2001).

A porção inorgânica da madeira, mais conhecida como cinzas, variou de 0,10 – 0,86%. Esses valores foram condizentes com aqueles relatados na literatura, que vai de 0,2 – 0,5% (KLOCK et al., 2005). Porém, no caso de madeiras de zonas temperadas ou tropicais, valores mais altos podem ser encontrados, como ocorreu para a espécie *P. gigantocarpa*.

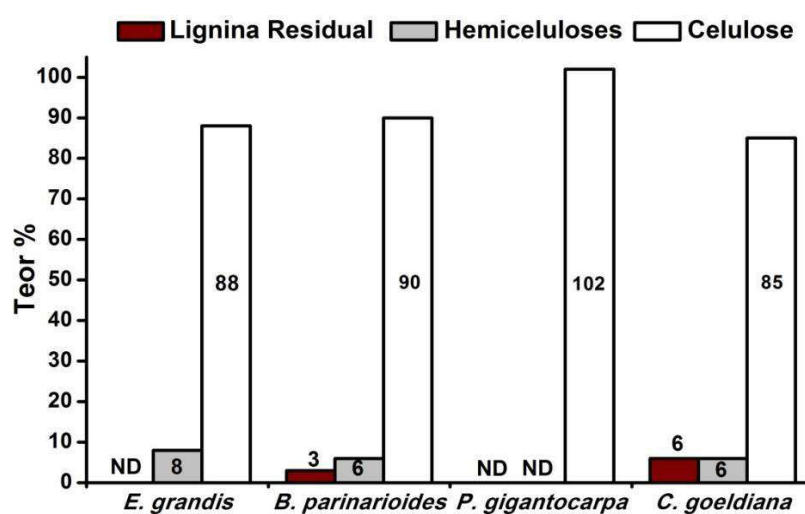
Quanto à lignina, percebe-se que as espécies estudadas apresentaram valores semelhantes, ficando todos dentro do intervalo relatado na literatura para folhosas (15 a 35%) (COLLODETE et al., 2002). Lignina é uma macromolécula de estrutura complexa, constituída de um polímero formado por ligações cruzadas. A lignina é responsável, em parte, pela resistência mecânica das madeiras e funciona também como suporte para dispersão dos metabólitos excretados pelas células (WARDROP, 1971).

A porcentagem de celulose nas espécies também foi similar, sendo ligeiramente superior para a espécie *B. parinarioides*. Em razão de suas propriedades químicas e físicas, bem como à sua estrutura molecular, a celulose preenche sua função como o principal componente da parede celular dos vegetais (KLOCK et al., 2005).

Teores mais altos de hemiceluloses foram observados para as espécies *E. grandis* e *P. gigantocarpa*. O termo hemiceluloses se refere a polissacarídeos de massas moleculares relativamente baixas, os quais estão intimamente associados à celulose nos tecidos das plantas. As hemiceluloses são polímeros em cuja composição pode ocorrer, condensadas em proporções variadas, diversas unidades de açúcar (FENGEL; WEGENER, 1989).

A espécie *B. parinarioides* apresentou menor teor de hemiceluloses, fato que proporcionaria uma vantagem quanto ao isolamento e rendimento em celulose para a produção das nanofibras.

A Figura 7 apresenta os valores dos componentes químicos das espécies estudadas após o processo de branqueamento.



ND – Não detectado

Figura 7 Composição química percentual das espécies estudadas após o processo de branqueamento

Não foi detectada por análise analítica a presença de lignina residual nas fibras branqueadas de *E. grandis* e *P. gigantocarpa*. Já nas espécies *C. goeldiana* e *B. parinarioides* foram detectadas pequenas quantidades (6 e 3%, respectivamente). Tal fato é confirmado pela coloração mais escura apresentada pelos filmes dessas espécies (Figura 8). Navarro, Navarro e Tambourgi (2007) citam que produtos obtidos com base em pastas com teores de lignina residual possuem aplicação limitada, pois o papel produzido a partir dela tende a

escurecer (envelhecer) com certa rapidez, mesmo depois de passar pela etapa de branqueamento, isto porque ocorre oxidação da lignina residual. Os autores, ainda, comentam que a remoção da lignina é de suma importância uma vez que a sua quantidade na pasta interfere na coloração e em sua utilização posterior.

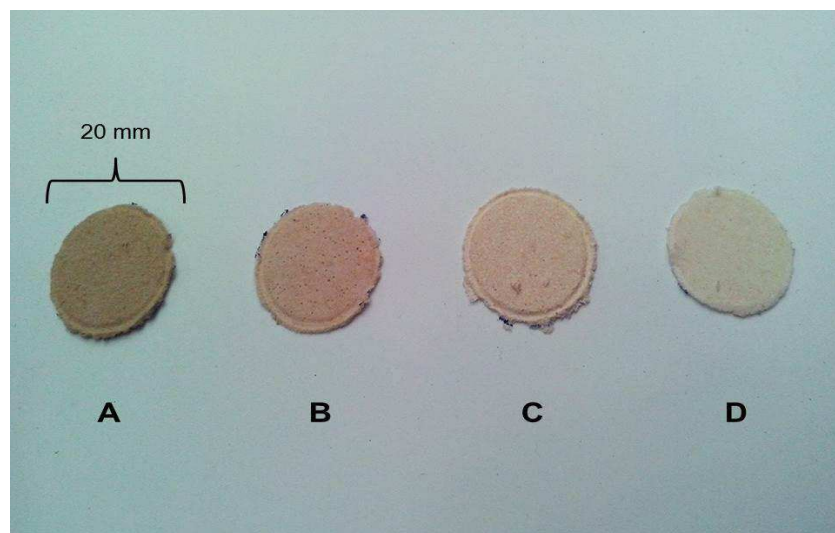


Figura 8 Discos de fibras branqueadas das espécies estudadas; (A) - *Cordia goeldiana*; (B) - *Brosimum parinarioides*; (C) - *Parkia gigantocarpa*; (D) - *Eucalyptus grandis*

O peróxido de hidrogênio reage com a lignina em determinadas condições, sendo bastante usado como alvejante em polpas altamente lignificadas na produção de papel (LOPEZ et al., 2003; RABELO, 2007).

De maneira geral, para produção de nanofibras de celulose pelo método mecânico, é desejada uma remoção eficiente de componentes não-celulósicos. Entretanto, pequenas quantidades residuais de lignina e hemiceluloses não impedem a produção dessas estruturas e diâmetros em escala nanométrica podem ser obtidos (BUFALINO, 2014). Sendo assim, pode-se dizer que os tratamentos mecânicos promoveram a separação dos feixes de fibras e que os

tratamentos químicos e mecânicos realizados foram efetivos para a obtenção de fibras branqueadas com base nas serragens *in natura*.

Segundo Ioelovich (2008), a separação dos feixes em fibras com maior superfície específica em razão dos tratamentos mecânicos resulta em maior exposição da celulose na forma de microfibrilas. A camada mais espessa da parede celular é a S2, que contém feixes de nanofibras dispostos paralelamente uns aos outros e orientados em ângulo agudo em relação ao eixo vertical da madeira.

Após o branqueamento, apenas para a espécie *P. gigantocarpa* não foram detectadas componentes como hemiceluloses e lignina residual. Observam-se, então, tratamentos químicos mais eficientes nessa espécie, fato que pode ter sido facilitado pela baixa densidade básica da madeira.

4.3 Viscosidades

A figura 9 apresenta os valores de viscosidade absoluta (cP) para as polpas sem branqueamento e branqueadas das espécies estudadas.

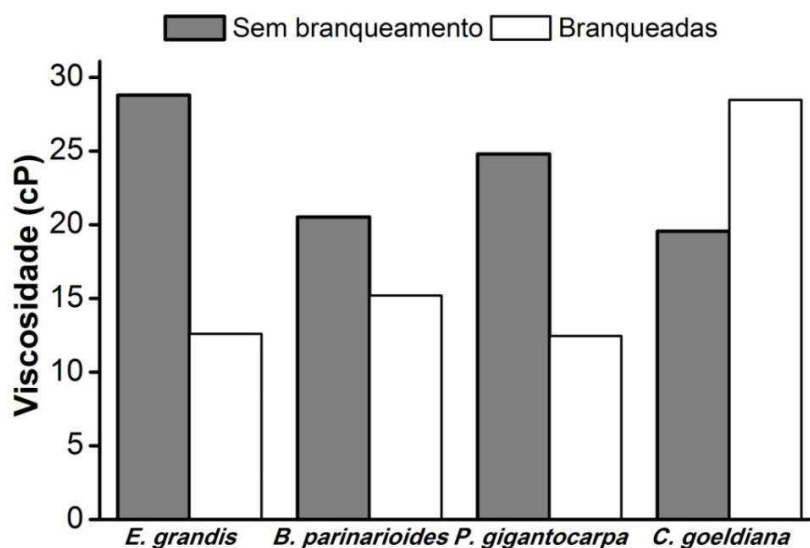


Figura 9 Viscosidade absoluta (cP) para as polpas branqueada e não branqueada das espécies estudadas

Observa-se uma diminuição da viscosidade da polpa celulósica das espécies com o processo de branqueamento. O processo de foi mais severo para a polpa da espécie *E. grandis*, que teve uma redução de 58% no valor de viscosidade. O branqueamento foi menos severo para a espécie *P. gigantocarpa*, que teve uma redução de aproximadamente 25% na viscosidade, indicando que houve maior preservação dos carboidratos nessa espécie.

Para a espécie *Cordia goeldiana*, a viscosidade da polpa branqueada foi superior a da polpa não branqueada. Tal fato pode ter ocorrido em virtude da quantidade de lignina residual presente na polpa. Oliveira, Foelkel e Gomide (1981) comentam sobre a possibilidade de ocorrência de um mascaramento da viscosidade, em razão do teor relativamente alto de lignina residual nas celulosas.

Os valores de viscosidade absoluta foram superiores para as espécies *C. goeldiana* e *B. parinarioides*, estabelecendo-se uma relação direta com os

maiores valores de índice de cristalinidade determinados por Bufalino (2014) para as mesmas espécies em comparação com *E. grandis* e *P. gigantocarpa*. A relação direta entre viscosidade e cristalinidade também foi observada por Viana (2013) para polpa celulósica de *Pinus* sp.

Vasconcelos et al. (2009) mencionam que o aumento da temperatura no processo de polpação diminui o teor de lignina residual, o que é vantajoso, pois a polpa obtida terá um menor teor de lignina e, praticamente, toda hemicelulose é solubilizada da matriz lignocelulósica. É no processo de deslignificação que se associa de maneira mais efetiva o aumento da temperatura com a extensão da deslignificação da reação.

Mocelin (2005) cita que, durante a deslignificação, ocorre também uma redução na viscosidade da polpa. Permitindo-se que a viscosidade da polpa caia para um nível crítico, a resistência da polpa diminui drasticamente.

Milagres et al. (2011) encontraram valores de viscosidade de 39 e 30,5 cP para polpas kraft de *Eucalyptus* spp., pré-deslignificadas com oxigênio, branqueadas com sequências ECF (Elemental chlorine-free) e TCF (Totally chlorine-free), respectivamente.

Segundo Gomide et al. (2005), elevadas viscosidades podem ser indicadoras de boa qualidade, mas não necessariamente determinam alta resistência mecânica das fibras e, conseqüentemente, da polpa.

4.4 Gramaturas e densidades

A tabela 3 apresenta os valores médios das propriedades físicas: espessura, gramatura e densidade aparente dos filmes produzidos, assim como o CV (%) obtido.

Tabela 3 Espessura, gramatura e densidade aparente das folhas de fibras branqueadas e filmes de nanocelulose produzidos

Espécie	Ciclos	Espessura (μm)		Gramatura (g/m^2)		DA (g/cm^3)	
		Média	CV	Média	CV	Média	CV
<i>E. grandis</i>	0*	204	9,2	54,8	4,6	0,27	13,4
	10	21	3,5	25,5	3,6	1,20	5,8
	20	22	7,3	25,8	15,0	1,15	9,3
	30	21	21,4	26,8	27,0	1,26	5,6
	40	24	7,7	29,6	5,9	1,24	12,9
<i>B. parinarioides</i>	0	281	20,7	76,7	18,4	0,28	20,0
	10	32	11,8	34,4	8,6	1,09	3,2
	20	27	5,7	26,6	15,3	1,00	10,5
	30	29	9,8	31,6	11,3	1,08	3,5
	40	25	8,4	27,6	6,0	1,10	5,1
<i>P. gigantocarpa</i>	0	255	11,1	71,9	10,1	0,28	6,1
	10	20	15,4	21,2	14,4	1,09	7,1
	20	25	40,6	30,3	43,6	1,18	9,6
	30	20	22,5	23,2	29,9	1,14	7,3
	40	28	12,7	29,6	13,2	1,12	21,4
<i>C. goeldiana</i>	0	245	12,1	76,3	8,1	0,32	14,0
	10	26	6,8	26,6	11,0	1,03	4,4
	20	24	11,6	28,2	11,8	1,19	7,0
	30	26	21,4	35,5	20,7	1,36	2,6
	40	22	3,4	28,7	3,7	1,24	6,5

DA: Densidade aparente

*Tratamento "0" ou discos de fibras branqueadas

A tabela 3 mostra que os filmes produzidos sem a passagem das fibras pelo moinho apresentaram espessura média bem mais elevada em relação aos filmes nanocelulósicos referentes aos tratamentos com diferentes passes, para todas as espécies. Tal fato pode ser explicado pelos diferentes processos de obtenção das folhas de fibras branqueadas e dos filmes nanoestruturados. Os discos de fibras foram formados conforme uma alíquota de 100 ml de suspensão de fibras branqueadas. Já os filmes de nanocelulose foram obtidos a partir de uma alíquota de 40 ml de suspensão após cada nível de fibrilação a ser avaliado.

Sendo assim, os produtos finais conseqüentemente apresentaram espessuras diferentes.

Nota-se que houve uma diferença entre as espessuras médias mesmo estabelecendo-se uma alíquota fixa de 40 ml de suspensão de nanofibras para cada filme. A maioria dos trabalhos utiliza a técnica de espalhamento (*casting*) na preparação dos filmes. Assis e Silva (2003) citam que a maioria dos filmes processados dessa forma são irregulares quanto à espessura e caracterizados por uma estrutura fibrosa bastante heterogênea.

Ioelovich (2008) afirma que as fibras de madeiras de angiospermas apresentam espessura variando de 15 a 30 μm , ou seja, os filmes nanoestruturados deste trabalho ficaram tão delgados quanto a espessura de uma fibra.

Viana (2013), avaliando filmes celulósicos nanoestruturados baseados na polpa kraft de *Pinus* sp. com diferentes números de passagens pelo moinho desfibrilador, encontrou valores de espessura variando de 53 – 167 μm para filmes deslignificados e de 51 – 180 μm para filmes não-deslignificados. Os autores obtiveram uma diminuição de cerca de três vezes dos tratamentos em que não foram realizadas passagens pelo moinho para os filmes formados por nanofibrilas de celulose.

Machado et al. (2012) encontraram espessuras médias variando de 100 a 150 μm para filmes produzidos com diferentes formulações de amido, glicerol, nanocelulose de fibra de coco e extrato de erva-mate. Nota-se que os valores de espessura dos filmes encontrados na literatura variam de acordo com o material que se utiliza na produção dos mesmos.

A figura 10 mostra a variação da densidade aparente dos filmes de acordo com o número de passagens das fibras pelo moinho.

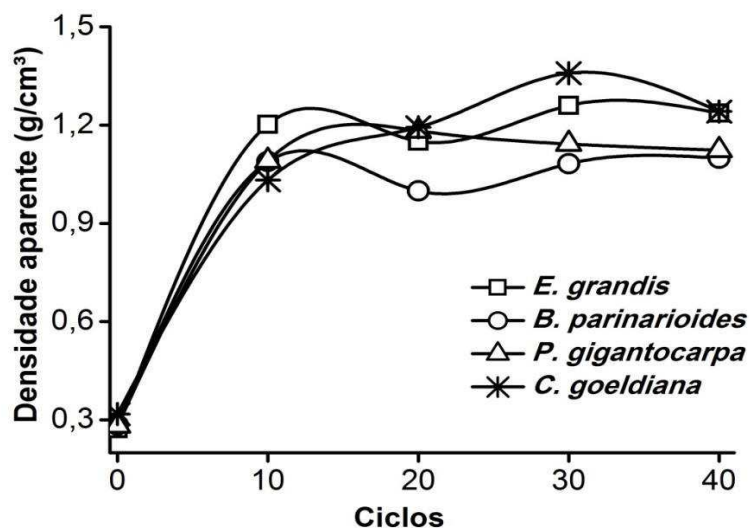


Figura 10 Variação da densidade aparente das folhas de fibras branqueadas e filmes de nanocelulose produzidos, de acordo com o número de passagens pelo moinho

Nota-se que houve uma tendência de aumento nos valores de densidade aparente dos filmes para todas as espécies. O aumento mais expressivo foi observado no intervalo em que ocorreram os 10 primeiros ciclos de fibrilação.

No processo de desfibrilação mecânica ocorre uma diminuição significativa no tamanho das fibras e um conseqüente aumento da área específica das mesmas. Uma maior área específica permite uma maior ligação entre as nanofibrilas e menor espaço vazio ou menor tamanho dos poros entre elas, resultando numa maior densidade e maior transparência (VIANA, 2013). O autor encontrou valores de densidade variando de 0,33 a 1,15 g/cm³. No estudo, também, foi avaliado o número de passagens das fibras pelo *grinder* (0 – 40 passagens), tendência similar à encontrada neste trabalho.

Henriksson et al. (2008) relataram a formação de filmes nanoestruturados tratados com 0,5% de enzima endoglucanase. Os autores

encontraram elevados valores de densidade, chegando a $1,20 \text{ g/cm}^3$, que ficaram próximos aos obtidos para os filmes nanoestruturados deste trabalho.

4.5 Umidade

A Figura 11 mostra a variação da umidade das folhas de fibras branqueadas e dos filmes de nanocelulose produzidos, de acordo com o número de passagens pelo moinho.

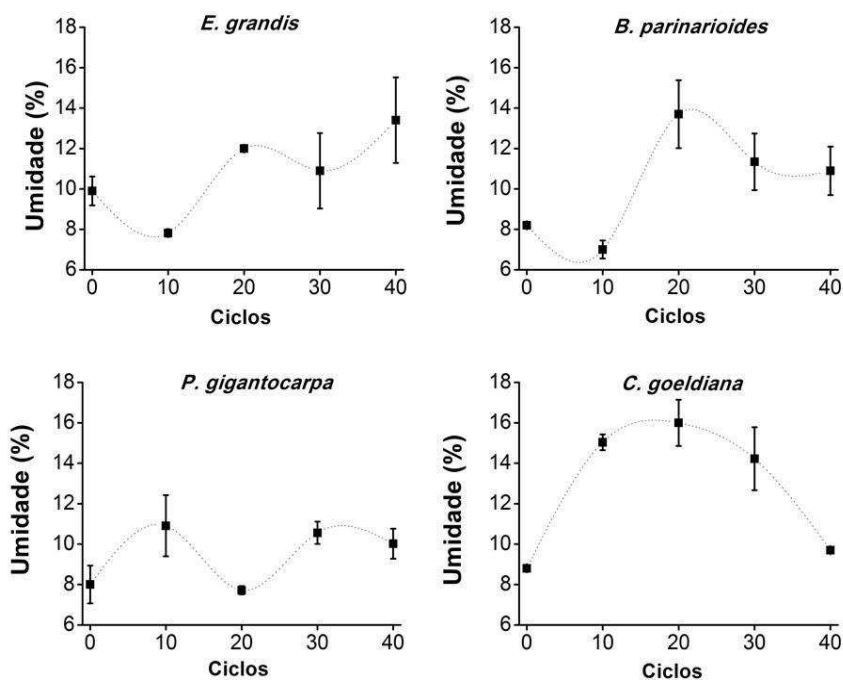


Figura 11 Variação da umidade das folhas de fibras branqueadas e dos filmes de nanocelulose produzidos, de acordo com o número de passagens pelo moinho

Para a espécie *Cordia goeldiana*, houve um aumento notável na umidade nos primeiros estágios de fibrilação. Bufalino (2014) encontrou uma

queda de 10% no valor da cristalinidade de celulose para a espécie, quando foi avaliado o material em que foram realizadas 10 passagens pelo *grinder* (Tabela 4), fato que pode ter contribuído para os altos valores de umidade. O autor não encontrou queda nos valores de cristalinidade da celulose para as outras espécies quando foram avaliadas poucas passagens das fibras pelo moinho desfibrilador. Outro fator que deve ser notado e que pode ter contribuído para o aumento dos valores de umidade da espécie *Cordia goeldiana* é que suas fibras branqueadas apresentaram teores de componentes não celulósicos residuais maiores em relação às outras espécies. Adicionalmente, com maior fibrilação, as hemiceluloses podem ficar mais expostas, uma vez que o método *casting* mantém os componentes químicos no material.

Tabela 4 Índice de cristalinidade das fibras branqueadas nos níveis de desagregação avaliados

Espécie	Ciclos				
	0	10	20	30	40
<i>C. goeldiana</i>	77	69	70	73	68
<i>B. parinarioides</i>	77	72	71	68	70
<i>P. gigantocarpa</i>	76	76	76	74	74
<i>E. grandis</i>	74	74	72	72	72

Fonte: Bufalino (2014)

No geral, menores valores de umidade foram observados para a espécie *Parkia gigantocarpa*, a remoção total de componentes não celulósicos (Figura 9) pode ser a explicação para tal fato.

Para as espécies *E. grandis* e *B. parinarioides* observou-se um ganho expressivo de umidade no intervalo de 10 para 40 ciclos. A maior quantidade de ciclos de fibrilação faz com que as fibras obtenham maior área superficial, conseqüentemente, haverá mais sítios de ligação da celulose com a água.

Comparados com filmes e compósitos provenientes de outras matérias-primas, filmes de nanocelulose apresentaram menor umidade, o que pode ser vantajoso para determinadas aplicações. Para compósitos à base de proteína de torta de mamona e reforçados com fibras de celulose de eucalipto, foram determinados valores de umidade de 21% (OLIVEIRA, 2013). Enquanto para filmes à base de milho e de caseinato de sódio reforçados com fibras de celulose, foram determinadas umidades de 15%-21% (CARVALHO et al., 2001) e 19-21% (PEREDA et al., 2011), respectivamente.

4.6 Absorção de vapor de água

As figuras 12 e 13 mostram a variação dos valores médios de absorção de vapor de água após duas e vinte e quatro horas das folhas de fibras branqueadas e dos filmes de nanocelulose produzidos para cada espécie.

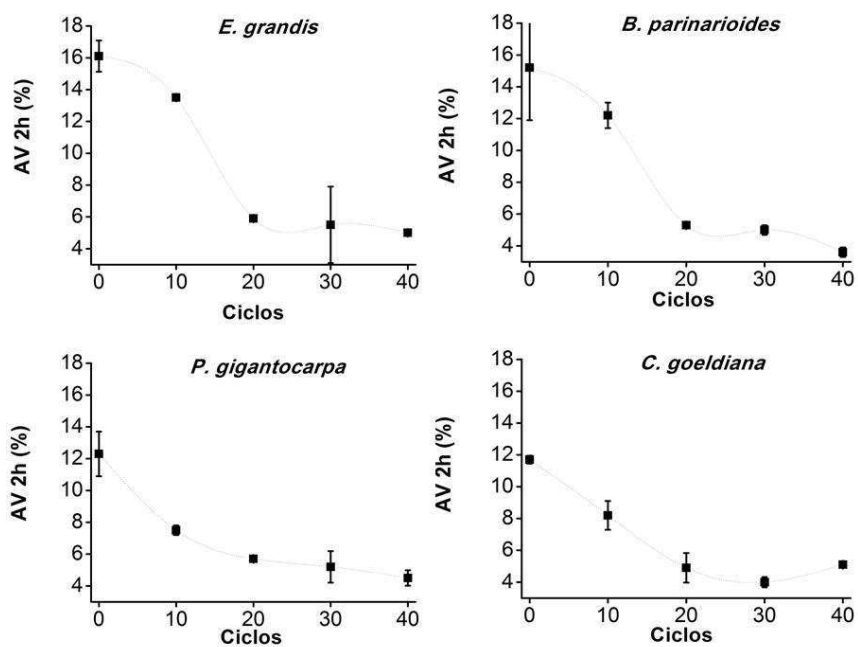


Figura 12 Variação da absorção de vapor d'água após duas horas das folhas de fibras branqueadas e dos filmes de nanocelulose produzidos, de acordo com o número de passagens pelo moinho

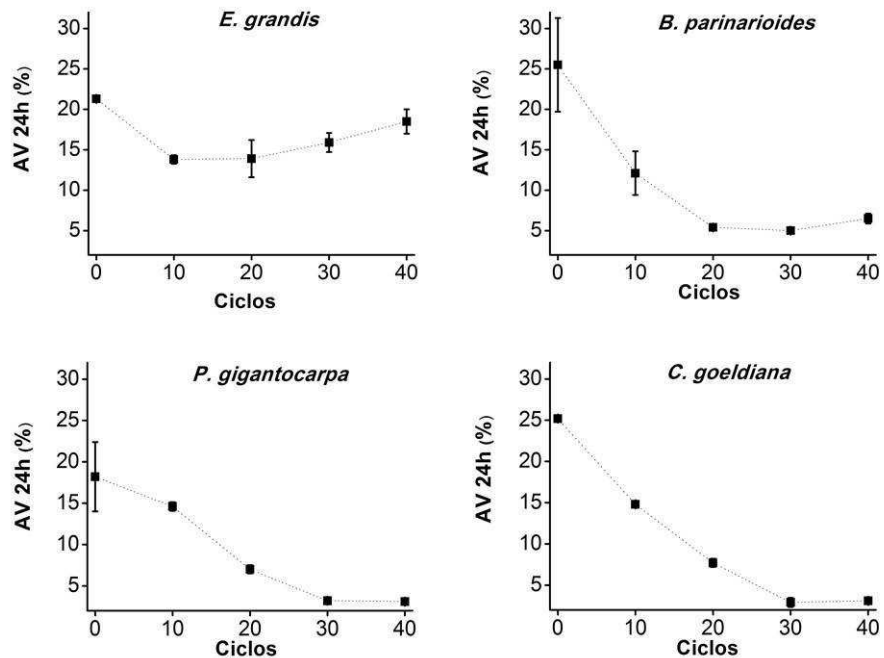


Figura 13 Variação da absorção de vapor d'água após vinte e quatro horas das folhas de fibras branqueadas e dos filmes de nanocelulose produzidos, de acordo com o número de passagens das fibras pelo *grinder*

A figura 13 mostra claramente que houve uma diminuição dos valores de absorção de vapor, após duas horas, à medida que foram realizados os ciclos de tratamento mecânico nas fibras. Tal tendência foi observada para as quatro espécies avaliadas.

Para o tempo de vinte e quatro horas (Figura 13), a diminuição dos valores de absorção ficou mais nítida ao se comparar os filmes produzidos com fibras sem tratamento com aqueles produzidos com base em fibras tratadas mecanicamente. As tendências de queda foram observadas para todas as

espécies, exceto para os filmes de *E. grandis*, nos quais foi notado um aumento da absorção de vapor a partir do ponto em que foram realizados 20 ciclos.

A menor absorção de vapor de água mostrada pelos filmes nanocelulósicos, quando comparada às folhas produzidas com polpa celulósicas sem tratamento mecânico, já foi verificada por outros autores em trabalhos passados. A tendência encontrada neste trabalho pode ser explicada pela estrutura bastante compacta e menor porosidade que estes filmes apresentam, diminuindo, desta forma, a penetração de água (DUFRESNE, 2012).

Cristiano (2009), avaliando filmes formados por gelatina e caseína (50/50%), encontrou valores de 59,0% e 59,7% para absorção de vapor, após vinte e quatro horas em filmes, utilizando-se sorbitol (plastificante) e EDC (reticulante), respectivamente. Para filmes produzidos exclusivamente com gelatina (100%) e caseína (100%), o autor encontrou o valor de 44,2% para a propriedade. Tais valores ficaram acima de todos os encontrados neste trabalho.

4.7 Absorção de água em vinte e quatro horas

A Figura 14 mostra a variação da absorção de água após vinte e quatro horas dos filmes produzidos, de acordo com o número de passagens pelo *grinder*.

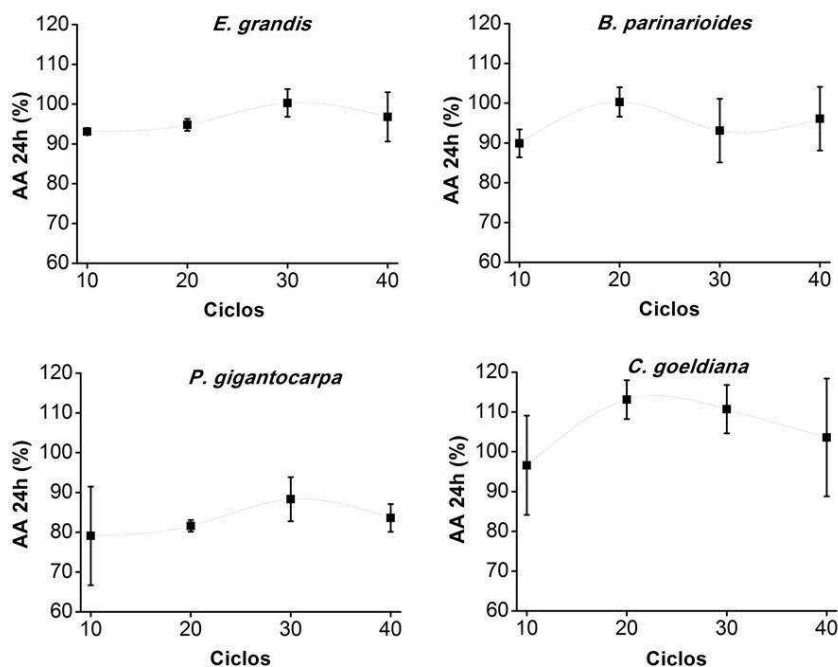


Figura 14 Variação da absorção de água após vinte e quatro horas dos filmes produzidos, de acordo com o número de passagens pelo moinho.

As folhas de fibras branqueadas produzidas com fibras sem tratamento mecânico prévio foram degradadas em razão do contato direto com a água.

Nota-se que os filmes produzidos com madeira de *Cordia goeldiana*, no geral, apresentaram valores de absorção de água maiores em relação às outras espécies. Nesse caso a tendência observada foi a mesma para umidade. Tal fato pode ser devido a diminuição do índice de cristalinidade da celulose utilizada para a produção dos filmes nanoestruturados.

Os filmes produzidos a partir das espécies *E. grandis* e *B. parinarioides* apresentaram uma oscilação de valores à medida que foram realizados os ciclos de fibrilação, porém observa-se que a absorção após vinte e quatro horas variou entre 90 e 100%.

Os filmes da espécie *P. gigantocarpa* apresentaram as menores médias de absorção. Tal fato pode ter ocorrido em virtude da remoção mais efetiva dos componentes não celulósicos (hemiceluloses), conseqüentemente, ocasionando melhor isolamento das celulosas.

Assis e Silva (2003), estudando filmes finos de quitosana processados em diversas concentrações (3, 10, 15, 20 e 50 g/L), encontraram valores para absorção de água variando de 50 a 90%.

As figuras 15 e 16 mostram o aspecto visual da superfície dos filmes de celulose microfibrilada após o ensaio de absorção de água.

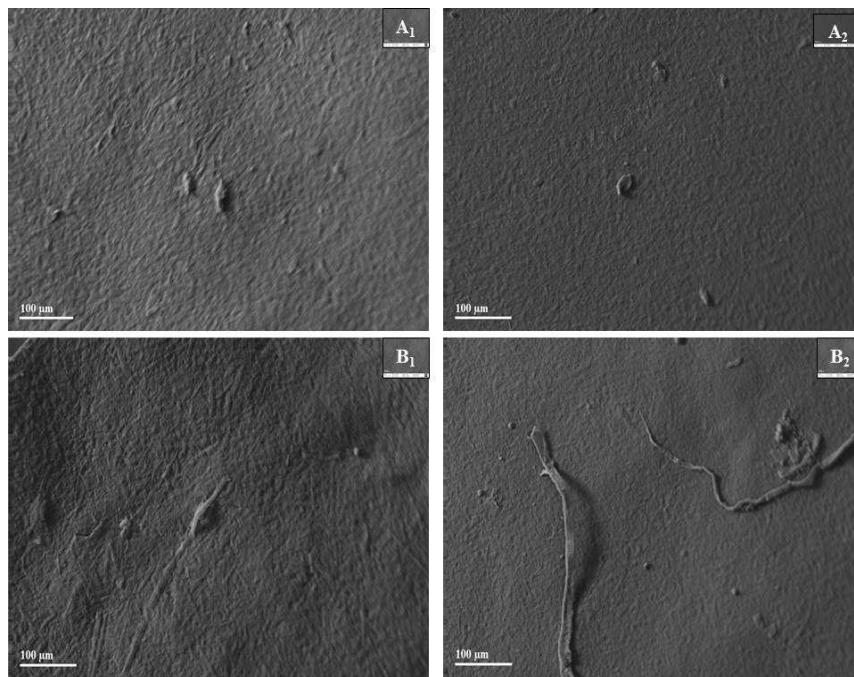


Figura 15 Aspecto superficial dos filmes após o teste de absorção de água após vinte e quatro horas em um aumento de 464x; A₁ e A₂: micrografias de MEV dos filmes de *E. grandis* após 10 e 40 ciclos, respectivamente; B₁ e B₂: micrografias de MEV dos filmes de *B. parinarioides* após 10 e 40 ciclos, respectivamente

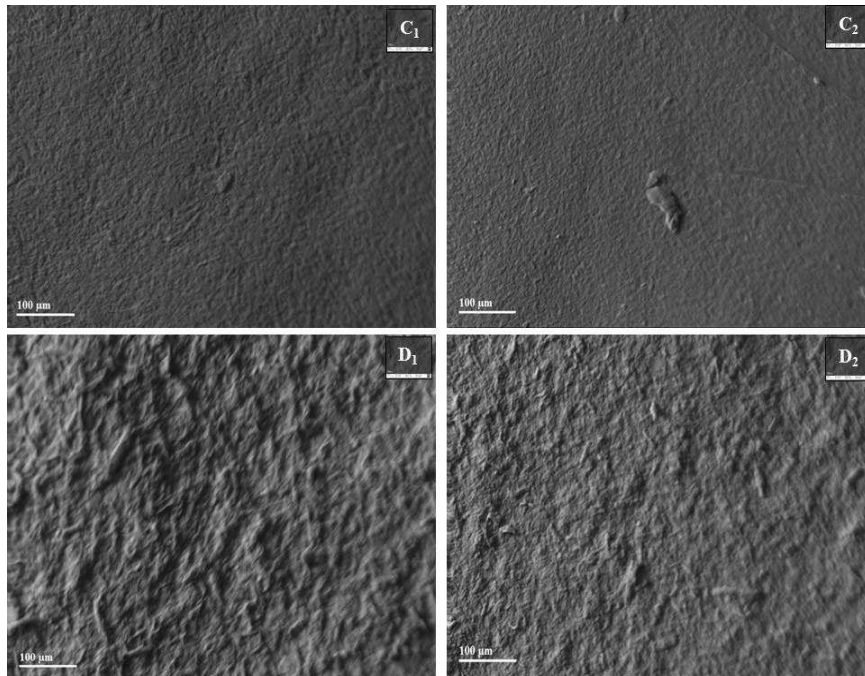


Figura 16 Aspecto superficial dos filmes após o teste de absorção de água após vinte e quatro horas em um aumento de 464x; C₁ e C₂: micrografias de MEV dos filmes de *P. gigantocarpa* após 10 e 40 ciclos, respectivamente; D₁ e D₂: micrografias de MEV dos filmes de *C. goeldiana* após 10 e 40 ciclos, respectivamente

Em razão do maior número de passagens das fibras pelo *grinder*, os filmes produzidos com 40 ciclos de moagem, no geral, apresentaram superfície com menor rugosidade em relação aos de 10 ciclos.

Para as espécies *E. grandis* e *B. parinarioides* percebe-se uma ligeira melhora no aspecto superficial dos filmes do menor para o maior nível de fibrilação. Para a espécie *P. gigantocarpa*, essa melhora é pouco evidente, já que a própria serragem *in natura* já se apresentava bastante degradada e heterogênea. Os sucessivos ciclos de fibrilação podem ter ocasionado em quebras das fibras ao longo de seu comprimento. Já para a espécie *C. goeldiana* houve uma

melhora intensa no aspecto superficial, embora a imagem mostre elevada rugosidade nos filmes produzidos com maior nível de fibrilação.

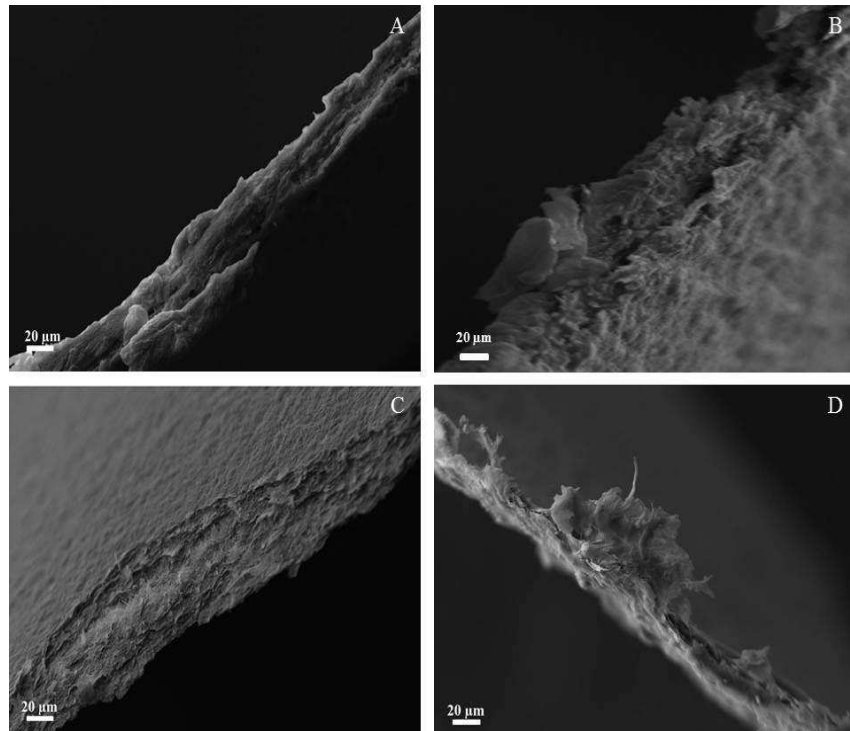


Figura 17 Micrografias de MEV da região da fratura dos filmes (30 ciclos) após o teste de absorção de água após vinte e quatro horas; aumento de 1050x; A: *Eucalyptus grandis*; B: *Brosimum parinarioides*; C: *Parkia gigantocarpa*; D: *Cordia goeldiana*

As imagens obtidas das fraturas dos filmes nanoestruturados mostram que a compactação lateral dos mesmos se manteve após o teste de absorção de água após vinte e quatro horas.

4.8 Absorção COBB₆₀

A Figura 18 mostra a variação da absorção Cobb₆₀ dos filmes produzidos, de acordo com o número de ciclos de passagens das fibras pelo *grinder*.

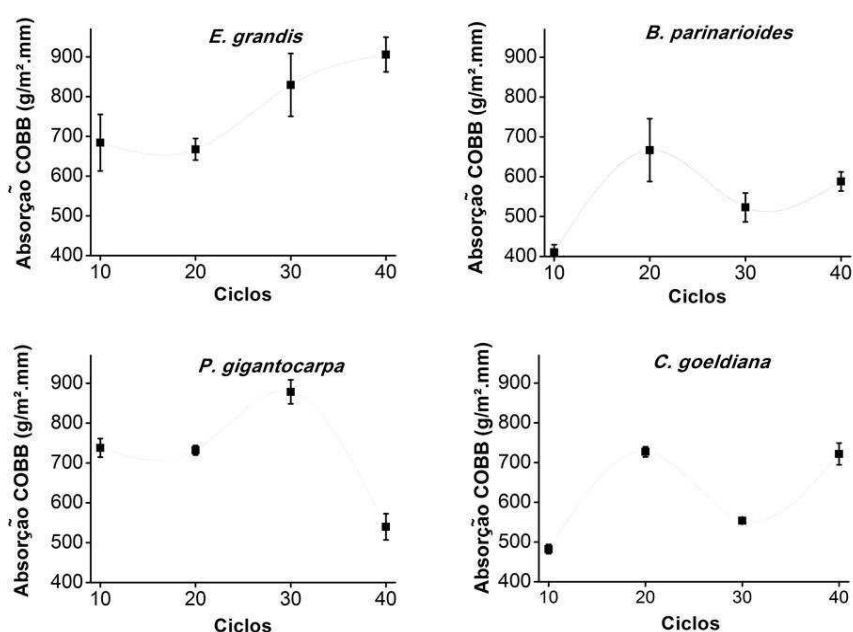


Figura 18 Variação da absorção Cobb₆₀ dos filmes produzidos, de acordo com o número de passagens das fibras pelo *grinder*

Os filmes produzidos com fibras, sem o tratamento mecânico prévio, foram totalmente degradados, não sendo possível a avaliação dos mesmos.

Percebe-se, no geral, que a absorção foi menor para as espécies *Cordia goeldiana* e *B. parinarioides*, o que não foi observado no teste de absorção após vinte e quatro horas. Tal fato pode ter ocorrido em razão da presença de lignina residual presente nas duas espécies após os tratamentos químicos, que inibiram a

absorção inicial de água. Silva et al. (2009) citam que a lignina é um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, constituída por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil.

Viana (2013) encontrou valores de absorção de 1510 g/m².mm, para filmes nanocelulósicos produzidos a partir de fibras deslignificadas de *Pinus* tratadas mecanicamente com 10 passagens pelo moinho desfibrilador. A absorção foi menor ao se avaliar os mesmos filmes feitos com material não-deslignificado (1143 g/m².mm). Tais valores ficaram acima dos encontrados neste trabalho considerando todas as espécies estudadas.

4.9 Degradação após vinte e quatro horas

A Figura 19 mostra a variação da degradação após vinte e quatro horas de imersão em água dos filmes produzidos, de acordo com o número de passagens das fibras pelo *grinder*.

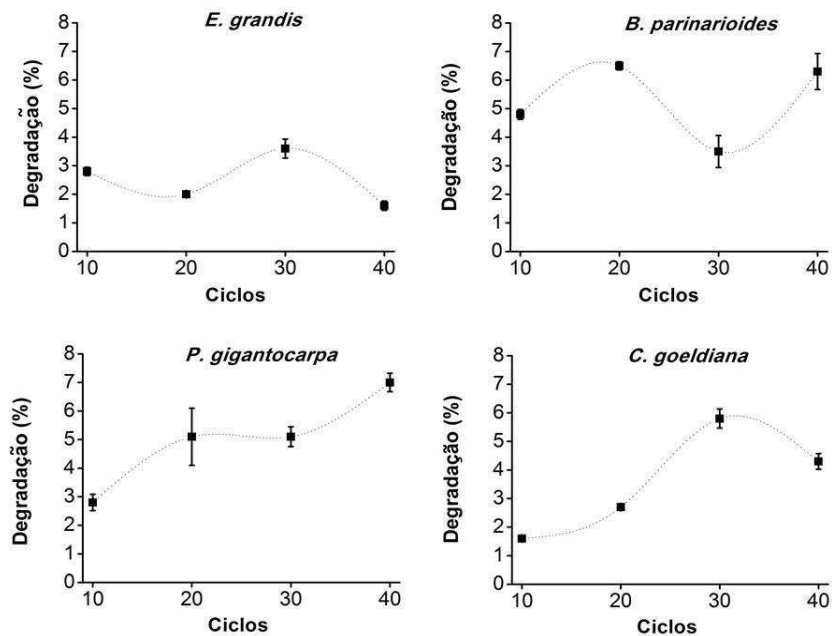


Figura 19 Variação da degradação após vinte e quatro horas de imersão em água dos filmes produzidos, de acordo com o número de passagens das fibras pelo *grinder*

Como as folhas de fibras branqueadas produzidas com “0 passagens” das fibras pelo moinho desfibrilador ficaram desmanchadas após a imersão em água, considerou-se que obtiveram degradação total. Nota-se que os valores de degradação foram baixos para todas as espécies nos demais níveis de fibrilação.

Analisando-se as tendências à medida que o número de ciclos de fibrilação é aumentado, é possível notar que, no geral, a menor degradação foi observada para os filmes de *E. grandis*. É possível estabelecer uma relação direta entre esse fato e o resultado obtido por Bufalino (2014). O autor encontrou valores de resistência mecânica absoluta superiores para filmes de celulose microfibrilada de *E. grandis* em comparação às espécies amazônicas estudadas.

Para os filmes de *P. gigantocarpa*, percebe-se que houve um aumento da degradação do ponto de 10 para o de 20 ciclos. Esse aumento voltou a ocorrer do ponto de 30 para 40 ciclos. Tal fato pode ter ocorrido em função da baixa densidade básica da espécie (0,281 g/cm³) em relação às outras estudadas. Bufalino (2014), observando imagens de MEV e MET das serragens *in natura* das espécies, notou um maior estágio de degradação e heterogeneidade para *P. gigantocarpa* em relação às outras. Com os ciclos sucessivos de passagens pelo moinho é esperado que essa degradação aumente, estabelecendo-se uma relação direta com a tendência encontrada neste trabalho.

Para a espécie *B. parinarioides*, nota-se uma oscilação dos valores, não sendo possível estabelecer uma tendência de degradação ao longo da realização do tratamento mecânico. O mesmo pode-se dizer dos filmes produzidos a partir da espécie *C. goeldiana*, para a qual se observou um aumento dos valores de degradação até o ponto de 30 passagens, porém para 40 passagens esse valor foi inferior.

Fakhouri et al. (2007), estudando filmes compostos elaborados baseados em gelatina e diferentes tipos de amido nativo, encontraram valores de solubilidade em água de 24,38% para biofilmes elaborados a partir de gelatina e trigo e de 30,2% para aqueles elaborados a partir de gelatina e arroz.

Fakhouri e Collares (2006) encontraram valores de solubilidade de 31,41% em biofilmes formados por 10% de gelatina e 3% de amido de milho nativo.

Esta propriedade direciona a aplicação do biofilme como embalagem de produtos alimentícios. Em alguns casos, a sua total solubilização em água pode ser benéfica, como nos produtos semiprontos destinados ao preparo sob cozimento. Entretanto, quando o alimento é líquido ou então exsuda uma solução aquosa, biofilmes de elevada solubilidade não são indicados (FAKHOURI et al., 2007).

4.10 Permeância ao vapor d'água

A Figura 20 mostra a variação da permeabilidade ao vapor d'água das folhas de fibras branqueadas e dos filmes produzidos, de acordo com o número de passagens das fibras pelo *grinder*.

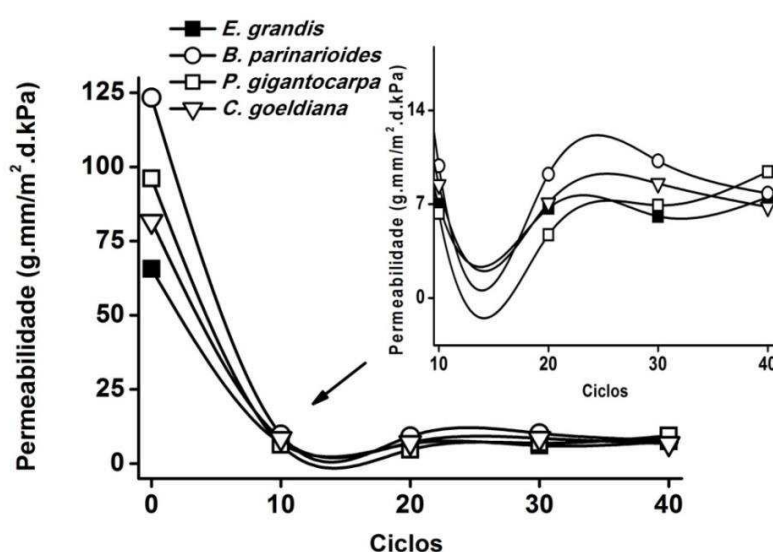


Figura 20 Variação da permeabilidade dos discos de fibras branqueadas e filmes de nanocelulose produzidos, de acordo com o número de passagens das fibras pelo *grinder*

Nota-se pelo gráfico, que houve uma queda brusca da permeabilidade das folhas de fibras branqueadas produzidas com 0 ciclos de moagem para os filmes em que se procedeu aos tratamentos mecânicos. Os valores de permeabilidade diminuem com a presença de nanofibrilas. Os resultados estão relacionados com a estrutura densa encontrada nos filmes nanoestruturados e com a menor porosidade apresentada por eles, o que ocasionaria em maior dificuldade para a passagem do vapor.

No geral, foi observado que a partir do momento em que houve a realização de 10 ciclos de moagem, a diferença entre os valores de permeabilidade foram pouco evidentes. O maior entrelaçamento na estrutura dos filmes em que foram realizados mais ciclos de fibrilação não ocasionou em maior dificuldade para a passagem do vapor. No entanto, algumas considerações podem ser feitas.

Nota-se que a espécie *B. parinarioides* apresentou permeabilidade ligeiramente superior às outras espécies até o ponto de 30 ciclos. Tal fato pode ter ocorrido em virtude da menor densificação dos filmes da espécie, o que permitiria uma passagem de maior quantidade de vapor para dentro da célula de permeabilidade.

A espécie *P. gigantocarpa* apresentou menores valores de permeabilidade nos pontos de 10 e 20 ciclos de moagem, porém em 40 ciclos o valor apresentado para permeabilidade foi o maior entre as espécies.

As folhas e filmes de *E. grandis* apresentaram os menores valores de permeabilidade nos pontos de 0 e 30 ciclos de passagem pelo moinho desfibrilador. Tal fato, provavelmente, é consequência da maior compactação da estrutura dos filmes, que foi observada nos valores para densidade aparente. Essa maior densificação dos filmes da espécie pode estar relacionada à maior densidade básica do *E. grandis* em comparação com as espécies amazônicas em questão.

Comparados com filmes e compósitos, provenientes de outras matérias-primas, filmes de nanocelulose apresentaram valores semelhantes para permeabilidade, o que pode ser vantajoso para determinadas aplicações. Para compósitos à base de gelatina e amido de trigo, foram determinados valores de permeabilidade ao vapor de 5,53 g.mm/m².d.kPa (FAKHOURI et al., 2007). Enquanto para filmes à base de proteína de torta de mamona e reforçados com

fibras de celulose de eucalipto, foram determinadas permeabilidades variando entre 15,36 e 19,44 g.mm/m².d.kPa (OLIVEIRA, 2013).

Kamper e Fennema (1984) encontraram valores de PVA para filmes de hidroxipropilmetilcelulose de 1,92 g.mm/m².d.kPa.

5 CONCLUSÕES

No geral, os tratamentos químicos (alcalino e branqueamento) foram eficientes no isolamento da celulose, sem que ocorresse sua degradação.

Os resíduos de *P. gigantocarpa* apresentaram remoção mais efetiva de componentes não celulósicos. Para a *C. goeldiana* essa remoção foi menos eficiente.

Foi possível produzir filmes de celulose microfibrilada a partir dos resíduos madeireiros independente do número de passagens no moinho microfibrilador.

Houve melhora considerável nas propriedades físicas dos filmes a partir do ponto em que se procederam aos tratamentos mecânicos.

As propriedades de permeabilidade e absorção de vapor apresentaram forte relação com a densidade aparente dos filmes.

De forma geral, pode-se dizer que os filmes produzidos com *E. grandis* obtiveram melhores resultados para as propriedades físicas.

Em condições laboratoriais, dentre as espécies amazônicas estudadas, a *C. goeldiana* obteve melhores resultados para as propriedades físicas.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, F. S. **Influência da carga alcalina no processo de polpação L-solids para madeiras de eucalipto**. 2003. 115 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E-104-85**: standard practice for maintaining constant humidity by means of aqueous solutions. Pennsylvania, 1991. 5 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E96-95**: standard test method for water vapor transmission of material. Philadelphia, 1995. 8 p.

ANDRESEN, M.; STENIUS, P. Water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobized microfibrillated cellulose. **Journal of Dispersion Science and Technology**, Trondheim, v. 28, n. 6, p. 837-844, 2007.

ASSIS, O. B. G.; SILVA, V. L. da. Caracterização estrutural e da capacidade de absorção de água em filmes Finos de quitosana processados em diversas concentrações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 13, n. 4, p. 223-228, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE. **Estudo setorial 2009 ano base 2008**. Disponível em: <[http:// www.abimci.com.br/](http://www.abimci.com.br/)>. Acesso em: 13 out. 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7989**: pasta celulósica e madeira: determinação de lignina insolúvel em ácido. Rio de Janeiro, 2010a. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11941**: madeira: determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003a. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13999**: papel, cartão, pastas celulósicas e madeira: determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525°C. Rio de Janeiro, 2003b. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14853**: madeira: determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona. Rio de Janeiro, 2010b. 3 p.

AZEVEDO, M. A. B. **Diferentes processos de branqueamento da celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade**. 2012. 158 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

BAWA, S. R. et al. Protecting new ideas and inventions in nanomedicine with patents. **Nanomedicine**, Ashburn, v. 1, n. 2, p. 150-158, 2005.

BORGES, J. G. **Obtenção de nanofibras via hidrólise enzimática de polpa de eucalipto por celulasas de *Aspergillus niger* e produção de biomassa extracelular por fungo isolado de cacau**. 2012. 157 p. Dissertação (Mestre em Ciência de Alimentos) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

BROWNING, B. L. **The chemistry of wood**. New York: Interscience, 1963. 689 p.

BRUCE, D. M. et al. High-performance composites from low-cost plant primary cell walls. **Compos Part A**, Burnt Island, v. 36, n. 11, p. 1486-1493, 2005.

BUFALINO, L. **Filmes de nanocelulose a partir de resíduos madeireiros da Amazônia**. 2014. 106 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

CARVALHO, A. J. F. et al. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 45, n. 3, p. 183-188, 2001.

COLODETTE, J. L. et al. **Apostila do curso tecnologia de fabricação de celulose e seus impactos ambientais: fundamentos e tendências.** Viçosa, MG: UFV, 2002. 100 p.

CORRÊA, A. de A. Polpas semiquímicas de folhosas da Amazônia, da família Moraceae comparadas com pastas semiquímicas de essências papeleiras de reflorestamento. **Acta Amazônica**, Manaus, v. 20, p. 239-255, 1990. Número único.

CRISTIANO, C. M. Z. **Blendas formadas por caseína e gelatina: efeito da adição de plastificante e de agente reticulante e interações com copolímeros.** 2009. 139 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

CUQ, B. et al. Functional properties of myofibrillar protein-based biopackaging as effected by film thickness. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 61, n. 3, p. 580-584, 1996.

DÉTIENNE, P.; JACQUET, P. **Atlas d'identification des bois de l'Amazonie et des régions voisines.** Paris: Centre Technique Forestier Tropical, 1983. 640 p.

DREXLER, K. E. **Engines of creation 2.0: the coming era of nanotechnology.** New York: Anchor Books, 2007. 646 p. Disponível em: <<http://www.wowio.com/users/product.asp?BookId=503>>. Acesso em: 25 out. 2014.

DUFRESNE, A. **Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials.** Berlin: W. de Gruyter, 2012. 460 p.

FAKHOURI, F. M.; COLLARES, F. P. Impact of drying conditions on the properties of biofilms based on gelatin and different types of corn and manioc starch. In: INTERNATIONAL DRYING SYMPOSIUM, 15., 2006, Budapeste. **Proceedings...** Budapeste: Szent István University, 2006. p. 1531-1534.

FAKHOURI, F. M. et al. Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 2, p. 369-375, abr./jun. 2007.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: W. de Gruyter, 1989. 613 p.

FOELKEL, C. E. B. Madeira de eucalipto: da floresta ao digestor. In: CONGRESSO BRASILEIRO SOBRE QUALIDADE DA MADEIRA, 1., 1978, Piracicaba. **Anais...** Piracicaba: IPEF, 1978. p. 25.

GOMIDE, J. L. et al. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 29, n. 1, p. 129-137, jan./fev. 2005.

GONTARD, N. et al. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapor permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 29, n. 1, p. 39-50, Feb. 1994.

HASSAN, C. M.; PEPPAS, N. A. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods: biopolym/PVA hydrogels/anionic. In: _____. **Advances in polymer science**. West Lafayette: Springer, 2000. p. 37-65.

HAYASHI, H.; SHIMO, T. Automobile outside plates with good surface smoothness from cellulose fibre prepreps. **Japan Kokai Tokkyo Koho**, Tokyo, p. 136053-136059, 2006.

HENRIKSSON, M. et al. Cellulose nano-paper structures and high toughness. **Biomoleculares**, Stockholm, v. 9, n. 6, p. 1579-1585, 2008.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 1, n. 28, p. 231-240, 2008.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Madeiras brasileiras**. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/lpf/madeiras/características>>. Acesso em: 13 set. 2014.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Informações sobre madeiras**. Disponível em: <<http://www.ipt.br/informacoes-madeiras>>. Acesso em: 9 set. 2014.

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

IOELOVICH, M. Structure and properties nano-particles used in paper compositions. In: **TECNICELPA CONFERENCE AND EXHIBITION**, 21., 2010, Lisboa. **Anais...** Lisboa: International Fair of Lisboa, 2010. p. 1-7.

KAMPER, S. L.; FENNEMA, O. Water vapor permeability of edible bilayer films. **Journal of Food Science**, Madison, v. 49, n. 6, p. 1478-1481, 1984.

KENNEDY, F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. **Wood and cellulose: industrial utilization, biotechnology, structure and properties**. Chichester: Ellis Horwood, 1987. 664 p.

KLOCK, U. et al. **Química da madeira**. 3. ed. Curitiba: UFPR, 2005. 86 p. Apostila.

LIMA, N. N. **Painéis laminados e particulados à base de madeiras tropicais da Amazônia**. 2011. 207 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

LOPES, M. de C. **Agrupamento de árvores matrizes de *Eucalyptus grandis* em função das variáveis dendrométricas e das características tecnológicas da madeira**. 2003. 93 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.

LOPEZ, F. et al. Optimization of hydrogen peroxide in totally chlorine free bleaching of cellulose pulp from olive tree residues. **Bioresource Technology**, Essex, v. 87, n. 3, p. 255-261, 2003.

LOUREIRO, A. A. et al. **Essências madeireiras da Amazônia**. Manaus: INPA, 1979. v. 2, 187 p.

MACHADO, B. A. S. et al. Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 42, n. 11, p. 2085-2091, nov. 2012.

MENDES, L. M. ***Pinus spp.* na produção de painéis de partículas orientadas (OSB)**. 2001. 156 p. Tese (Doutorado em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

MESQUITA, J. P. **Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais**. 2012. 165 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

MILAGRES, F. R. et al. Branqueamento de polpa de eucalipto com sequências curtas. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 1, p. 159-166, 2011.

MIMMS, A. **Kraft pulping: a compilation of notes**. Atlanta: TAPPI, 1993. 181 p.

MOCELIN, E. Z. **Antraquinona e surfactante para otimização do processo kraft com *Pinus spp.*** 2005. 84 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, Madison, v. 40, n. 769, p. 3941-3994, May 2012.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira do *Pinus oocarpa*: parte II, caracterização estrutural da lignina de madeira moída. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 29, n. 3, p. 471-478, maio/jun. 2005.

NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nanoorder- unit web-like network structure. **Applied Physics A**, Berlin, v. 80, n. 1, p. 155-159, 2005.

NAVARRO, R. M. S.; NAVARRO, F. M. S.; TAMBOURGI, E. B. Estudo de diferentes processos de obtenção da pasta celulósica para fabricação de papel. **Revista Ciências & Tecnologia**, Campinas, v. 1, n. 1, p. 1-5, 2007.

NOGI, M.; YANO, H. Optically transparent nanofiber sheets by deposition of transparent materials: a concept for a roll-to-roll processing. **Applied Physics Letters**, Kyoto, v. 94, n. 23, p. 1-4, 2009.

NOGI, M.; YANO, H. Transparent nanocomposites based on cellulose produced by bacteria offer potential innovation in the electronics device industry. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 20, n. 10, p. 1849-1852, 2008.

NYGÅRDS, S. **Nanocelulose in pigment coatings**: aspects of barrier properties and printability in offset. 2011. 42 p. Dissertation (Master's in Physics-Chemistry) - Linköping University, Linköping, 2011.

NYSTROM, G.; MIHRANYAN, A. A nanocellulose polypyrrole composite based on microfibrillated cellulose from wood. **Journal of Physics Chemistry B**, Uppsala, v. 114, n. 12, p. 4178-4182, 2010.

OKSMAN, K. et al. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 66, n. 15, p. 2776-2784, 2006.

OLIVEIRA, L. M. et al. **Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis**. Campinas: CETEA, 1996. 219 p.

OLIVEIRA, R. C.; FOELKEL, C. E. B.; GOMIDE, J. L. Misturas de madeiras de *Pinus strobus* var. *chiapensis* e *Eucalyptus urophylla* na polpação Kraft. **O Papel**, São Paulo, v. 42, n. 1, p. 67-78, 1981.

OLIVEIRA, T. G. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis à base de proteína da torta de mamona (*Ricinus communis* L.) modificada com glioxal e reforçadas com fibras de celulose**. 2013. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia de Alimentos) - Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2013.

OUGIYA, H. et al. Emulsion-stabilizing effect of bacterial cellulose. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry**, Kanagawa, v. 61, n. 9, p. 1541-1545, 1997.

OZA, K. P.; FRANK, S. G. J. Microcrystalline cellulose stabilized emulsions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, Columbus, v. 7, n. 5, p. 543-561, 1986.

PEREDA, M. et al. Structure and properties of nanocomposite films based on sodium caseinate and nanocellulose fibers. **Journal and Food Engineering**, Kidlington, v. 103, n. 1, p. 76-83, 2011.

PHILIPP, P.; ALMEIDA, M. L. O. d'. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo: IPT, 1988. 964 p.

PINTO JÚNIOR, J. E.; AHRENS, S. **Aspectos socioeconômicos, ambientais e legais da eucaliptocultura**. Viçosa, MG: EMBRAPA Florestas, 2010. 6603 p.

QUEIROZ, S. C. S. et al. Influência da densidade básica da madeira na qualidade da polpa kraft de clones híbridos de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden X *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 28, n. 6, p. 901-909, nov./dez. 2004.

RABELO, S. C. **Avaliação de desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar**. 2007. 47 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. de L. et al. **Embalagens plásticas flexíveis**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002. 267 p.

SILVA, J. C. Eucalipto: a madeira do futuro. **Revista da Madeira**, São Paulo, p. 1-114, 2001. Edição especial.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SOBRAL, P. J. A. Propriedades funcionais de biofilmes de gelatina em função da espessura. **Ciência & Engenharia**, Uberlândia, v. 8, n. 1, p. 60-67, 1999.

SOUZA, F. S. **Obtenção de nanofibras de curauá e aplicação como reforço em compósitos baseados em PVA**. 2010. 80 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2010.

SOUZA, M. H. **Incentivo ao uso de novas madeiras para a fabricação de móveis**. Brasília: IBAMA, 1997. 70 p.

SOUZA, V. C.; LORENZI, H. **Botânica sistemática: guia ilustrado para identificação de famílias de angiospermas da flora brasileira, baseado em APG II**. São Paulo: Instituto Plantarum, 2005. 640 p.

SOUZA, V. R.; CARPIM, M. A.; BARRICHELO, L. E. G. Densidade básica entre procedências, classes de diâmetro e posições em árvores de *Eucalyptus grandis* e *E. saligna*. **IPEF**, Piracicaba, n. 33, p. 87-95, 1986.

SPENCE, K. L. et al. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. **Cellulose**, Raleigh, v. 18, n. 4, p. 1097-1111, 2011.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Standard methods of technical association of the pulp and paper industry**. Atlanta, 2002. 11 p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 441om-98**: water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard (Cobb test). Norcross, 2004. 7 p.

TEIXEIRA, B. M. dos R. **Variabilidade radial e longitudinal de propriedades da madeira de angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina* (L.) Speg.)**. 2008. 52 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2008.

TEREZO, R. F.; TEREZO, E. F. M.; SZÜCS, C. A. Reflorestamento no Brasil: sua história e seus aspectos econômico-sociais. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, 10., 2006, Águas de São Pedro. **Anais...** Águas de São Pedro: EBRAMEM, 2006. 1 CD-ROM.

VASCONCELOS, D.; SILVA JUNIOR, C. E. **Pulp and paper properties as influenced by wood density: species and age of *Eucalyptus* sp.** Aracruz: Aracruz Celulose, 1985. 35 p.

VASCONCELOS, R. F. et al. Cinética de deslignificação do caroá (*Neoglazioviavariiegata* (Arr. Cam.) Mez.) por processo organossolve. **Associação Brasileira de Educação Agrícola Superior**, Campina Grande, v. 24, n. 2, p. 54-61, 2009.

VIANA, L. C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da polpa kraft de *Pinus* sp.** 2013. 125 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

WANG, B.; SAIN, M. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 67, n. 11/12, p. 2521-2527, 2007.

WARDROP, A. B. Occurrence and formation in plants. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. (Ed.). **Lignins, occurrence, formation, structure and reactions**. New York: J. Wiley, 1971. p. 19-32.

WHER, T. R.; BARRICHELO, L. E. G. Cozimentos Kraft com madeira de *Eucalyptus grandis* de diferentes densidades básicas e dimensões de cavacos. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL, 25., 1992, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1992. p. 161-177.