



CARLOS HENRIQUE DA SILVA

**MICRO/NANOFIBRILAS DE CELULOSE OBTIDAS A
PARTIR DA MADEIRA DE *Erythrina poeppigiana***

**LAVRAS – MG
2024**

CARLOS HENRIQUE DA SILVA

MICRO/NANOFIBRILAS DE CELULOSE OBTIDAS A PARTIR DA MADEIRA DE

Erythrina poeppigiana

Tese submetida 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
Doutor.

Dr. Lourival Marin Mendes
Orientador

Dra. Bárbara Maria Ribeiro Guimarães
Coorientadora

Dr. José Benedito Guimarães Júnior
Coorientador

Dr. Lorrان de Sousa Arantes
Coorientador

LAVRAS – MG
2024

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

Silva, Carlos Henrique da.

Micro/nanofibrilas de celulose obtidas a partir da madeira de
Erythrina poeppigiana / Carlos Henrique da Silva. - 2024.
82 p. : il.

Orientador(a): Lourival Marin Mendes.

Coorientador(a): Bárbara Maria Ribeiro Guimarães, José
Benedito Guimarães Júnior, Lorrán de Sousa Arantes.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2024.
Bibliografia.

1. Nanotecnologia. 2. Fibrilação Mecânica. 3. Filmes de
celulose. I. Mendes, Lourival Marin. II. Guimarães, Bárbara Maria
Ribeiro. III. Guimarães Júnior, José Benedito. IV. Arantes, Lorrán
de Sousa. V. Título.

CARLOS HENRIQUE DA SILVA

MICRO/NANOFIBRILAS DE CELULOSE OBTIDAS A PARTIR DA MADEIRA DE
Erythrina poeppigiana

CELLULOSE MICRO/NANOFIBRILS OBTAINED FROM THE WOOD OF
Erythrina poeppigiana

Tese submetida 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 Doutor.

APROVADA em 27 de setembro de 2024

Dr. Lourival Marin Mendes UFLA

Dr. José Benedito Guimarães Júnior UFLA

Dr. Lorrán de Sousa Arantes UFLA

Dra. Cíntia Aparecida Silva UFLA

Dr. Mário Sérgio Lorenço UFLA

Dr. Rafael Carvalho do Lago KLABIN

Orientador
Dr. Lourival Marin Mendes

LAVRAS – MG

2024

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida e pela saúde que me permitiu mais essa conquista.

À sociedade Brasileira que financia as Instituições de Ensino do Brasil.

Aos meus pais, meus irmãos, minha esposa e minhas filhas.

Aos discentes e servidores, docentes, técnicos administrativos e terceirizados, que compõem e garantem o bom funcionamento da Universidade Federal de Lavras, do Departamento de Ciências Florestais, do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira.

Aos meus orientadores e membros das bancas de defesa do projeto, de qualificação e de tese.

Aos institutos WRI Brasil e Arapyaú pelo financiamento e pela gestão dos recursos, ao Parque Científico e Tecnológico do Sul da Bahia (PCTSB) e a parceria que tivemos com o Laboratório Central de Tecnologias de Produtos Florestais da Universidade Federal do Sul da Bahia (UFSB) – Centro de Formação em Ciências Agroflorestais.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e FAPEMIG.

Ao Sind-UFLA pelo histórico de defesa dos direitos dos Servidores Técnicos Administrativos em Educação da UFLA e pela luta constante pela manutenção da educação pública gratuita e de qualidade.

À Comissão Interna de Supervisão do Plano de Carreira dos Cargos Técnico-Administrativos em Educação PCCTAE (Cista/UFLA) pela atuação para garantir que as leis referentes a capacitação e progressão dos TAEs sejam aplicadas no âmbito da UFLA.

RESUMO

Erythrina poeppigiana é uma espécie arbórea utilizada em sistemas agroflorestais para o sombreamento das lavouras de *Theobroma cacao*. Novas cultivares e modelos de produção mais vantajosos levaram ao abandono das lavouras cultivadas sob o dossel de eritrinas, resultando na oferta de grande quantidade de madeira do gênero. Considerando que a madeira de *Erythrina* spp. não possui as características recomendadas para as aplicações tradicionais, este trabalho propôs avaliar a viabilidade de utilização da madeira de *E. poeppigiana* para a produção de micro/nanofibrila de celulose (MFC/NFC). Foram realizados testes para determinar a densidade básica e a resistência mecânica da madeira. Partículas da madeira de *E. poeppigiana* foram tratadas com hidróxido de sódio e fibriladas mecanicamente para obtenção das suspensões de MFC/NFC. Foram realizadas análises para determinar a composição química e física das partículas antes e após o tratamento. As partículas *in natura* e tratadas foram submetidas à análise morfológica para avaliar os efeitos do tratamento alcalino. Foram realizados testes para determinar o teor de sólidos, viscosidade, turbidez e estabilidade das suspensões, além da análise das imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura de ultra resolução (MEV/UHR). Com as suspensões foram produzidos filmes pelo método *casting*, que foram avaliados quanto às suas propriedades físicas, ópticas, de barreira e mecânicas. Para comparação dos resultados foram realizados testes em amostras de filmes de MFC/NFC de polpa celulósica não branqueada de *Eucalyptus* sp. A madeira de *E. poeppigiana* apresentou densidade básica de 0,299 g/cm³, sendo classificada como de baixa densidade. Com relação às propriedades mecânicas da madeira, resistência e rigidez, a média nos testes de flexão estática foi de 43,11 MPa e 4,96 GPa, respectivamente. A análise da composição química comprovou a eficácia do tratamento utilizado ao evidenciar a redução no percentual das cinzas e lignina. Esta eficácia também foi observada nas imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV), que evidenciou o inchamento das fibras devido à modificação sofrida na superfície das mesmas. As imagens de MEV-UHR das suspensões de *E. poeppigiana* comprovaram a formação de MFC/NFC, com predominância na escala micrométrica (60,22%), mas com presença significativa também na escala nanométrica (39,88%). As suspensões de *E. poeppigiana* apresentaram teores de sólidos de 1,33%, viscosidade de 707,00 cP e turbidez de 140,6 NTU. Os filmes apresentaram valores médios de espessura, gramatura, densidade aparente, e porosidade de 37,4 µm, 26,06 g/m², 0,69 g/m³, e 54,92%, respectivamente. Encontrou-se elevada resistência ao óleo para a solução kit 12, com taxa de transmissão ao vapor de água de 868,23 g/m².dia e permeabilidade ao vapor de água de 5,71 g.mm/dia.m².kPa. A solubilidade em água foi de 6,74% e o ângulo de contato e molhabilidade obtiveram valores médios de 71,59° e 0,29°/s, respectivamente. As amostras dos filmes submetidas ao teste de resistência à tração obtiveram valores médios de 29,44 MPa e Módulo Young de 3,28 GPa. A resistência à punctura foi de 3,19 N mm⁻¹. Os resultados demonstram que, apesar da baixa densidade e resistência mecânica, a madeira de *E. poeppigiana* pode ser uma alternativa viável para a obtenção de MFC/NFC.

Palavras-chave: Nanotecnologia; Fibras de Madeira; Tratamento Alcalino; Fibrilação Mecânica; Filmes de Celulose.

ABSTRACT

Erythrina poeppigiana is a tree species used in agroforestry systems for the shade of *Theobroma cacao* crops. New cultivars and more advantageous production models led to the abandonment of crops cultivated under the erythrin canopy, resulting in the supply of a large amount of wood of the genus. Considering that *Erythrina* spp. wood does not have the characteristics recommended for traditional applications, this work proposed to evaluate the feasibility of using *E. poeppigiana* wood for the production of cellulose micro/nanofibril (CMF/CNF). Preliminarily, tests were carried out to determine the basic density and mechanical strength of the wood. Particles of *E. poeppigiana* wood were treated with sodium hydroxide and mechanically fibrillated to obtain CMF/CNF suspensions. Analyses were carried out to determine the chemical and physical composition of the particles before and after treatment. The natural and treated particles were submitted to morphological analysis to evaluate the effects of the alkaline treatment. Tests were performed to determine the solids content, viscosity, turbidity and stability of the suspensions, in addition to the analysis of the images obtained by ultra-high resolution scanning electron microscopy (MEV/UHR). With the suspensions, films were produced by the *casting* method, which were evaluated for their physical, optical, barrier and mechanical properties. To compare the results, tests were performed on samples of CMF/CNF films of unbleached cellulosic pulp of *Eucalyptus* sp. The wood of *E. poeppigiana* presented a basic density of 0.299 g/cm³, being classified as low density. Regarding the mechanical properties of the wood, strength and stiffness, the average in the static flexural tests was 43.11 MPa and 4.96 GPa, respectively. The analysis of the chemical composition proved the efficacy of the treatment used by showing the reduction in the percentage of ash and lignin. This efficacy was also observed in the images obtained by the scanning electron microscope, which showed the swelling of the fibers due to the modification suffered on their surface. The MEV-UHR images of *E. poeppigiana* suspensions proved the formation of CMF/CNF, with a predominance on the micrometric scale (60.22%), but also with a significant presence on the nanometric scale (39.88%). The suspensions of *E. poeppigiana* showed solids contents of 1.33%, viscosity of 707.00 cP and turbidity of 140.6 NTU. The films presented average values of thickness, grammage, bulk density, and porosity of 37.4 μm, 26.06 g/m², 0.69 g/m³, and 54.92%, respectively. High oil resistance was found for kit 12 solution, with a water vapor transmission rate of 868.23 g/m².day and water vapor permeability of 5.71 g.mm/dia.m².kPa. The solubility in water was 6.74% and the contact angle and wettability obtained mean values of 71.59° and 0.29°/s, respectively. The film samples submitted to the tensile strength test obtained average values of 29.44 MPa and Young's Modulus of 3.28 GPa. The puncture resistance was 3.19 N mm⁻¹. The results demonstrate that, despite the low density and mechanical strength, *E. poeppigiana* wood can be a viable alternative for the production of CMF/CNF.

Keywords: Nanotechnology; Wood Fibers; Alkaline Treatment; Mechanical Fibrillation; Cellulose films.

INDICADORES DE IMPACTO

A nanociência é um ramo promissor da ciência com potencial para transformar muitos aspectos da vida cotidiana. Na escala nanométrica os materiais podem apresentar propriedades físicas, químicas e biológicas únicas, diferentes das observadas em escalas maiores. Isso permite a criação de dispositivos mais eficientes, menores e com menor consumo de energia. Ao propor a produção de nanopartículas de celulose, esta tese possui um caráter inovador e ambiental, uma vez que a celulose, além de ser o mais abundante de todos os compostos orgânicos, é renovável e biodegradável. Embora exista uma diversidade de espécies florestais disponíveis, a indústria de papel e celulose utiliza predominantemente madeira de florestas plantadas, principalmente, de *Eucalyptus* e de *Pinus*. Estas florestas apresentem alguns impactos ambientais positivos, mas também são responsáveis pelo fenômeno conhecido por deserto verde, uma expressão usada para descrever grandes plantações de uma única espécie que, dependendo da forma como forem manejadas, podem causar danos na disponibilidade de recursos hídricos, solo e também para a biodiversidade local. No entanto, existem outras fontes que podem ser utilizadas como, por exemplo, a *Erythrina* sp., (eritrinas) um gênero de espécies arbóreas e arbustivas de crescimento rápido. Espécies de eritrinas foram amplamente utilizadas em sombreamento de lavouras de cacau, em substituição das “cabruças”, sistema de cultivo de cacau considerado patrimônio cultura nas regiões cacaueiras. Novas cultivares e modelos de produção acarretou no abandono das lavouras cultivadas sob o dossel de eritrinas, resultando em um passivo ambiental, uma vez que essas arvores precisam ser abatidas. Como a madeira dessas espécies não possui as características recomendadas para as aplicações tradicionais, encontrar uma destinação para a madeira de eritrinas tem sido um grande desafio. A presente tese, desenvolvida em parceria com pesquisadores da Universidade Federal do Sul da Bahia, além propor a transformação da madeira de eritrina em materiais avançados e produto de valor agregado, teve propósito de contribuir com os recentes avanços observados na área da nanociência e nanotecnologia, voltados para o setor de celulose e papel.

IMPACT INDICATORS

Nanoscience is a promising branch of science with the potential to transform many aspects of everyday life. At the nanometric scale, materials can have unique physical, chemical, and biological properties, different from those observed at larger scales. This allows for the creation of more efficient, smaller, and more power-efficient devices. By proposing the production of cellulose nanoparticles, this thesis has an innovative and environmental character, since cellulose, in addition to being the most abundant of all organic compounds, is renewable and biodegradable. Although there is a diversity of forest species available, the pulp and paper industry predominantly uses wood from planted forests, mainly *Eucalyptus* and *Pinus*. These forests have some positive environmental impacts, but they are also responsible for the phenomenon known as green desert, an expression used to describe large plantations of a single species that, depending on the way they are managed, can cause damage to the availability of water resources, soil and also to local biodiversity. However, there are other sources that can be used, such as *Erythrina* sp., (erythrin) a genus of fast-growing tree and shrub species. Erythrin species were widely used in shading cocoa crops, replacing the "*cabruca*", a cocoa cultivation system considered a cultural heritage in cocoa regions. New cultivars and production models resulted in the abandonment of crops grown under the erythrin canopy, resulting in an environmental liability, since these trees need to be felled. As the wood of these species does not have the characteristics recommended for traditional applications, finding a destination for erythrin wood has been a major challenge. The present thesis, developed in partnership with researchers from the Federal University of Southern Bahia, in addition to proposing the transformation of erythrin wood into advanced materials and value-added product, had the purpose of contributing to the recent advances observed in the area of nanoscience and nanotechnology, aimed at the pulp and paper sector.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática dos processos da produção de nanopartículas, “ <i>bottom-up</i> ” e “ <i>top-down</i> ”	19
Figura 2 – Estrutura química da celulose	19
Figura 3 – Ilustração esquemática da interação da lignina, celulose e hemiceluloses	20
Figura 4 – Ilustração esquemática das camadas da parede celular	22
Figura 5 – Esquema de formação da parede celular	23
Figura 6 – Métodos de obtenção de nanocristais e nanofibras de celulose.....	25
Figura 7 – Potencial de aplicação da nanocelulose	26
Figura 8 – Síntese de MFC/NFC a partir de fibras de celulose	27
Figura 9 – Mapa de ocorrência natural de espécies de <i>Erythrina no Brasil</i>	31
Figura 10 – Imagem do tronco, das flores e das sementes de <i>E. poeppigiana</i>	34
Figura 11 – Aspecto da madeira de <i>E. poeppigiana</i>	34
Figura 12 – Fluxograma das etapas de preparação do material para determinar a densidade básica e a resistência à flexão da madeira de <i>E. poeppigiana</i>	36
Figura 13 – Aspecto das lâminas e das partículas de <i>E. poeppigiana</i> processada	36
Figura 14 – Aspecto das partículas de madeira de <i>E. poeppigiana</i> antes e após o tratamento alcalino	37
Figura 15 – Imagem do moinho fibrilador	38
Figura 16 – Aspecto das suspensões	39
Figura 17 – Aspecto visual dos filmes	42
Figura 18 - Esquema de montagem do teste de barreira ao vapor de água	45
Figura 19 – Texturômetro TA.XTplus, Stable Micro Systems	47
Figura 20 – Fluxograma das etapas de preparação do material utilizado	48
Figura 21 – Fluxograma da relação das análises realizadas para a caracterização das partículas, das MFC/NFC e dos filmes	49
Figura 22 – Aspecto das partículas de <i>E. poeppigiana</i> e da polpa de <i>Eucalyptus</i> sp.	52
Figura 23 - Valores médios dos constituintes das partículas da madeira de <i>E. poeppigiana</i> antes e após o tratamento alcalino	53
Figura 24 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras de <i>E. poeppigiana</i>	54
Figura 25 - Comportamento reológico da viscosidade das MFC/NFC da madeira de <i>E. poeppigiana</i> em função da taxa de cisalhamento	58
Figura 26 - Estabilidade das suspensões obtidas a partir da madeira de <i>E. poeppigiana</i> e de polpa celulósica de <i>Eucalyptus</i> sp.	59

Figura 27 - Imagens de microscopia de varredura das MFC/NFC	60
Figura 28 – Frequência de distribuição diamétrica das MFC/NFC	61
Figura 29 – Sequência dos procedimentos para determinação da resistência ao óleo	64
Figura 30 - Massa de água permeada através dos filmes ao longo do tempo	65
Figura 31 – Teste de ângulo de contato e molhabilidade	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição média dos constituintes da parede celular	20
Tabela 2 – Composição química da parede celular	22
Tabela 3 – Composição média das paredes primária e secundária	23
Tabela 4 – Análises e normas utilizadas na determinação dos componentes químicos das partículas de madeira de <i>E. poeppigiana</i> antes e após o tratamento alcalino	38
Tabela 5 - Mistura de reagentes para preparação de soluções para determinação da resistência ao óleo	44
Tabela 6 – Densidade básica da madeira de <i>E. poeppigiana</i>	50
Tabela 7 – Resistência à flexão (MOR e MOE) da madeira de <i>E. poeppigiana</i>	51
Tabela 8 - Valores médios da densidade básica das partículas da madeira de <i>E. poeppigiana</i> antes e após o tratamento alcalino	55
Tabela 9 – Valores médios de teor de sólidos, viscosidade e turbidez para as suspensões de MFC/NFC da madeira de <i>E. poeppigiana</i> e da madeira de <i>Eucalyptus</i> sp	56
Tabela 10 – Valores médios das propriedades físicas dos filmes MFC/NFC de <i>E. poeppigiana</i> , de <i>Eucalyptus</i> sp.	62
Tabela 11 - Valores médios para a coloração dos filmes MFC/NFC de <i>E. poeppigiana</i> , de <i>Eucalyptus</i> sp.	63
Tabela 12 – Valores de TPVA e PVA dos filmes de MFC/NFC de <i>E. poeppigiana</i> e de <i>Eucalyptus</i> sp.	65
Tabela 13 – Valores médios de solubilidade em água para os filmes MFC/NFC de <i>E. poeppigiana</i> e de <i>Eucalyptus</i> sp.	67
Tabela 14 – Valores de Ângulo de Contato e de Molhabilidade dos filmes de MFC/NFC <i>E. poeppigiana</i> , <i>Eucalyptus</i> sp.	68
Tabela 15 – Valores de resistência dos filmes de MFC/NFC <i>E. poeppigiana</i> e de <i>Eucalyptus</i> sp	69

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS.....	16
2.1 Objetivo geral	16
2.2 Objetivos específicos.....	16
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
3.1 Nanociência, nanotecnologia e nanopartículas.....	17
3.1.1 Obtenção de nanopartículas.....	18
3.2 Nanotecnologia aplicada à indústria de papel e celulose.....	19
3.2.1 Celulose e suas aplicações.....	19
3.2.2 Parede celular	21
3.2.3 Processo de extração de celulose vegetal e fabricação de papel	23
3.2.4 MFC/NFC e seu potencial de aplicação	24
3.2.5 Processo de obtenção de nanofibrilas de celulose	27
3.2.6 Filmes de MFC/NFC	29
3.3 <i>Erythrina</i> spp.	30
3.3.1 <i>Erythrina poeppigiana</i>	32
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	35
4.1 Matéria-prima	35
4.2 Caracterização da madeira de <i>Erythrina poeppigiana</i>	35
4.2.1 Densidade básica da madeira de <i>E. poeppigiana</i>	35
4.2.2 Resistência mecânica da madeira de <i>E. poeppigiana</i>	35
4.3 Preparação do material utilizado na produção dos filmes	36
4.4 Tratamento alcalino das partículas	37
4.5 Caracterização física e química das partículas antes e após o tratamento alcalino ..	37
4.6 Produção de suspensões de MFC/NFC por fibrilação mecânica.....	38
4.7 Caracterização das suspensões MFC/NFC	39
4.7.1 Teor de sólidos e viscosidade	39
4.7.2 Turbidez das suspensões.....	40
4.7.3 Estabilidade das suspensões	40
4.7.4 Microscopia eletrônica de ultra alta resolução (MEV-UHR).....	41
4.8 Produção dos filmes de MFC/NFC	41
4.9 Caracterização dos filmes de celulose micro/nanofibrilada	42
4.9.1 Propriedades físicas	42

4.9.1.1 Espessura, gramatura e densidade aparente.....	42
4.9.1.2 Porosidade	42
4.9.2 Propriedades ópticas (cor, transmitância de luz e transparência).....	43
4.9.3 Propriedades de barreira	44
4.9.3.1 Teste de resistência ao óleo (Kit óleo).....	44
4.9.3.2 Barreira ao vapor de água.....	44
4.9.3.3 Solubilidade em água.....	46
4.9.3.4 Ângulo de contato e molhabilidade	46
4.9.4 Propriedades mecânicas (resistência à punctura e à tração).....	47
4.10 Etapas da preparação e análise do material	48
4.11 Análises estatísticas	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 Densidade básica da madeira de <i>E. poeppigiana</i>	50
5.2 Resistência à flexão da madeira de <i>E. poeppigiana</i>	51
5.3 Caracterização das fibras antes e após o tratamento alcalino	52
5.3.1 Caracterização química das fibras	52
5.3.2 Caracterização morfológica das fibras	54
5.3.3 Caracterização física das fibras	55
5.4 Caracterização das suspensões de MFC/NFC	56
5.4.1 Teor de sólidos, viscosidade e turbidez das suspensões.....	56
5.4.2 Estabilidade das suspensões	58
5.4.3 Microscopia eletrônica de ultra alta resolução (MEV-UHR).....	60
5.5 Caracterização dos filmes de MFC/NFC.....	61
5.5.1 Propriedades físicas dos filmes	62
5.5.1.1 Espessura, gramatura, densidade aparente e porosidade	62
5.5.2 Propriedades ópticas (cor, transmitância de luz e transparência).....	63
5.5.3 Propriedades de barreira	64
5.5.3.1 Teste de resistência ao óleo (Kit óleo).....	64
5.5.3.2 Barreira ao vapor de água.....	65
5.5.3.3 Solubilidade em água.....	66
5.5.3.4 Ângulo de contato e molhabilidade	67
5.5.4 Propriedades mecânicas (resistência à tração e à punctura).....	68
6. CONCLUSÕES	71
REFERÊNCIAS	72

1. INTRODUÇÃO

A nanociência é um ramo da ciência promissor e com potencial para transformar muitos aspectos da vida cotidiana. Na escala nanométrica, os materiais podem apresentar propriedades físicas, químicas e biológicas únicas, diferentes das observadas em escalas maiores. Isso permite a criação de dispositivos mais eficientes, menores e com menor consumo de energia. Exemplos incluem desde embalagens inteligentes que prolongam a vida útil dos alimentos até dispositivos médicos avançados e eletrônicos de alta performance.

O desenvolvimento de produtos nanoestruturados, aliado às preocupações ambientais, devem aumentar a demanda por recursos naturais renováveis e biodegradáveis. O Brasil se destaca nesse cenário, pois possui um dos maiores índices de produtividade de biomassa florestal com origem em florestas plantadas, com predominância de espécies de *Eucalyptus* e *Pinus*. Considerando a grande diversidade, outras espécies florestais também podem ser aproveitadas e aplicadas no campo da nanotecnologia.

Além de ampliar a oferta de matéria prima e reduzir a pressão sobre as florestas nativas, o uso de outras espécies florestais exóticas permite a redução do modelo de cultivo baseado na monocultura. Ainda que as florestas de *Eucalyptus* e *Pinus* apresentem alguns impactos ambientais positivos, elas são responsáveis pelo fenômeno conhecido por deserto verde, uma expressão usada para descrever grandes plantações de uma única espécie que, dependendo da forma como forem manejadas, podem causar danos na disponibilidade de recursos hídricos, solo e também para a biodiversidade local. Isso ocorre porque o plantio de uma única espécie limita a formação de cadeias alimentares e restringe o desenvolvimento de diferentes espécies.

Os estudos relacionados à micro/nanofibrilas de celulose (MFC/NFC) também são restritas a poucas espécies florestais, principalmente dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus*. Assim, pesquisas com espécies de gênero *Erythrina* podem ser desenvolvidos com o intuito de encontrar usos diversificados, considerando que a madeira do gênero não possui as características recomendadas para aplicações como madeira sólida.

Algumas espécies de *Erythrina*, dentre elas *Erythrina poeppigiana*, foram utilizadas no sombreamento do cacaueteiro em substituição ao sistema de “cabruca”. As lavouras cultivadas sob o dossel de *Erythrina* spp. no entanto, foram abandonadas ou substituídas por outros métodos de produção mais adequados e que oferecem vantagens econômicas e ambientais. Considerando que cerca de 1/3 dos cacaueteiros são cultivados sob o dossel de eritrinas, estima-se que exista cerca de 1.000.000 m³ de madeira do gênero apenas nas regiões produtoras de

cacau. No entanto, a madeira de *Erythrina* sp. não tem uso comercial, sendo a árvore atualmente considerada um problema nas plantações regionais de cacau.

O baixo poder calorífico é mais um fator que limita o uso da madeira de *Erythrina* spp. até mesmo como fonte de energia, seja pela queima direta (lenha) ou para a produção de carvão vegetal. Porém, na literatura existem vários trabalhos que demonstram a viabilidade de uso de materiais lignocelulósicos com propriedades similares e que apresentam potencial para obtenção de MFC/NFC.

Embora a obtenção de MFC/NFC de materiais lignocelulósicos passe pela desconstrução da parede celular e isolamento da celulose, processo relativamente oneroso, é preciso levar em consideração outros aspectos, como a sua sustentabilidade em termos de impactos no ciclo de vida, biodegradabilidade e compostabilidade. Além disso, o uso das MFC/NFC pode impulsionar a indústria de celulose, matéria-prima usada na produção de papel, embalagens e tecidos. De olho neste nicho de mercado, as pesquisas têm sido direcionadas para buscar soluções e vencer os principais desafios, que são a produção e a escalabilidade.

Considerando a necessidade de abate das árvores de *Erythrina* sp., a dificuldade de encontrar destinação para a madeira destas espécies e a ampla possibilidade de uso das MFC/NFC como matéria prima para o desenvolvimento de produtos com valor de mercado, a obtenção de MFC/NFC da madeira de *E. poeppigiana* deve-se considerada, pois pode ser uma alternativa para agregar valor à madeira desta e de outras espécies com características similares.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Produzir e caracterizar micro/nanofibrilas de celulose de *Erythrina poeppigiana* e avaliar as propriedades dos filmes produzidos a partir das MFC/NFC desta espécie.

2.2 Objetivos específicos

- a) Caracterização química e física da madeira de *E. poeppigiana*;
- b) Análise das propriedades físicas, químicas e morfológicas das partículas de *E. poeppigiana* antes e após o tratamento alcalino;
- c) Verificação do grau de fibrilação das suspensões de MFC/NFC de *E. poeppigiana*;
- d) Avaliação das propriedades físicas, ópticas, de barreira e mecânicas dos filmes de MFC/NFC de *E. poeppigiana*.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Nanociência, nanotecnologia e nanopartículas

Nanociência é um estudo transdisciplinar que propõe a miniaturização de materiais e dispositivos, trabalhando na nanoescala para criar estruturas com organização molecular (ROZ *et al.*, 2015; ANTUNES FILHO *et al.*, 2020). Nanociência se refere, portanto, à compreensão e controle da matéria e processos em nanoescala, normalmente, mas não exclusivamente, abaixo de 100 nanômetros em uma ou mais dimensões (ISO, 2023). Vários outros parâmetros, além do tamanho e da forma, também são intrínsecos à função e aos fenômenos exibidos pelas nanopartículas. Esses parâmetros incluem composição, morfologia, estrutura cristalina e características de superfície, que podem exercer influência nos principais fenômenos de nanoescala exibidos pelos objetos produzidos. Tais fenômenos incluem propriedades magnéticas, ópticas, catalíticas, eletrônicas e outras (ISO, 2023).

Nanotecnologia, por sua vez, pode ser definida como a aplicação prática da nanociência na criação de materiais, dispositivos e sistemas com propriedades e funcionalidades únicas, baseados em estruturas e componentes na escala nanométrica (ISO, 2023). Sintetizando, a nanociência utiliza os conhecimentos em nanociência para a criação ou aprimoramento de materiais funcionais, dispositivos e sistemas através do controle da matéria na escala atômica e molecular, podendo ser aplicados em diversos campos, como eletrônica, medicina, energia, meio ambiente etc. (ANTUNES FILHO *et al.*, 2020).

O avanço na área de microscopia possibilitou não somente a visualização como também a manipulação da matéria em escala nanométrica, aumentando o interesse pelas nanociências. A escala nanométrica tem apresentado soluções em diversas áreas da pesquisa, permitindo a criação e aperfeiçoamento de dispositivos menores, mais leves, mais eficientes, com menor consumo de energia e maior valor agregado. Desde uma simples embalagem até dispositivos de alta tecnologia, a nanociência tem um papel fundamental, tendo o desenvolvimento científico como principal aliado (ROZ *et al.*, 2015).

Grande parte do avanço científico e tecnológico pode ser creditada à nanociência, que abrange, dentre outros, a tecnologia da informação, a medicina e saúde, o meio ambiente, a energia, a nanoeletrônica, os setores químico, petroquímico e biomateriais. Com possibilidades de desenvolvimento e aprimoramento de novos produtos cerâmicos, odontológicos, médicos, farmacêuticos, condutores e semicondutores elétricos, tintas, produtos têxteis, alimentos, fertilizantes, cosméticos, combustíveis e mineração (ROZ *et al.*, 2015).

Essa amplitude de possibilidade de aplicações tecnológicas e inovadoras para as nanopartículas, incentivou a realização de muitos estudos relacionados à obtenção, caracterização e emprego deste material. Pesquisadores de universidades e empresas em todo o mundo estão desenvolvendo nanomateriais visando obter novos produtos que possam trazer avanços tecnológicos em diversas áreas do conhecimento (SUDARENKOV, 2013; ROZ *et al.*, 2015). No entanto, faz-se necessário que cada vez mais estudos e pesquisas sejam realizados ao longo do tempo para que haja maior compreensão de como a tecnologia baseada em princípios científicos tão minúsculos podem influenciar e impactar a sociedade (ANTUNES FILHO *et al.*, 2020).

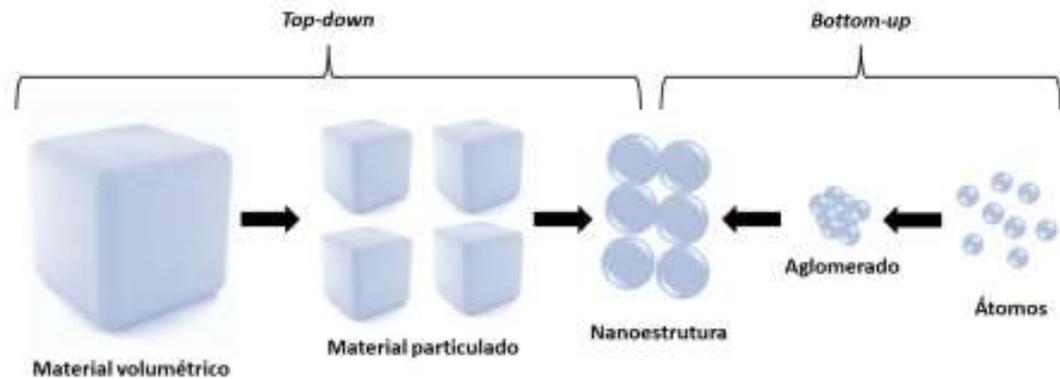
3.1.1 Obtenção de nanopartículas

As nanopartículas podem ser sintetizadas a partir de materiais orgânicos ou inorgânicos e o seu processo de obtenção está entre os avanços tecnológicos mais significativos nos últimos tempos (RODRIGUES, 2020).

Nanopartículas orgânicas incluem aquelas obtidas a partir de carbono e as inorgânicas incluem nanopartículas magnéticas de metal nobre (como ouro e prata) e nanopartículas semicondutoras (como o titânio dióxido de carbono e óxido de zinco). E os materiais nanoestruturados podem ser nomeados a partir de suas formas e dimensões individuais. Podem ser simplesmente partículas, tubos, fios, filmes, flocos, ou reservatórios, desde que tenham pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica (MIYASHIRO *et al.*, 2022; ROZ *et al.*, 2015).

Dependendo do material de origem, as nanopartículas podem ser obtidas a partir de duas perspectivas: *bottom-up* ou *top-down* (Figura 1). Na abordagem *top-down*, que inclui os materiais lignocelulósicos, é necessário que se faça a desconstrução da matéria-prima, principalmente a madeira, que é o recurso mais explorado para essa finalidade, com destaque para a área de biomateriais (BUFALINO, 2014).

Figura 1 - Representação esquemática dos processos da produção de nanopartículas, “bottom-up” e “top-down”.



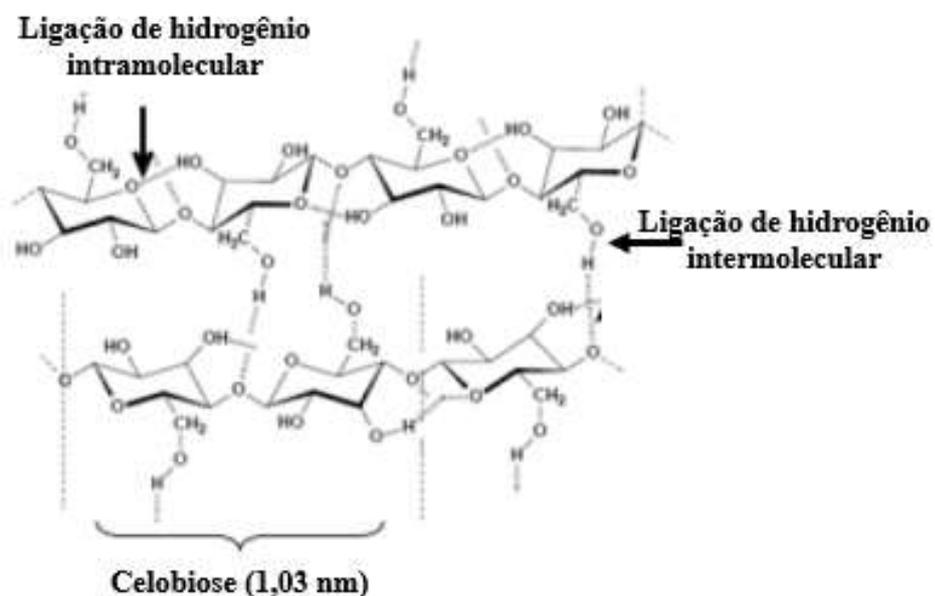
Fonte: Sanfelice *et al.*, (2022).

3.2 Nanotecnologia aplicada à indústria de papel e celulose

3.2.1 Celulose e suas aplicações

Descoberta pelo químico, físico e matemático francês Anselme Payen, em 1938 (FISCHER, 1989), a celulose é um polímero de cadeia linear, constituído por unidades de β -D-anidroglicopiranosose, unidas por ligações éter do tipo (1-4) com estrutura organizada e parcialmente cristalina (BOUZON *et al.*, 2010; MORAES, 2022). Além da ligação carbono-carbono, possui ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares (Figura 2). Essas ligações são responsáveis por conferir à celulose uma grande afinidade pela água.

Figura 2. Estrutura química da celulose.

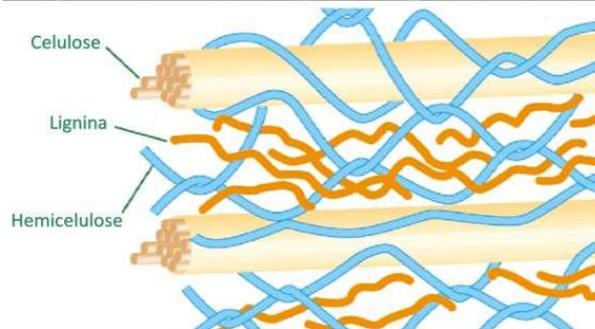


Fonte: Morais (2005).

De grande importância econômica ela é produzida por fungos, protozoários e procariontes, mas a maior fonte de celulose são as fibras vegetais. O grau de polimerização da celulose é de até 20.000 e na madeira fica em torno de 10.000 (ABDUL KHALIL *et al.*, 2014).

A celulose é o principal e mais característico componente da parede celular da maioria dos vegetais (Figura 3), responsável de 40 a 50% de sua composição (RAMOS, 2003; RAVEN *et al.*, 2014; PEDRAZZI *et al.*, 2019), conforme demonstrado na Tabela 1. Sendo, por conseguinte, a molécula orgânica mais abundante do planeta. A cada ano, a fotossíntese converte mais de 100 bilhões de moléculas de CO₂ e H₂O em celulose e outros produtos vegetais (NELSON *et al.*, 2022).

Figura 3 - Ilustração esquemática da interação da lignina, celulose e hemiceluloses.



Fonte: Boudet *et al.*, (2003).

Tabela 1 – Composição média dos constituintes da parede celular

Constituintes	Coníferas	Folhosas
Celulose	42 ± 2	45 ± 2
Hemiceluloses	27 ± 2	30 ± 5
Lignina	28 ± 2	20 ± 4
Extrativos	8 ± 2	5 ± 2

Fonte: Pedrazzi *et al.*, (2019).

Enquanto a lignina é responsável pela rigidez, a celulose garante a resistência da parede celular nas células vegetais, permitindo que às plantas se mantenham eretas e sobrevivam aos *habitats* a que estão expostas. Do ponto de vista usual, a celulose serve de matéria-prima nas indústrias de papel, embalagens (SOUZA *et al.*, 2024) e tecidos, sendo também usada em fraudas descartáveis, absorventes, alimentos, fármacos, cosméticos, adesivos, biocombustíveis, materiais de construção etc. Fibras vegetais estão presentes na composição de alimentos processados, como hambúrgueres, sorvete e queijo ralado, bem como em emulsionantes, espessantes e estabilizantes. Os derivados da celulose são usados para fabricar hidrogéis, que

funcionam como veículo para ativos dermatológicos e em formulações odontológicas. A substância também é aplicada como revestimento de comprimidos e cápsulas de medicamentos, na fabricação de curativos inteligentes e peles artificiais na medicina (MORAES, 2022).

Atualmente o Brasil é o maior exportador de celulose no mundo. Em 2020, o setor florestal no Brasil bateu recorde e produziu 25 milhões de toneladas de celulose e 11 milhões de toneladas de papel, com exportações na ordem de 19,1 milhões de toneladas de celulose e 2,5 milhões de toneladas de papel (IBÁ, 2023). Sua alta competitividade é explicada, principalmente, pelas condições edafoclimáticas favoráveis e pelos investimentos direcionados a pesquisas ao longo dos anos.

A principal aplicação comercial para a celulose é na fabricação de papel (MORAES, 2022), importante atividade econômica no Brasil. Atualmente 100% da produção de papel e celulose no Brasil emprega matéria-prima de áreas de reflorestamento, principalmente de eucalipto (65%) e pinus (31%) e o restante de outras fontes, incluindo os reciclados (MORAES, 2022). Além do papel, outros produtos à base de celulose podem ser desenvolvidos para proporcionar, inclusive, redução do acúmulo de derivados de petróleo, que causam danos aos ecossistemas (MASCARENHAS *et al.*, 2022).

Considerando a necessidade de desconstrução da parede celular para obtenção de celulose e MFC/NFC é importante conhecer suas funções e seus constituintes.

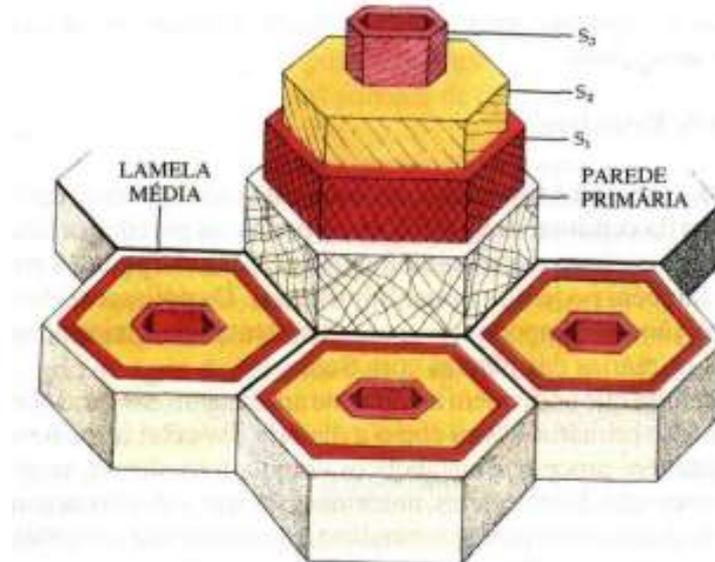
3.2.2 Parede celular

A parede celular é um envoltório extracelular presente em todos os vegetais, fungos e em algumas bactérias e algas. De acordo com os processos evolutivos dos organismos sua composição química sofre variações, por exemplo, o principal constituinte da parede celular dos fungos é a quitina, das algas a celulose e das bactérias peptidoglicano (ASSIS *et al.*, 2021).

Praticamente todas as células vegetais estão envoltas por uma parede celulósica (DARVILL *e al.*, 1985), que dá forma, define o tamanho da célula e impede a ruptura da membrana plasmática devido à absorção de água e turgor do vacúolo. A parede celular é uma matriz extracelular, que forma uma estrutura espessa, rígida e forte, envolvendo as células (JUNQUEIRA e CARNEIRO, 2012). Essa estrutura impede a mobilidade da célula e é responsável pelas características especiais de crescimento, nutrição, reprodução e defesa dos vegetais. Normalmente, ela é formada por três camadas: S1, S2 e S3, sendo essa última, a camada mais interna (Figura 4). As camadas são constituídas por macromoléculas heterogêneas de celulose, hemiceluloses e lignina, bem como por outros componentes menos abundantes,

tais como cutina, suberina, pectinas, proteínas e ácidos hidroxicinâmicos (ASSIS *et al.*, 2021; Costa, 2019), como pode ser verificado na Tabela 2. Consistem em um elemento fibroso (celulose) embebido em uma matriz não- fibrosa semelhante a um gel (hemiceluloses, pectinas e proteínas) (Figura 5).

Figura 4 – Ilustração esquemática das camadas da parede celular.



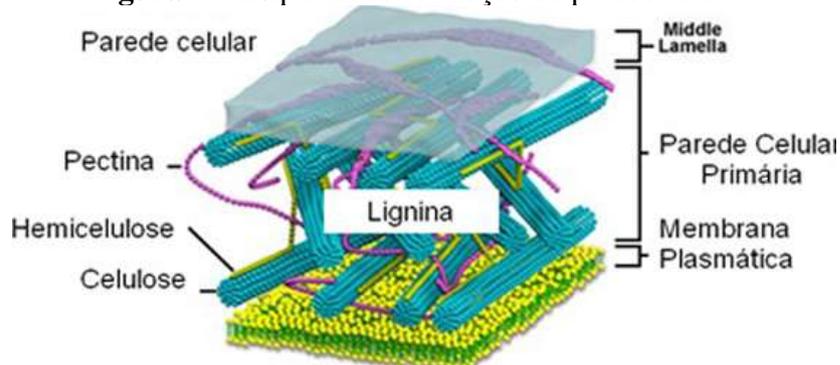
Fonte: Raven *et al.*, (2014).

Tabela 2 - Composição química da parede celular.

Composição	Exemplo
Polissacarídeos	
Celulose	Microfibrilas de β -(1,4) glucano
Calose	β -(1,3) glucano
Hemiceluloses	Xiloglicano; Xilano; Glucomanano; Arabinoxilano; β -(1,3; 1,4) glucano
Pectinas	Homogalacturonano; Ramnogalacturonano; Arabinano; Galactano
Proteínas	Glicoproteínas ricas em hidroxiprolina, conhecidas como extensinas
Lignina	Macromolécula fenólica altamente complexa

Fonte: <http://katyabotanica.blogspot.com/2015/03/celula-vegetal-parede-celular-e.html>

A quantidade e distribuição desses componentes varia consideravelmente de célula para célula e de espécie para espécie, como mostrado na Tabela 1. A Tabela 3, apresenta a composição química básica da parede celular.

Figura 5 – Esquema de formação da parede celular.

Fonte: celuloseonline.com.br.

Tabela 3 - Composição média das paredes primária e secundária.

Composição	Parede Primária	Parede Secundária
Polissacarídeo	90%	60-80%
Celulose	30%	50-80%
Hemiceluloses	30%	5-30%
Pectina	30%	-
Lignina	-	15-35%
Proteínas	10%	-

Fonte: <http://katyabotanica.blogspot.com/2015/03/celula-vegetal-parede-celular-e.html>

As paredes celulares e seus constituintes têm ainda importância econômica, constituindo como fonte de alimento, de combustível, de madeira, de papel, de fibras e outros produtos, como colas e aditivos alimentares (BOUZON *et al.*, 2010).

3.2.3 Processo de extração de celulose vegetal e fabricação de papel

Convertidos em toras e descascados, os troncos das árvores são transformados em cavacos em picadores apropriados. Os cavacos são transformados em polpa ao serem cozidos em uma solução de água e agentes químicos. Existem dois principais processos de polpação química: o processo de sulfito e o processo de soda ou Kraft. No processo de soda ou kraft, o hidróxido de sódio (NaOH) e, por vezes, sulfeto de sódio (Na₂S) são utilizados para separar a lignina das fibras de celulose. Esse processo é chamado de polpação alcalina. A polpa obtida passa então por um processo de lavagem em tanques e centrífugas, onde os cavacos que não se dissolveram e outras impurezas são eliminados. Em seguida, a polpa passa pelo processo de branqueamento, que serve para separar a celulose de outros resíduos. O branqueamento consiste em aumentar a alvura da polpa através de uma alteração química, que permite a produção de papeis brancos, como as folhas de papel para impressão. O branqueamento ocorre com o tratamento de componentes como hipoclorito, cloro, oxigênio, dióxido de cloro, peróxido de

hidrogênio e ozônio. A polpa de celulose branqueada, ainda com alto teor de água, passa por uma máquina chamada mesa plana, que transforma essa polpa úmida em uma grande folha contínua e lisa sobre uma esteira rolante. Essa folha passa por rolos de prensagem e secagem com ar quente, que retiram o excesso de água, compactam o papel e alisam a folha. Com a cortadeira as folhas são reduzidas em pedaços menores e distribuídas em fardos, essenciais para a produção dos mais diversos tipos de papéis (MORAES, 2022).

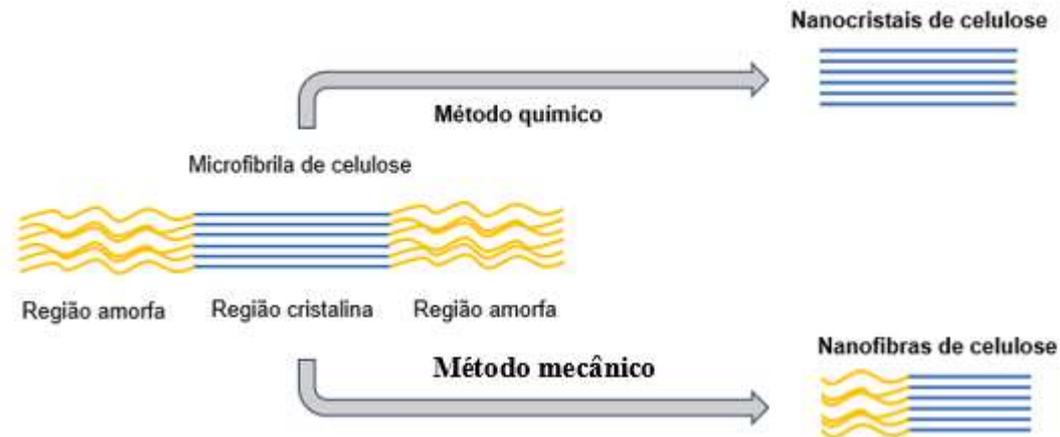
3.2.4 MFC/NFC e seu potencial de aplicação

A demanda por materiais sustentáveis e com alta resistência mecânica, que possam substituir os polímeros sintéticos, vem aumentando nos últimos anos, devido à crescente preocupações ambientais (MAGALHÃES *et al.*, 2018). Além do apelo ambiental, a aplicação da nanociência nos estudos que envolvem a utilização de celulose como matéria-prima, pode resultar em produtos de alto valor agregado (BUFALINO, 2014) e biodegradáveis (GNANASEKARAN. 2019). As micro/nanofibrilas de celulose (MFC/NFC), por exemplo, apresentam a capacidade de gerar pontes de hidrogênio entre as microfibrilas da parede celular (Figura 2), resultando em um material com alta resistência.

A nanocelulose é um material composto por fibrilas de celulose com dimensões em escala nanométrica, com baixa densidade e altas propriedades mecânicas. Pode ser classificada em duas categorias principais, nanocristal de celulose ou nanofibra de celulose (Figura 6), com base em suas dimensões, funções e método de preparação, que por sua vez, depende principalmente da fonte celulósica e das condições de processamento.

Os nanocristais de celulose, também conhecidos por *nanowhiskers*, são obtidos pela hidrólise ácida da celulose, resultando em cristais nanométricos com seções transversais hexagonais, de aspecto relativamente menor, com um diâmetro típico de 2-20 nm e comprimento variável de 100 a 500 nm. As partículas são 100% celulose, com grau de cristalinidade variando de 54 a 88%. O grau de cristalinidade, diversidade dimensional e morfologia dependem da origem do material celulósico e das condições de preparação. Possuem alta resistência mecânica e rigidez, tornando-os úteis em materiais compostos, filmes e revestimentos (ABDUL KHALIL *et al.*, 2014).

Figura 6 – Métodos de obtenção de nanocristais e nanofibras de celulose.



Fonte: Do autor (2024).

As nanofibras de celulose ou celulose nanofibrilada, também conhecida na literatura como celulose microfibrilada, microfibras, celulose nanofibrilar e celulose microfibrilar são obtidas por desintegração mecânica antes ou após tratamento químico ou enzimático da fibra. São formadas por fibrilas alongadas e flexíveis, contendo domínios cristalinos e amorfos e possuem de 1 a 100 nm de espessura (KLEMM *et al.*, 2011; ABDUL KHALIL *et al.*, 2014).

Outro tipo de nanocelulose é a nanocelulose bacteriana (BNC) que é sintetizada pelo método *bottom-up* a partir da glicose por diferentes espécies de bactérias gram-negativas pertencentes aos gêneros *Acetobacter*, *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Azotobacter*, *Escherichia*, *Komagataeibacter*, *Pseudomonas*, *Rhizobium* e *Sarcina* (ABDUL KHALIL *et al.*, 2014; DUARTE, 2019).

As nanoceluloses possuem propriedades vantajosas, incluindo alta área superficial, biodegradabilidade, biocompatibilidade e baixa toxicidade. Essas propriedades fazem da nanocelulose um material promissor em várias áreas (Figura 7), como materiais avançados: as nanoceluloses podem ser incorporadas em polímeros para criar materiais mais fortes e leves; embalagens sustentáveis: podem ser usadas para desenvolver embalagens biodegradáveis e resistentes; tratamento de efluentes: uso de biopolímeros na área ambiental como filtros e agentes de floculação; produtos biomédicos: são aplicadas em biomateriais, como curativos, implantes e sistemas de liberação de fármacos; têxteis e vestuário: podem melhorar a resistência, a capacidade de tingimento e a durabilidade dos tecidos; alimentos: podem ser usadas para desenvolver filmes comestíveis e revestimentos de alimentos; eletrônica flexível: as propriedades elétricas das nanoceluloses as tornam candidatas para dispositivos eletrônicos flexíveis; e indústria de papel: podem melhorar as propriedades do papel, como a resistência e a opacidade (SANFELICE *et al.*, 2022).

Figura 7 – Potencial de aplicações da nanocelulose.



Fonte: Do autor, (2024).

Em suma, a nanocelulose é um material versátil com propriedades únicas, o que a torna uma escolha atrativa em diversas aplicações industriais, com o bônus adicional de ser sustentável e de baixo impacto ambiental (GNANASEKARAN, 2019). Aliado ao fato de serem facilmente modificadas quimicamente, amplamente disponíveis (podem ser obtidas de qualquer tipo de biomassa) e renováveis, elas despertam interesse e conquistam espaço no aprimoramento e obtenção de novos produtos (BOUDET *et al.*, 2003; SOUZA *et al.*, 2010; BUFALINO, 2014; NECHYPORCHUK *et al.*, 2016; MORAES, 2022).

Embora o processo de isolamento das nanopartículas de celulose vegetal requeira maior consumo de energia, elas apresentam vantagens em relação à celulose convencional devido às suas propriedades físicas e químicas específicas, como elevada área superficial, baixa densidade, transparência óptica, elevada resistência mecânica e biocompatibilidade. Dentre os inúmeros exemplos de aplicação, pode-se citar os filmes produzidos com celulose microfibrilada, que apresentam melhores características físicas e mecânicas em relação ao papel convencional (BUFALINO, 2014), com melhora significativa na resistência e na estabilidade dimensional do material. A análise dos materiais, no entanto, deve levar em consideração outros aspectos como a sua sustentabilidade em termos de impactos no ciclo de vida, biodegradabilidade e compostabilidade (WANG *et al.*, 2018). Os produtos à base de celulose atendem a estas exigências e a indústria de papel tem investido em pesquisa para vencer os desafios existentes, principalmente, aqueles que envolvem a produção e escalabilidade (RUBINI, 2021).

3.2.5 Processo de obtenção de nanofibrilas de celulose

Para se obter nanocelulose de materiais lignocelulósicos é preciso reduzir o material em partículas menores, a fim de aumentar a área de contato e facilitar a fibrilação. Isso é possível por meio de processos mecânicos, químicos (Figura 5) e/ou biológicos, que permitem separar os filamentos nanocelulósicos que são a base da celulose nas paredes das fibras (CRUZ *et al.*, 2022).

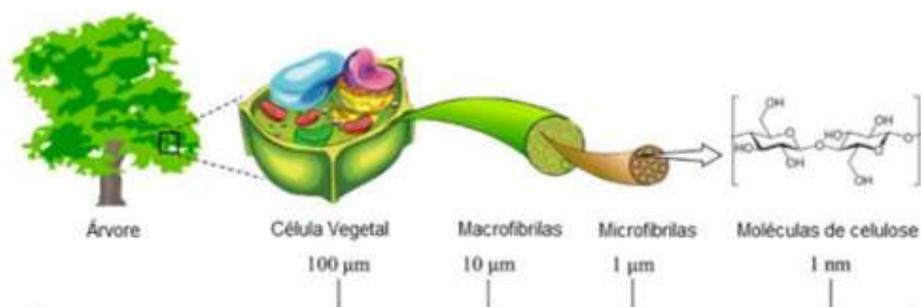
Os métodos mais usuais são: hidrólise ácida, fibrilação mecânica, fibrilação enzimática, oxidação, eletrofiação e microfluidização (BIAN *et al.*, 2018; BUFALINO, 2014; WANG *et al.*, 2018). Cada método apresenta vantagens e desvantagens e a escolha do método depende das características desejadas e da aplicação pretendida.

As primeiras extrações de celulose nanofibrilada a partir de madeira, só aconteceram em 1983, utilizando a homogeneização de alta pressão (ABDUL KHALIL *et al.*, 2014). Por se tratar de um processo recente, ainda há a necessidade de consolidar meios de produção mais baratos e eficientes.

Embora a alta demanda energética represente um desafio a ser superado, o método de fibrilação mecânica para a produção de nanocelulose ainda é o mais sustentável e com maior facilidade de aumento de escala (CLARO e JORDÃO, 2018).

O processo de obtenção de MFC/NFC pelo método de fibrilação mecânica é baseado na perspectiva *top-down*, onde o material de origem, em escala macro, é reduzido até se alcançar as dimensões e as propriedades desejadas (Figura 8). As etapas têm início na preparação do material, polpa celulósica ou fibras de madeira, que deve ser tratado para remoção das impurezas e da lignina. Em seguida, o material é submetido ao processo de moagem mecânica, usando equipamentos como moinhos de bolas, moinhos de atrito, homogeneizadores de alta pressão ou máquinas de moagem a jato.

Figura 8 – Síntese de MFC/NFC a partir de fibras de celulose.



Fonte: Miyashiro *et al.*, (2020).

Na moagem mecânica são aplicadas forças físicas para fibrilar a celulose em partículas cada vez menores. Durante a moagem, o tamanho das partículas é monitorado para evitar que elas se tornem excessivamente pequenas ou agregadas. O processo pode ser controlado ajustando os parâmetros de moagem, como velocidade e tempo. Após a moagem, as nanopartículas de celulose são separadas do restante dos materiais, muitas vezes por meio de filtração, centrifugação ou outros métodos de separação. É importante garantir que as nanopartículas estejam livres de impurezas. As nanopartículas de celulose separadas são então secas para remover a umidade residual. Isso pode ser feito a baixa temperatura para evitar a aglomeração das partículas. As nanopartículas obtidas são caracterizadas quanto ao tamanho, morfologia e outras propriedades para garantir que elas atendam aos requisitos desejados (MAGALHÃES e CADEMARTORI, 2021).

O grande desafio associado à obtenção de nanofibrilas de celulose pelo método de fibrilação mecânica é a alta demanda energética exigida. Para se chegar a um nível satisfatório de fibrilação, pode ser necessário maior número de passagens nos equipamentos que, conseqüentemente, aumenta o consumo de energia (ARANTES *et al.*, 2022; GUIMARAES *et al.*, 2021; MAGALHÃES e CADEMARTORI, 2021). Ainda assim, como visto anteriormente, a produção de nanocelulose por fibrilação mecânica é mais sustentável e com maior facilidade de aumento de escala (CLARO e JORDÃO, 2018). Além disso, o custo elevado da produção de polímeros biodegradáveis em comparação com os polímeros à base de petróleo, pode ser compensado pelo baixo custo de descarte. Também é esperado que o preço dos polímeros biodegradáveis, produzidos por fontes naturais, diminua nos próximos anos (MIYASHIRO *et al.*, 2020; GNANASEKARAN, 2019).

Para reduzir o consumo energético no processo de fibrilação mecânica são propostos modelos de pré-tratamentos (ABDUL KHALIL *et al.*, 2014; ARANTES, 2022) e a combinação de tratamentos físico-químicos e biológicos. No pré-tratamento são empregadas soluções concentradas de ácidos fortes, sendo H_2SO_4 e HCl os mais utilizados (SANFELICE, 2022).

Os principais processos de conversão da matéria-prima vegetal fibrosa em polpa são processos alcalinos (FOELKEL *et al.*, 1981), que consistem nas etapas de agitação da amostra de celulose em solução básica ($NaOH$, KOH ou $LiOH$) com concentração superior a 12%, lavagem com água para a remoção da base utilizada e a secagem da celulose tratada (GILBERT, 1994). O pré-tratamento alcalino, com solução aquosa de $NaOH$, é conhecido por mercerização e tem o objetivo de aumentar a acessibilidade da celulose pelo aumento da área de superfície específica da fibra (GUIMARÃES *et al.*, 2022). Esse processo se destaca por sua praticidade, facilidade e efetividade (ARANTES, 2022). Ao serem submetidas ao tratamento em solução

alcalina as fibras incham, facilitando a remoção da lignina e expondo a celulose. Esse inchaço alcalino interrompe as ligações de hidrogênio entre as micro/nanofibrilas, que, além de facilitar o processo (ABE, 2016) promove a redução do consumo energético (DIAS *et al.*, 2019) durante a fibrilação mecânica.

O objetivo do pré-tratamento é expor os elementos estruturantes da parede celular e facilitar a ação do agente degradador. Para Ramos (2003), o pré-tratamento de materiais lignocelulósicos é essencial, devido às várias barreiras físicas e químicas que inibem grandemente sua suscetibilidade a bioprocessos como hidrólise e fermentação. Para ele, as condições ótimas de pré-tratamento para uma determinada biomassa vegetal são definidas como aquelas em que o melhor substrato para hidrólise é obtido e com a menor quantidade de açúcares solúveis perdidos em reações secundárias como a desidratação. Para Guimarães *et al.* (2022), a escolha da matéria-prima, assim como a escolha dos pré-tratamentos químicos, também exerce influência na redução de tempo e consumo de energia na produção de nanofibrilas de celulose.

3.2.6 Filmes de MFC/NFC

Suspensões de MFC/NFC podem formar filmes de nanocelulose pelo método de fundição, resultando em materiais com propriedades especiais como alta resistência e transparência, que tem potencial para serem aplicados em e-papers, dispositivos orgânicos e células solares transparentes (BUFALINO *et al.*, 2015).

Filmes celulósicos nanoestruturados é um termo que se refere a filmes finos feitos a partir de celulose. Existem algumas técnicas para a produção destes filmes, como *dip-coating*, *spin-coating* e *casting*, sendo este último o mais utilizado em escala laboratorial, devido à facilidade e ao baixo custo (SANFELICE *et al.*, 2022). Por este método, as suspensões são depositadas em placas de Petri e mantidas nesta condição até ocorrer a evaporação do solvente pela temperatura ambiente ou por convecção forçada de ar. Utilizando nanopartículas de celulose, o resultado será a formação de um filme fino e transparente.

Aplicada à indústria de papel, as nanoceluloses podem ser usadas como aditivos para melhoria das propriedades mecânicas como arrebentamento, rasgo e tração (GONZÁLEZ *et al.*, 2012). Dentre as diversas aplicações, os filmes produzidos com suspensões de celulose microfibrilada também podem ser utilizados como revestimento em papeis convencionais com a finalidade de melhorar a qualidade de impressão e as propriedades de permeabilidade (ARANTES *et al.*, 2024; NYGARDS, 2011; BUFALINO, 2014). Produzido ou reforçado com

nanopartículas de celulose, o papel apresenta melhores propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, que o torna ideal para ser utilizado em embalagens de alimentos.

Muitas pesquisas estão sendo realizadas com a finalidade de melhorar estas propriedades em filmes à base de nanocelulose, para permitir sua aplicação em revestimento de embalagens e em alimentos minimamente processados. Ao agirem como barreira a elementos externos podem retardar a deterioração do produto, estendendo a vida útil e mantendo a qualidade e segurança dos alimentos (ARANTES *et al.*, 2024). Esta tecnologia permitirá a aplicação dos filmes nanocelulósicos em papel cartão usado nas embalagens TetraPack®, por exemplo. Outra possibilidade será a aplicação em papelão ondulado usados no transporte de frutas, legumes e hortaliças (MAGALHÃES e CADEMARTORI, 2021).

No campo da eletroeletrônica existe um potencial de uso de filmes à base da nanocelulose em dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV), com a finalidade de introduzir materiais biodegradáveis em suas estruturas. Outro segmento com potencial à pesquisa é o de cosméticos em particular, onde a nanocelulose tem um vasto potencial de aplicação. Na área biomédica, a produção de filmes curativos e de liberação lenta e controlada de fármacos deverá originar produtos de alto valor agregado, todavia de menor volume quando comparado às demais aplicações (MAGALHÃES e CADEMARTORI, 2021).

3.3 *Erythrina* spp.

Erythrina spp. é um gênero botânico da família Leguminosae (Fabaceae), presente em regiões tropicais e subtropicais de ambos os hemisférios. Possui cerca de 115 espécies, das quais 70 são nativas das Américas. As árvores são de porte médio, madeira mole, flores grandes vermelhas ou alaranjadas, que ocorrem numa ampla variedade de *habitats*, desde matas tropicais até bosques de altitude. Em solo brasileiro a *Erythrina* spp. tem origem nos estados do Acre, do Amazonas (Amazônia Ocidental), do Pará e de Roraima (Figura 9), da mata pluvial de terra firme. Atualmente no Brasil são encontradas cerca de 12 espécies de *Erythrina*, com ocorrência em todo o território (SCHLEIER *et al.*, 2016; MARTINS, 2014). A espécie é utilizada como árvore ornamental, devido a exuberância de suas flores e como planta medicinal.

Figura 9 – Mapa de ocorrência natural de espécies de *Erythrina* no Brasil.



Fonte: Do autor (2024).

Algumas espécies de *Erythrina* foram amplamente utilizadas para fornecer sombreamento para as lavouras de cacau (*Theobroma cacao*) (ZUGAIB *et al.*, 2017). Este sistema de cultivo, denominado “cacau-eritrina”, substituiu o plantio tradicional de cacau, realizado em sistema conhecido por “cabruca”, que consiste na implantação do cacauzeiro no sub-bosque da Mata Atlântica raleada (MANDARINO, 1979; LOBÃO *et al.*, 2012). Entende-se por “cabruca” o sistema agrossilvicultural com densidade arbórea igual ou maior que 20 (vinte) indivíduos de espécies nativas por hectare, que se fundamenta no cultivo em associação com árvores de espécies nativas ou exóticas de forma descontínua e aleatória no bioma Mata Atlântica (DECRETO 15.180/14).

Embora ocorra o raleamento da floresta, com o abate e retirada da vegetação mais baixa e de galhos das árvores maiores, a “cabruca” tradicional é considerada um sistema agroflorestal sustentável, por permitir a conservação de parte da biodiversidade da mata, a recomposição da camada orgânica do solo e, conseqüentemente, promover o sequestro de carbono (LOBÃO *et al.*, 2012; ROCHA-SANTOS *et al.*, 2021). Além disso, é considerada patrimônio paisagístico, cultural e econômico (MENDES-COSTA, 2012; SENAR, 2018). Já no sistema “cacau-eritrina”, conhecido também por “derruba total” (PIASENTIN e SAITO, 2014; ZUGAIB *et al.*, 2017) as árvores nativas são substituídas por espécies exóticas de crescimento rápido, principalmente *Erythrina* spp., que garantiram, por determinado período, as condições para o cultivo do cacau.

No entanto, dentre outros fatores, o excessivo sombreamento proporcionado por espécies de *Erythrina* ainda hoje observado nos plantios de cacau, está entre os principais fatores da baixa produtividade dos clones de cacauzeiro resistentes à vassoura-de-bruxa (*Moniliophthora perniciosa*), utilizados na renovação das lavouras formadas no sistema “cacau-

eritrina” (MARQUES e MONTEIRO, 2016). A sombra intensa reduz a produção de sementes e aumenta a incidência de doenças (ALMEIDA e VALLE, 2007). Por outro lado, para alcançar boa produção em condições não sombreadas é preciso utilizar grande quantidade de insumos para proteger e nutrir a lavoura, o que não garante a longevidade produtiva do cacaeiro. Estima-se que 30% de sombreamento seja economicamente viável, para garantir boa produção, com menor impacto no clima (ROCHA-SANTOS *et al.*, 2021).

Além da necessidade de retirada dessas espécies para garantir a produtividade do cacaeiro, a constatação da redução gradativa da diversidade em espécies arbóreas nativas nessas regiões (PIASENTIN e SAITO, 2014), estimulou o governo da Bahia a publicar a Portaria conjunta SEMA/INEMA no 3 de 16/04/2019. Esta portaria dispõe sobre o manejo da “cabruca”, permitindo a retirada de árvores que não são nativas da mata atlântica, sem precisar de autorização prévia dos órgãos responsáveis. A expectativa é que nas renovações de cacauais a eritrina seja substituída por espécies nativas, gerando um aproveitamento econômico da madeira, com impacto social para os pequenos produtores e ambiental com o enriquecimento de espécies nativas da Mata Atlântica.

Considerando uma área de 100.000 hectares de “derruba total”, sob manejo exclusivo da principal espécie exótica, *Erythrina* sp., e os dados de inventário florestal dessas áreas, estima-se um estoque de 1.000.000 m³ de madeira disponível para colheita. Esse grande volume de madeira, suficiente para abastecer uma serraria de grande porte por mais de 20 anos, atualmente não tem nenhuma destinação nobre, mas pode ser um grande atrativo para indústrias florestais, desde que sejam conhecidos os principais usos da madeira de *Erythrina* spp (VILELA, 2023).

A madeira dessas espécies é muito macia e leve (densidade 0,294 g/cm³) (TRUGILHO, *et al.*, 2002), de textura grossa, grã direita, de baixa resistência e propensa ao apodrecimento (LORENZI, 2002). Devido às suas propriedades físicas, possuem pouca ou nenhuma utilidade para os usos tradicionais de madeira, após o abate. Mesmo como lenha, não é muito apropriada devido ao baixo poder calorífico (BARROS *et al.*, 2013).

3.3.1 *Erythrina poeppigiana*

Conhecida popularmente por Eritrina-do-Alto, Suinã e Mulungu-do-Alto, a *Erythrina poeppigiana*, é a espécie mais utilizada no mundo em sistemas agroflorestais (MARTINS, 2018), sendo naturalizada na região sul da Bahia onde foi introduzida para sombreamento de cacauais, nos sistemas “cacau-eritrina” (QUESNEL e FARRELL, 2005). É facilmente

reconhecida no campo pelo caule mamelonado, quando está com folhas pelas estipelas em forma de copo (MARTINS, 2018). Trata-se de uma folhosa de tronco cilíndrico, casca quase lisa e provida de espinhos esparsos (Figura 10a). De crescimento rápido, podendo atingir de 10 a 20 m de altura e de 30 a 60 cm de diâmetro à altura do peito (DAP) (LORENZI, 2002). Devido à exuberância de suas flores (Figura 10b) e consequente potencial de uso ornamental também foram introduzidas em outros estados brasileiros, como São Paulo e Minas Gerais (MARTINS, 2018).

A madeira é leve, macia, de textura grossa, grã direita, de baixa resistência mecânica e baixa resistência ao ataque de agentes xilófagos (Figura 11a). É empregada apenas para confecção de embalagens, lápis, palitos e como matéria prima para placas de aglomerados (LORENZI, 2002).

Embora seja uma espécie importante em sistemas agroflorestais, indivíduos muito grandes geralmente não são apropriados para este fim, pois podem concorrer com a cultura sob o dossel. Essa espécie também é hospedeira de vários insetos-praga que podem causar sérios problemas em culturas comerciais (ARECES-BERAZAIN, 2022). Além disso, por ser uma planta anemocórica (Figura 10c) e possuir alta taxa de germinação, pode ser considerada invasora e ameaça para as espécies nativas. Embora não existam informações sobre quais impactos específicos essa espécie tem em países onde foi considerada invasora, o seu corte tem sido incentivado pelo governo do estado da Bahia.

Apesar da madeira de *Erythrina* spp. ser muito leve, de coloração clara (Figura 11b) e densidade de $0,268 \text{ g/cm}^3$ (VILELA, 2023), que afeta o rendimento em volume, madeira de baixa densidade é desejável para a polpação devido à maior facilidade de penetração dos reagentes. Além disso, requer menos álcali para a produção, apresenta maior rendimento depurado e viscosidade mais elevada da polpa (QUEIROZ *et al.*, 2004).

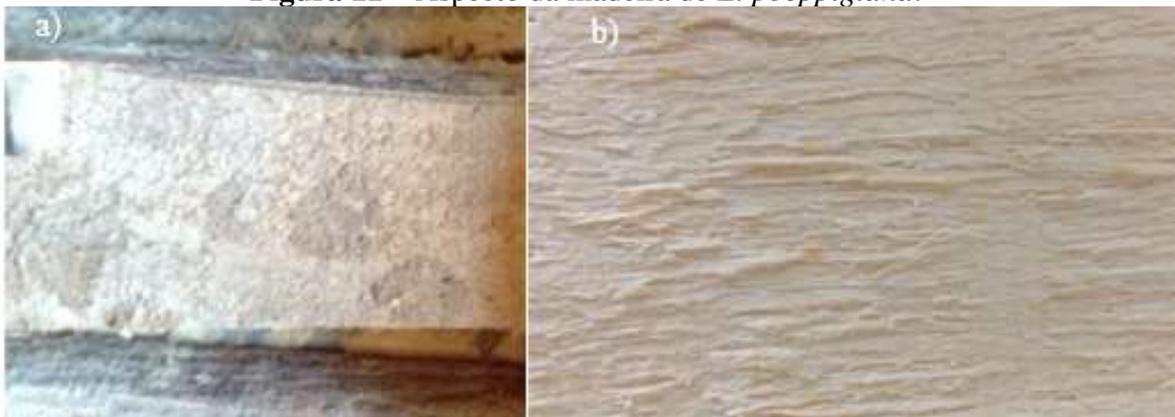
Alguns estudos recentes propõem o uso da madeira de *Erythrina* spp. para produção de madeira modificada, no entanto existem poucos estudos e publicações sobre esta espécie (ROVEDA *et al.*, 2021).

Figura 10 – Imagem do tronco, das flores e da semente de *E. poeppigiana*.



Legenda: (a) tronco; (b) flores; (c) semente.
Fonte: Do autor (2024).

Figura 11 – Aspecto da madeira de *E. poeppigiana*.



Legenda: (a) peça de madeira de *E. poeppigiana* atacada por agentes xilófagos; (b) superfície da madeira de *E. poeppigiana* laminada.
Fonte: Do autor (2024).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Matéria-prima

Foi utilizada madeira de árvores de *E. poeppigiana* com 45 cm de diâmetro médio, abatidas na área experimental do campus Jorge Amado da Universidade Federal do Sul da Bahia. Após o corte, as árvores foram seccionadas em toras de 4 metros de comprimento e transportadas para a Unidade Experimental de Painéis de Madeira (UEPAM), do complexo BIOMAT, do Departamento de Ciências Florestais (DCF), da Universidade Federal de Lavras (UFLA), onde foram processadas.

Os filmes utilizados na comparação, foram produzidos com polpa celulósica não branqueada de *Eucalyptus* sp. não branqueada, fornecida por uma empresa de celulose e papel do Paraná, Brasil.

4.2 Caracterização da madeira de *Erythrina poeppigiana*

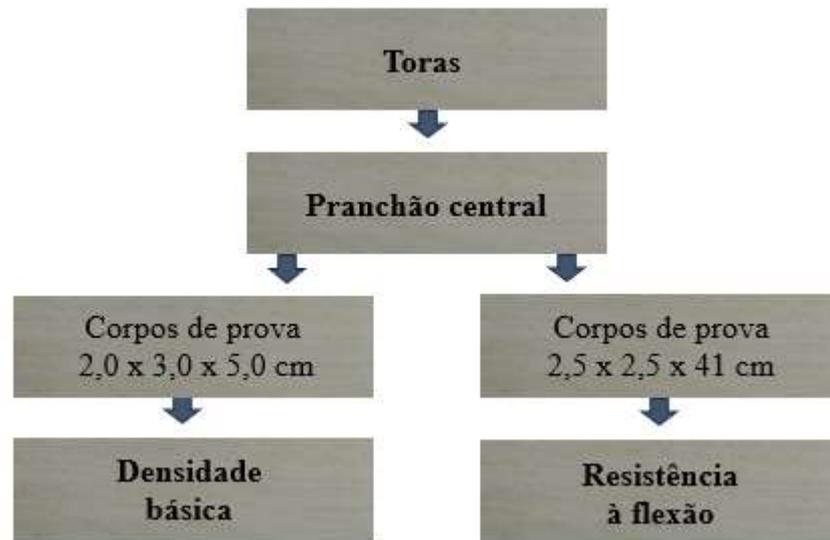
4.2.1 Densidade básica da madeira de *E. poeppigiana*

A densidade básica da madeira de *E. poeppigiana* foi determinada pelo método de imersão e deslocamento e pelo método de medição direta do volume. Baseado nas especificações da norma NBR 7190/3 (ABNT 2022), foram confeccionados 10 corpos de prova para cada método, com dimensões nominais de 2,0 x 3,0 x 5,0 cm, de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 12.

4.2.2 Resistência mecânica da madeira de *E. poeppigiana*

As propriedades mecânicas foram determinadas pelo teste de flexão estática, de acordo com a norma ASTM – D 143 (ASTM, 2003). Foram confeccionados 25 corpos de prova com dimensões nominais de 2,5 x 2,5 x 41 cm, seguindo as etapas apresentadas na Figura 12. Em seguida, os corpos de prova foram colocados em sala climatizada em temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $65 \pm 3\%$. Após a estabilização do teor de umidade, em torno de 12%, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio em máquina de ensaio universal para obtenção do módulo de elasticidade (MOE) e módulo de ruptura (MOR).

Figura 12 – Fluxograma das etapas de preparação do material para determinar a densidade básica e a resistência à flexão da madeira de *E. poeppigiana*.

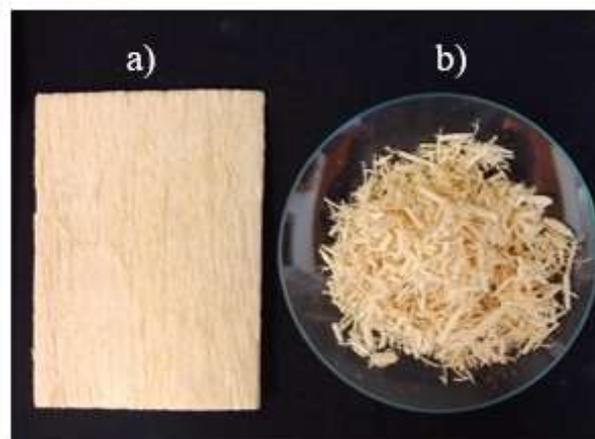


Fonte: Do autor (2024).

4.3 Preparação do material utilizado na produção dos filmes

As toras foram seccionadas em toretes de 50 cm de comprimento e mantidas por 24 horas em um tanque contendo água quente (70°C), para serem laminadas em torno laminador. Foram produzidas lâminas de 2 mm de espessura com dimensões nominais de 50 x 50 cm. As lâminas foram acondicionadas em local ventilado, até atingir a umidade de equilíbrio higroscópico e moídas em moinho martelo para a produção de partículas do tipo *sliver*. As lâminas e o material particulado ficaram com aparência apresentada na Figura 13a e 13b, respectivamente.

Figura 13 – Aspecto das lâminas e das partículas de *E. poeppigiana* processada.



Legenda: a) aspecto das lâminas de madeira; b) aspecto das partículas.

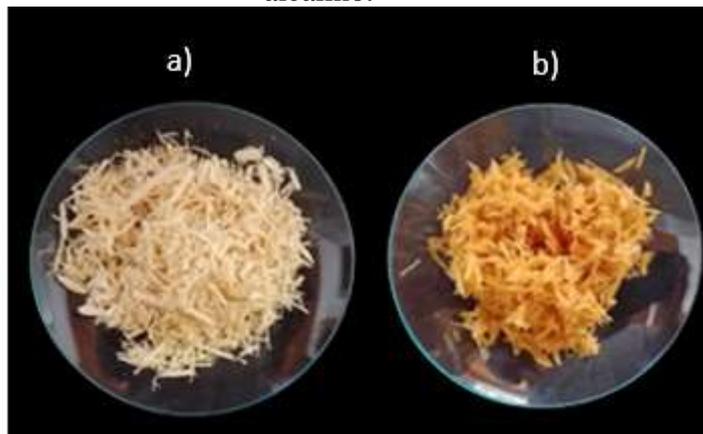
Fonte: Do autor (2024).

4.4 Tratamento alcalino das partículas

O tratamento alcalino foi realizado de acordo com a metodologia descrita por Dias *et al.*, (2019). Para isso, foi preparada uma solução de 5% (m/v) de partículas secas de *E. poeppigiana* em solução de NaOH 5% (m/v), sendo a mistura mantida sob agitação (1500 rpm) a 80°C no período de 2h. Após essa etapa, as fibras foram filtradas e lavadas com água deionizada até o pH 7,0. Por meio da filtragem a vácuo foi retirado o excesso de umidade.

Após o tratamento alcalino, as partículas foram acondicionadas em saco plástico devidamente lacrados e armazenados em geladeira. O aspecto das partículas tratadas pode ser observado na Figura 14.

Figura 14– Aspecto das partículas de madeira de *E. poeppigiana* antes e após o tratamento alcalino.



Legenda: a) antes do tratamento b) após o tratamento.

Fonte: Do autor (2024).

4.5 Caracterização física e química das partículas antes e após o tratamento alcalino

As partículas *in natura* e tratadas foram caracterizadas quanto à composição química (extrativos, lignina, celulose e cinzas) e física (densidade básica), de acordo com as normas descritas na Tabela 4. Na análise da composição química foram utilizadas três amostras para cada situação (antes e após o tratamento) e o teor de hemiceluloses foi quantificado pela diferença entre os teores de holocelulose e celulose.

Tabela 4 - Análises e normas utilizadas na determinação dos componentes químicos das partículas de madeira de *Erythrina poeppigiana* antes e após o tratamento alcalino.

Análises	Normas
Extrativos totais	NBR 14853 (ABNT, 2010)
Lignina insolúvel	NBR 7989 (ABNT, 2003a)
Holocelulose	Browning (1963)
Celulose	Kennedy, Phillips e Willians (1987)
Cinzas	NBR 13999 (ABNT, 2003b)
Densidade básica	NBR 11941 (ABNT, 2003c)

Fonte: Do autor (2024).

4.6 Produção de suspensões de MFC/NFC por fibrilação mecânica

As partículas tratadas e caracterizadas nas etapas anteriores, bem como a polpa celulósica de *Eucalyptus* sp., foram processadas por fibrilação mecânica para obtenção de suspensões de celulose micro/nanofibrilada. Foi utilizado o grinder fibrilador Supermasscolloider, Masuko Sangyo MKCA6-2 (Figura 15), do Laboratório de Nanotecnologia Florestal da Universidade Federal de Lavras, equipado com dois discos de pedra (MKCA6-80).

Figura 15 – Imagem do moinho fibrilador.



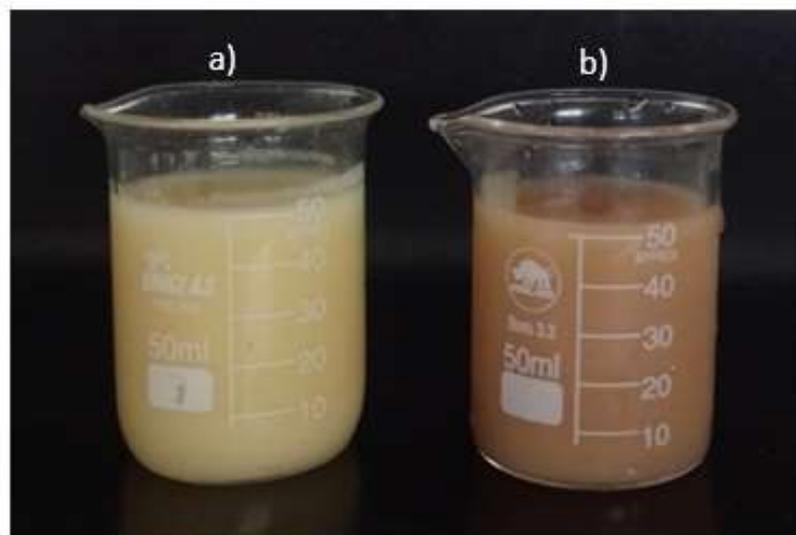
Fonte: Do autor (2024)

A regulagem do equipamento seguiu a metodologia descrita por Guimarães Junior *et al.*, (2015). A distância entre as pedras foi ajustada para 0,01 mm com o equipamento desligado e esse foi considerado como ponto zero no controlador de distância do moinho. A regulagem foi realizada com utilização de água, antes de iniciar da fibrilação. Esse procedimento consiste em separar as pedras progressivamente no regulador do equipamento até ocorrer movimento de rotação a 1600 rpm. Devido ao aumento progressivo da viscosidade, durante o processo de

produção de MFC/NFC, a cada nova passagem das suspensões, as pedras foram novamente aproximadas na marca zero para garantir constante distância entre as pedras.

Foram realizadas 40 passagens, até que se constatou a formação de MFC/NFC de *E. poeppigiana*. O material obtido foi colocado em recipiente adequado devidamente identificado e ficou armazenado em geladeira aguardando a realização das etapas subsequentes. O aspecto visual das MFC/NFC pode ser observado na Figura 16a. A Figura 16b, mostra o aspecto das MFC/NFC de *Eucalyptus sp.* utilizada na produção dos filmes, que serviram como amostra controle.

Figura 16 – Aspecto das suspensões.



Legenda: a) *E. poeppigiana*; b) *Eucalyptus sp.*
Fonte: Do autor (2024).

4.7 Caracterização das suspensões MFC/NFC

4.7.1 Teor de sólidos e viscosidade

Para o cálculo do teor de sólidos, três amostras de MFC/NFC de 5 g cada foram pesadas em balança analítica com precisão de 0,0001 g e secas por 24 horas em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$. Após o resfriamento em dessecador, as amostras tiveram suas massas aferidas novamente.

O teor de sólidos da suspensão foi calculado de acordo com a Equação 1. Estes valores foram utilizados no cálculo da quantidade de MFC/NFC necessária para a produção dos filmes e nas diluições em água ionizada para realização de testes, como viscosidade e turbidez.

$$Ts = \frac{Mf \cdot 100}{Mi} \quad (1)$$

Onde:

T_s = teor de sólidos em %

Mf = Massa final

Mi = Massa inicial

Na determinação da viscosidade das suspensões estudadas, foi utilizado um viscosímetro rotacional da marca Brookfield, Modelo DV-E. O instrumento é equipado com cilindros de diâmetros diferentes (spindles), em que é utilizado o cilindro adequado conforme a viscosidade do fluido. Neste trabalho foi utilizado um Spindle de referência S-62, na velocidade de 100 rpm.

Também foi verificado o comportamento reológico das suspensões de MFC/NFC de *E. poeppigiana* utilizando Reômetro rotacional da marca Anton Paar GmbH, modelo MCR301.

4.7.2 Turbidez das suspensões

Foram preparadas suspensões de MFC/NFC com concentração 1% (m/m). As medidas de turbidez foram realizadas em turbidímetro da marca DEL LAB, modelo DLTWV, previamente calibrado com soluções padrões de <10 NTU, 10 NTU, 100 NTU e 1000 NTU, conforme orientações do fabricante. Foram realizadas 5 repetições por amostra.

4.7.3 Estabilidade das suspensões

O ensaio para obtenção da estabilidade das suspensões (ES) foi conduzido conforme a metodologia apresentada por Guimarães Júnior *et al.* (2015) e Silva *et al.* (2021). Em tubos de ensaio, foram adicionados 10 mL das suspensões de MFC/NFC com concentração de 0,25% (m/m), previamente homogêneas em agitador magnético a 500 rpm durante 1h. Os tubos de ensaio com as suspensões foram mantidos em repouso e fotografados de hora em hora durante 8 h. Para medição da altura total do líquido e altura das MFC/NFC suspensas em cada período foi utilizado o software ImageJ (RUEDEN *et al.*, 2017). O cálculo da estabilidade (ES) foi realizado conforme Equação 2.

$$ES = \frac{AP}{At} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

ES = estabilidade das suspensões em %

AP = altura correspondente às partículas suspensas no tubo de ensaio

AT = altura total do líquido presente no recipiente.

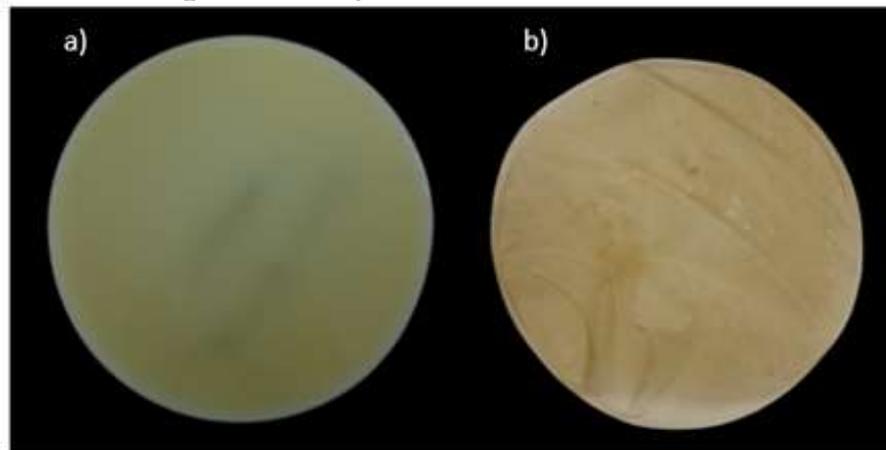
4.7.4 Microscopia eletrônica de ultra alta resolução (MEV-UHR)

A fim de observar as características superficiais das MFC/NFC foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura de ultra resolução (MEV/UHR). Foram preparadas suspensões com concentração de 0.001% (m/m) de MFC/NFC, as quais foram submetidas à sonificação em 150 Hz durante 2 min (SILVA *et al.*, 2020). Gotas das suspensões de MFC/NFC foram adicionadas sobre fita de carbono de dupla face aderido ao porta amostras de alumínio (*stubs*). Após um período *overnight* em dessecador com sílica gel para secagem, as amostras foram metalizadas com ouro em aparelho *sputtering*. Para caracterizar a morfologia das MFC/NFC, foi utilizado microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV/FEG) de ultra alta resolução (UHR) TESCAN CLARA (Libušina, Czech Republic), nas condições de 10 KeV, 90 pA, com distância de trabalho de 10 mm. As medições de diâmetro das MFC/NFC foram realizadas para pelo menos 200 estruturas individuais utilizando-se o software ImageJ (RUEDEN *et al.*, 2017).

4.8 Produção dos filmes de MFC/NFC

Com as suspensões de MFC/NFC de *E. poeppigiana* e *Eucalyptus* sp., foram produzidos filmes pelo processo *casting*, que consiste na evaporação do solvente em temperatura ambiente. As suspensões de MFC/NFC foram diluídas em água deionizada na concentração de 1% (m/m), e 50 g deste material foram vertidas em placas de acrílico de 15 cm de diâmetro. No cálculo, foi considerado o teor de sólidos das suspensões para determinar a quantidade de MFC/NFC necessária. Foram realizadas 10 repetições e a secagem foi realizada em ambiente climatizado a $20 \pm 3^\circ\text{C}$ e $65 \pm 12\%$ de UR para evitar retração dos filmes. O aspecto dos filmes pode ser visualizado na Figura 17.

Figura 17 – Aspecto visual dos filmes.



Legenda: a) Filme de *E. poeppigiana*; b) Filme de *Eucalyptus* sp.
Fonte: Do autor (2024).

4.9 Caracterização dos filmes de celulose micro/nanofibrilada

4.9.1 Propriedades físicas

4.9.1.1 Espessura, gramatura e densidade aparente

Os filmes foram acondicionados em temperatura de 25°C e umidade relativa do ar de 65%, conforme TAPPI T 402 sp -21 (TAPPI, 2021c). A espessura dos filmes foi obtida utilizando-se micrômetro digital de ponta plana (0,001 mm), seguindo a norma TAPPI T 411 om-15 (TAPPI, 2015). Foram realizadas 5 repetições.

A gramatura foi obtida de acordo com a norma TAPPI T 410 om-08 (TAPPI, 2013), pesando-se os filmes em balança analítica com precisão de 0,0001 g e determinando-se suas respectivas áreas com auxílio de paquímetro digital (0,001 mm). Considerando que a gramatura é a razão entre a massa e área, ela foi calculada pela Equação 3.

$$g = \frac{M}{A} \quad (3)$$

Onde:

g = gramatura em g/cm^2

M = massa em g

A = área em cm^2

A densidade aparente dos filmes, expressa em g/cm^3 foi calculada pela razão entre a gramatura e espessura (TAPPI, 2021).

4.9.1.2 Porosidade

A porosidade (Φ) foi calculada utilizando-se a gramatura dos filmes e suas respectivas espessuras, de acordo com a Equação 4.

$$\Phi = 1 - \frac{g}{e \cdot \rho c} \quad (4)$$

Onde:

Φ = porosidade em %

g = gramatura dos filmes em kg/m²

e = correspondente à espessura dos filmes em m

ρc = densidade da celulose, cujo valor é de 1540 kg/m³.

4.9.2 Propriedades ópticas (cor, transmitância de luz e transparência)

A análise de colorimetria dos filmes foi realizada em um colorímetro (Konica Minolta®, CM-5, Osaka, Japão), em ângulo de visão de 10° e iluminante D65 (luz do dia), de acordo com os métodos Hunterlab, descritos por Sousa *et al.* (2013). Foram feitas leituras em cinco pontos diferentes de cada filme e os parâmetros instrumentais de cor (L*, a*, b*, C*, matiz) foram determinados.

A transmitância de luz nos filmes foi medida em cinco repetições utilizando-se espectrofotômetro Genesys 10S UV-Vis Thermo Scientific (Massachusetts, EUA) com intervalo de comprimento de onda entre 200 e 800 nm. O comprimento de onda obtido na faixa de 600 nm foi utilizado para cálculo da transparência (Tr) dos filmes, seguindo a metodologia apresentada por Sothornvit *et al.* (2010) e a norma ASTM D1746 (ASTM, 2015), de acordo com a Equação 5.

$$Tr = \frac{\log T_{600}}{e} \quad (5)$$

Onde:

Tr = transmitância de luz em %

T600 = transmitância em 600 nm em %

e = espessura do filme em mm.

4.9.3 Propriedades de barreira

4.9.3.1 Teste de resistência ao óleo (Kit óleo)

O ensaio de resistência ao óleo foi conduzido seguindo a norma TAPPI T 559 cm-12 (TAPPI, 2012). Foram produzidas 10 amostras dos filmes com dimensões de 216 x 279 mm, nas quais foram aplicadas gotas das soluções de teste. As soluções foram classificadas de 1, menos agressiva e composta apenas por óleo, a 12, mais agressiva e composta por tolueno e n-heptano, de acordo com a Tabela 5.

Tabela 5 - Mistura de reagentes para preparação de soluções para determinação da resistência ao óleo.

Kit Nº	Óleo de mamona (g)	Tolueno (mL)	n-heptano (mL)
1	969	0	0
2	872,1	50	50
3	775,2	100	100
4	678,3	150	150
5	581,4	200	200
6	484,5	250	250
7	387,6	300	300
8	290,7	350	350
9	193,8	400	400
10	96,9	450	450
11	0	500	500
12	0	450	550

Fonte: TAPPI 559 pm-96 (1996).

Uma gota de solução oleosa foi aplicada na superfície da amostra, sendo retirada após 15 s de contato com o filme. Os filmes foram classificados com a solução de maior pontuação (1 a 12) que permeia a amostra, sendo esta pontuação comparada com as demais composições.

4.9.3.2 Barreira ao vapor de água

Cinco amostras dos filmes com diâmetro de 16 mm foram armazenadas em sala climatizada com temperatura de 25°C e umidade relativa de 65% durante 3 dias, conforme ASTM E96-16 (ASTM, 2016) e Lago *et al.* (2020).

A TPVA se refere a taxa de transmissão de vapor de água por unidade de área de um material delgado, de espessura conhecida, induzida por uma diferença de pressão entre duas superfícies específicas, sob condições de temperatura e umidade relativa especificada, conforme a ASTM E96-16 (ASTM, 2016). Para isso, foram preparadas cápsulas de vidro, parcialmente preenchidas com sílica. As amostras foram fixadas na abertura circular das cápsulas, que foram vedadas com tampas perfuradas, garantindo que a migração de umidade ocorresse somente através do filme (Figura 18a).

Figura 18 – Esquema de montagem do teste de barreira ao vapor de água.



Legenda: a) esquema de colocação das amostras nos frascos; b) disposição dos frascos no dessecador; c) vista lateral do dessecador com as amostras; d) estufa com controle de temperatura e umidade.

Fonte: Do autor (2024).

As cápsulas preparadas foram acondicionadas em dessecador contendo solução saturada de cloreto de potássio (KCl) (Figuras 18b e 18c) e mantidas em estufa (figura 18d) com temperatura de 38°C para garantir que a umidade relativa dentro do dessecador fosse de 90%, conforme determina a norma ASTM E104-02 (ASTM, 2012).

A pesagem das cápsulas com os filmes e sílica foi realizada em intervalos de 24 horas por 8 dias consecutivos. A taxa de transmissão de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) foram calculadas por meio da Equação 5 e Equação 6, respectivamente.

$$TPVA = \frac{W}{t \cdot A} \quad (5)$$

$$PVA = \frac{TPVA \cdot e}{p \cdot UR_f - UR_d} \quad (6)$$

Onde

TPVA = taxa de transmissão de permeabilidade ao vapor de água em $g/m^2/dia$

PVA = permeabilidade ao vapor de água em $\text{g mm/kPa}^{-1} \text{ dia m}^2$

W = massa da cápsula com amostra (g)

t = tempo (dias)

W x t = coeficiente angular da regressão linear do ganho de peso x dia

A = área exposta do filme (m^2)

e = espessura do filme (mm) na cápsula medida

p = pressão de vapor do KCl (kPa)

URf - URd = diferença entre a umidade fora e dentro da cápsula a 38C

4.9.3.3 Solubilidade em água

A determinação da solubilidade dos filmes foi realizada de acordo com o método descrito por Ge *et al.*, (2018), expresso como a porcentagem de matéria seca do filme solubilizado após 24 horas de imersão em água. Inicialmente, as amostras de filmes foram pesadas e secas em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24 horas. Em seguida os filmes secos foram imersos em 50 ml de água destilada a 25°C e mantidos por 24 horas. Posteriormente, as amostras foram coletadas e secas novamente em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24 horas e a massa final foi obtida. A solubilidade em água dos filmes foi calculada a partir da Equação 7.

$$\text{Sol} = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100 \quad (7)$$

Onde:

Sol = solubilidade em água (%)

m_i = massa inicial (g)

m_f = massa final (g)

4.9.3.4 Ângulo de contato e molhabilidade

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

amostras para calcular a média do ângulo de contato entre a gota de água e a superfície após 5 s.

A molhabilidade das amostras dos filmes foi calculada com os valores médios dos ângulos de contato medidos entre 5 e 55 s, conforme a Equação 8.

$$W = \frac{A - a}{55} * 100 \quad (8)$$

Onde:

W = molhabilidade em %

A = média do ângulo de contato após 5 s (°)

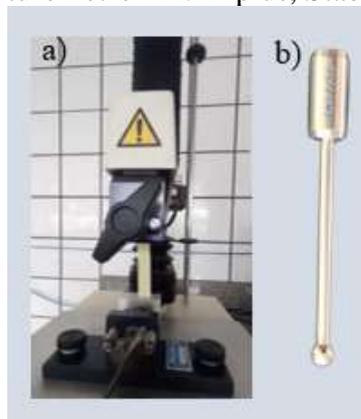
a = média do ângulo de contato após 60 s (°).

4.9.4 Propriedades mecânicas (resistência à punctura e à tração)

Para determinar a resistência à tração, módulo de Young e alongamento na ruptura no ensaio de tração, foram utilizados 10 corpos de prova com dimensões de 10 x 100 mm conforme adaptações da norma ASTM D882-18 (ASTM, 2018). Foram obtidas 10 medições de espessura ao longo do comprimento dos corpos de prova. A distância inicial entre as garras foi 50 mm e a velocidade do ensaio 0,8 mm/s.

O teste de resistência à punctura (resistência à perfuração) dos filmes foi realizado de acordo com a norma ASTM D 882-18 (ASTM, 2018). Foi utilizado o Texturômetro (TA.XTplus, Stable Micro Systems) (Figura 19a), devidamente ajustado e equipado com célula de carga com capacidade de 500 N e ponta de prova cilíndrica de 5 mm de diâmetro (Figura 19b). Para os testes de punctura foram utilizados 5 corpos de prova, nas dimensões de 5 x 5 cm.

Figura 19 – Texturômetro TA.XTplus, Stable Micro Systems.



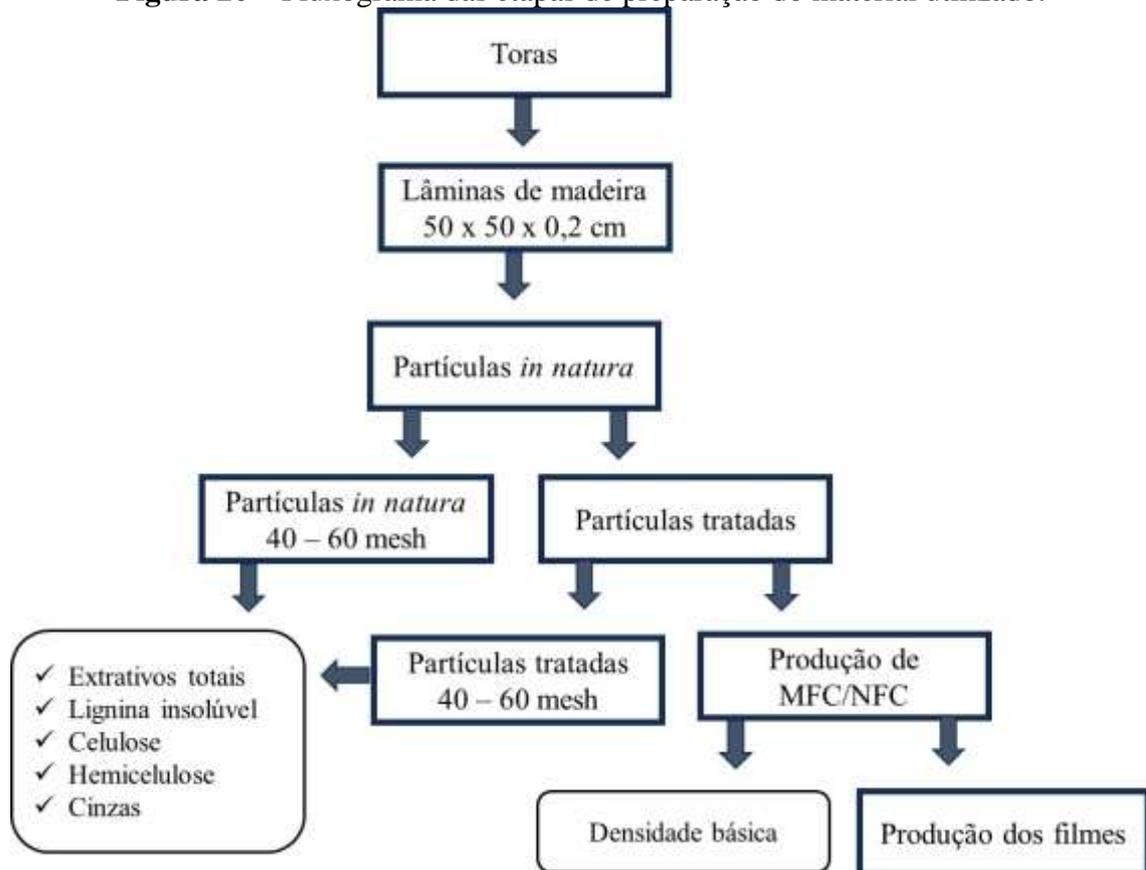
Legenda a) Texturômetro; b) ponta de prova para teste de punctura.

Fonte: Do autor (2024).

4.10 Etapas da preparação e análise do material

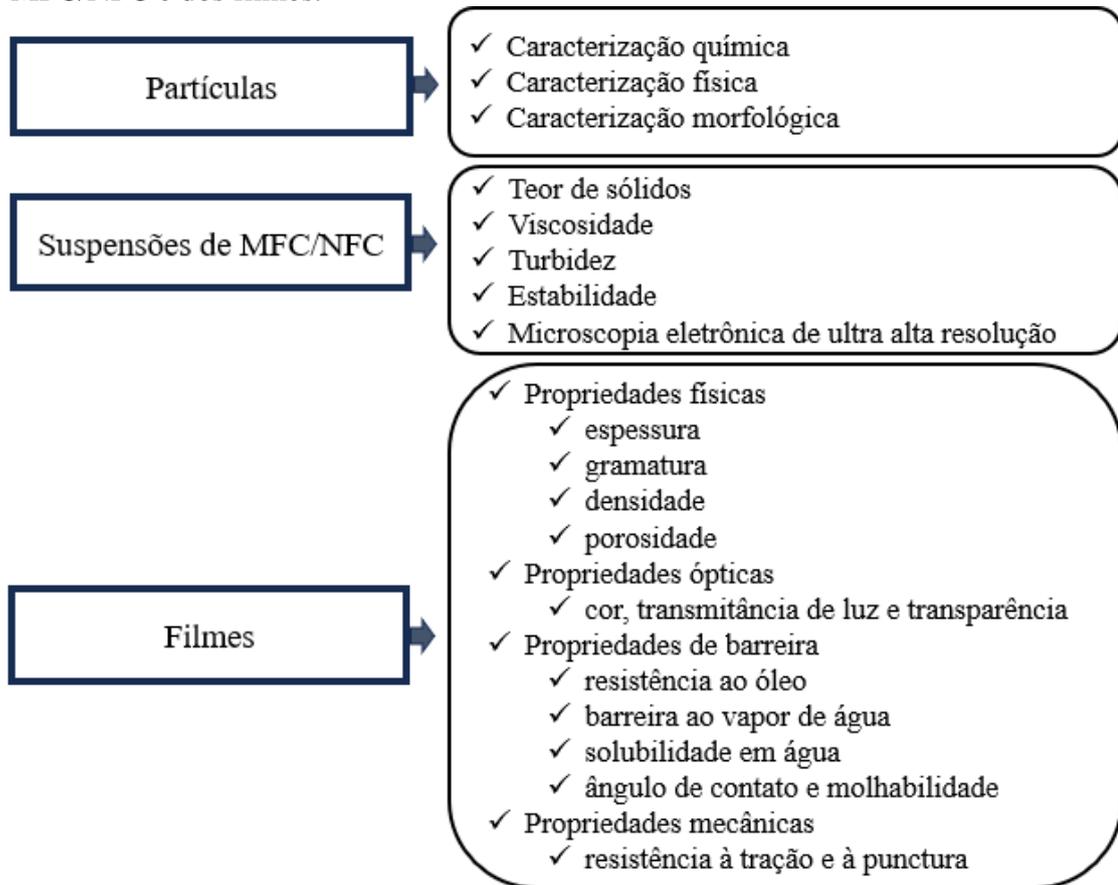
A Figura 20 apresenta o fluxograma das etapas de preparação do material utilizado para geração dos filmes e a Figura 21 contém a relação das análises realizadas para a caracterização das partículas tratadas, das MFC/NFC e dos filmes.

Figura 20 – Fluxograma das etapas de preparação do material utilizado.



Fonte: Do autor (2024).

Figura 21 – Fluxograma da relação das análises realizadas para a caracterização das partículas, das MFC/NFC e dos filmes.



Fonte: Do autor (2024).

4.11 Análises estatísticas

O conjunto de dados obtidos em cada teste foi submetido à análise de variância (ANOVA, 5%) e quando observadas diferenças significativas entre os tratamentos, foi aplicado o teste de Tukey (10%). Os testes foram conduzidos utilizando-se o programa StatSoft Statistic 12. Para avaliação da normalidade do resultado dos resíduos, foi aplicado o teste Shapiro-Wilk (5%).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Densidade básica da madeira de *E. poeppigiana*

A Tabela 6 apresenta a média do resultado dos ensaios de determinação da densidade básica pelos dois métodos utilizados. Pela análise estatística ficou constatado que não há diferença significativa entre as médias dos dois métodos de determinação da densidade básica, indicando que os valores obtidos são confiáveis.

Tabela 6 – Densidade básica da madeira de *E. poeppigiana*.

Métodos de determinação da densidade básica	Média	Desvio Padrão
Por imersão e deslocamento (g/cm ³)	0,299 a	0,04
Por medição direta do volume (g/cm ³)	0,309 a	0,04

Médias seguidas de mesma letra, em uma mesma coluna, não apresentam diferenças significativas, ao nível de 5%, pelo teste de Tukey.

Fonte: Do autor (2024).

Nota-se que tanto as lâminas quanto as partículas apresentam coloração clara (ver Figura 13), conforme observado por Barros *et al.*, (2013), que descreve a madeira de *E. poeppigiana* como leve, branca ou amarelada. De forma geral, madeiras mais leves e macias são sempre mais claras que as mais pesadas e duras (MORESCH, 2014).

Vilela (2023) estimou o valor de densidade médio para a madeira de *E. poeppigiana* de 0,268 g/cm³ e a classificou como madeira de baixa densidade com cerne e alburno indistintos pela cor. Lorenzi (2002), por sua vez, obteve valor médio de 0,410 g/cm³ para a madeira desta mesma espécie. Considerando a sugestão do Laboratório de Produtos Florestais (LPF), do Serviço Florestal Brasileiro (SFB), para classificação de madeiras, o resultado obtido neste estudo está em conformidade com a classificação sugerida pelos dois autores citados. Os valores de densidade para uma mesma espécie podem variar por fatores como a metodologia de obtenção dos dados, a idade das árvores, condições de crescimento e manejo florestal (TRUGILHO *et al.*, 2002).

Os valores médios de densidade básica obtido pelos dois métodos utilizados neste estudo estão em conformidade também com os resultados de Trugilho *et al.* (2002), que estimaram densidade variando de 0,294 à 0,313 g/cm³. Estes autores reforçam que a metodologia para a obtenção da densidade básica é um dos fatores que podem influenciar nos resultados.

A densidade básica da *E. poeppigiana* está abaixo do valor mínimo indicado para a produção de polpa celulósica, que é de 0,40 a 0,55 g/cm³ (FARIA *et al.*, 2019). Os principais inconvenientes, neste caso, são o baixo rendimento e os maiores custos com transporte. No entanto, para Queiroz *et al.* (2004), ao estudarem a influência da densidade básica da madeira na qualidade da polpa *kraft* de clones híbridos de *Eucalyptus*, concluíram que, de maneira geral, a madeira de menor densidade mostrou-se mais favorável à produção de celulose, uma vez que a necessidade de álcali para o cozimento foi menor, apresentando maior rendimento depurado, proporcionando polpa com maior viscosidade, resultando em licor residual com menor teor de sólidos e melhor branqueabilidade da polpa, requerendo menos reagentes químicos para branqueamento.

5.2 Resistência à flexão da madeira de *E. poeppigiana*

A Tabela 7 apresenta os valores de resistência à flexão (MOR e MOE) da madeira de *E. poeppigiana*.

Tabela 7 – Resistência à flexão (MOR e MOE) da madeira de *E. poeppigiana*.

Propriedade	Média	Desvio padrão
Módulo de ruptura (MPa)	43,11	5,02
Módulo de elasticidade (GPa)	4,96	0,88

Fonte: Do autor (2024).

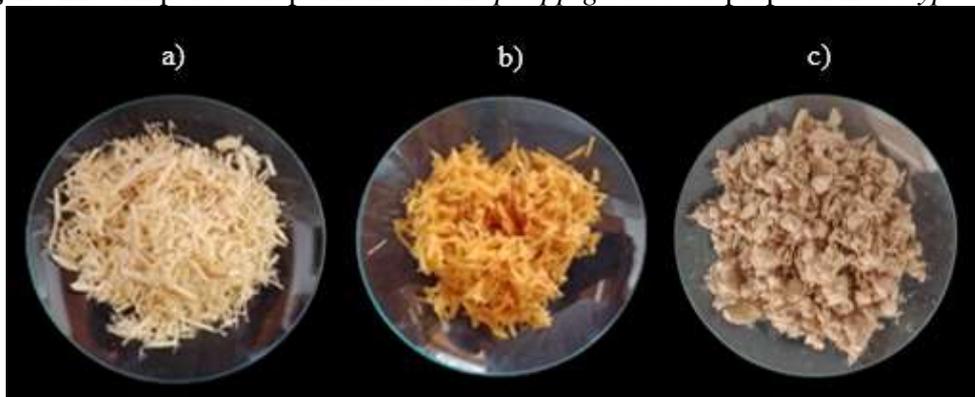
A literatura confirma que a madeira de *Erythrina* spp. possui baixa resistência mecânica, mas não fornece valores que possam ser utilizados como referência. Os valores estimados neste estudo, porém, comprovam que a madeira de *E. poeppigiana* possui baixa resistência à flexão, de acordo com a classificação sugerida pelo Laboratório de produtos Florestais (LPF), que sugere que madeiras com Módulo de Elasticidade abaixo de 9,41 GPa possuem baixa resistência mecânica. Para Moresch (2014) quanto mais baixo o MOE, piores serão as qualidades da madeira, limitando seu uso na construção civil.

A madeira de *E. poeppigiana* possui propriedades similares à madeira da espécie *Ceiba pentandra* (Samaúma), que, de acordo com o LPF (2015), apresenta 0,290 g/cm³ de densidade básica e 4,41 GPa para o MOE. Comparada ao *Eucalyptus* sp. a resistência da madeira de *E. poeppigiana* utilizada neste estudo está bem abaixo, uma vez que o módulo de elasticidade do *Eucalyptus* sp varia de 12,8 GPa (*E. grandis*) a 18,8 GPa (*E. citreodora*).

5.3 Caracterização das fibras antes e após o tratamento alcalino

Como observado na Figura 22a, após o tratamento alcalino, as partículas de *E. poeppigiana* apresentaram coloração mais escurecidas em relação as partículas *in natura* (Figura 22b). A alteração na coloração está relacionada à umidade presente nas partículas tratadas, uma vez que a coloração da madeira varia com o teor de umidade e normalmente se torna mais escura quando exposta ao ar, pela oxidação das substâncias orgânicas contidas no material lenhoso (MORESCH, 2014). A coloração e aspecto da polpa celulósica comercial de *Eucalyptus* sp. pode ser observada na figura 22c.

Figura 22 – Aspecto das partículas de *E. poeppigiana* e da polpa de *Eucalyptus* sp.



Legenda: a) coloração das partículas tipo *sliver* de madeira de *E. poeppigiana* antes do tratamento alcalino; b) coloração das partículas tipo *sliver* de madeira de *E. poeppigiana* após o tratamento alcalino; c) coloração da polpa celulósica de *Eucalyptus* sp.

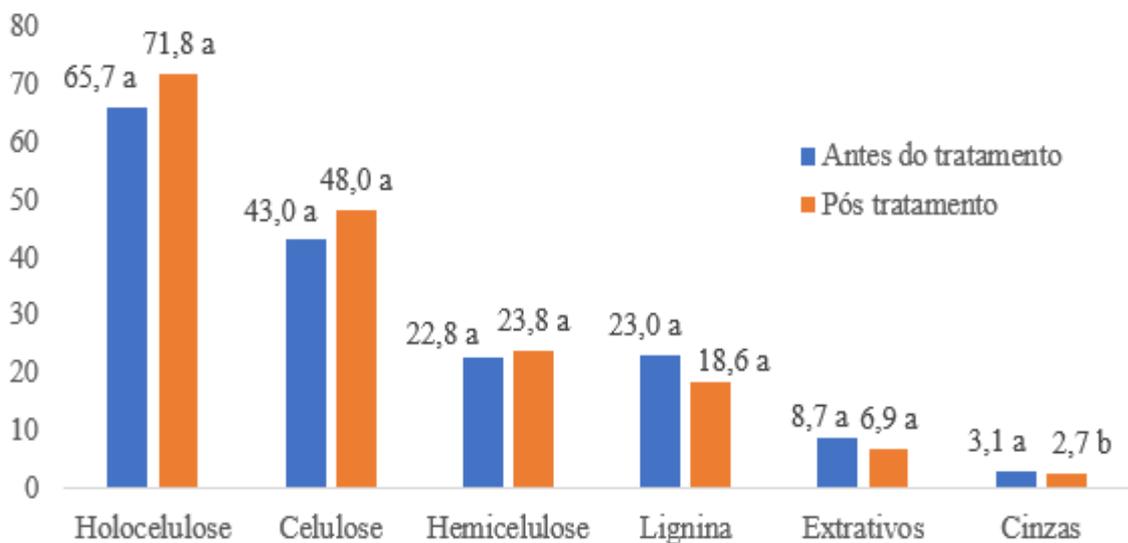
Fonte: Do autor (2024).

5.3.1 Caracterização química das fibras

Os resultados apresentados na Figura 23 estão muito próximos aos de Farias *et al.* (2024), que utilizaram o mesmo material deste estudo. Em se tratando de folhosa, o teor de celulose e de lignina estimados para a madeira de *E. poeppigiana* (ver Figura 23), também estão em conformidade com os valores apresentados por Pedrazi *et al.* (2019). A concentração de extrativos em 8,69% pode ser atribuída à idade das árvores, estimada em mais de 40 anos, bem como à região tropical de coleta (FARIAS *et al.*, 2024). Mesmo após o tratamento alcalino, que promoveu uma redução em torno de 20%, o teor de extrativos continuou elevado, acima do máximo apresentado na tabela de Pedrazi *et al.* (2019). A literatura aponta alguns efeitos negativos de altos teores de extrativos para a obtenção de polpa celulósica, como queda no rendimento e aumento do consumo de reagentes. O teor de cinzas, de 3,10%, por sua vez, também pode ser considerado alto, confirmando que a madeira de *E. poeppigiana* não é

indicada para fins energéticos, pois quanto maiores os teores de cinzas menor será o poder calorífico do combustível (GARCIA *et al.*, 2017). O teor de cinzas na madeira também exerce influência na qualidade da polpa celulósica. Madeiras com menor teor de cinzas produzem menos resíduos inorgânicos, o que pode facilitar o branqueamento e melhorar a qualidade do papel. Além disso, a presença de cinzas pode afetar a eficiência dos reagentes químicos usados no processo de polpação, tornando o processo mais oneroso. Geralmente, o teor de cinzas na madeira é pequeno e sofre influência do meio onde a árvore se desenvolve, bem como a idade da árvore; quanto mais velha, maior será o seu teor de cinzas (PEDRAZZI *et al.*, 2019). Em geral madeiras crescendo naturalmente em zonas temperadas contém de 0,2 a 0,9% e quase sempre menos de 0,5% de cinzas, enquanto que madeiras de zonas tropicais podem conter até 5% de cinzas (KLOCK *et al.*, 2013). Como esperado, houve aumento de 11,83 % de celulose e redução no percentual de extrativos e de cinzas, demonstrando a eficácia do tratamento utilizado.

Figura 23 – Valores médios dos constituintes das partículas da madeira de *E. poeppigiana* antes e após o tratamento alcalino.



Médias seguidas de mesma letra não apresentam diferenças significativas pelo teste de Tukey (5%)
 Fonte: Do autor (2024).

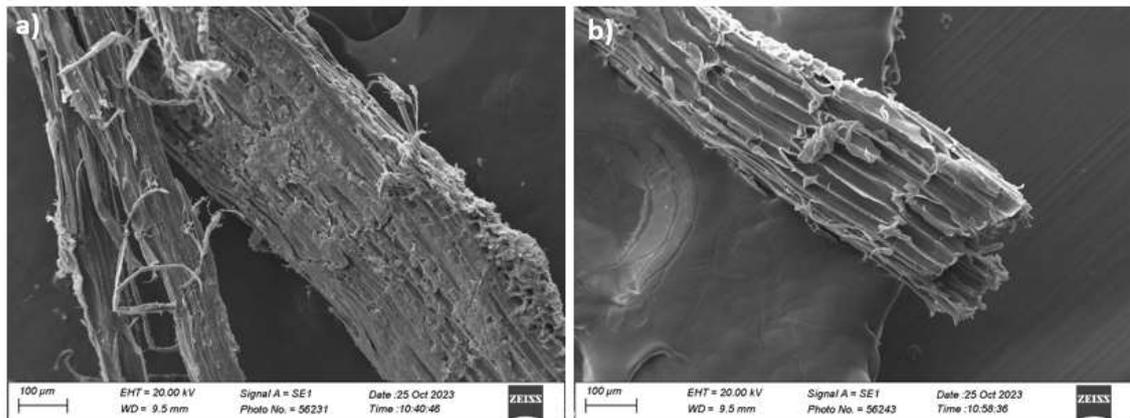
Normalmente, o tratamento alcalino causa inchaço nas fibras vegetais e remove parte da lignina e das hemiceluloses (ALEMDAR, 2008; BLEDZKI & GASSAN, 1999). No trabalho de Scatolino *et al.* (2018), utilizando madeira de *Schizolobium parahyba* (Paricá), o percentual de lignina diminuiu significativamente com o clareamento (de 26,1 para 6,8%), o que não ocorreu apenas com o tratamento alcalino. No presente caso, houve redução no percentual de lignina (17,24 %), mas observou-se aumento de 4,38% para as hemiceluloses. O aumento na

porcentagem de hemiceluloses pode ocorrer após o tratamento (COUTTS e WARDEN, 1992) e pode ser considerado vantajoso do ponto de vista econômico, uma vez que para produzir papéis com a mesma densidade, as pastas com menor teor de hemiceluloses requerem mais energia de refinação (ANJO *et al.*, 2005). Além disso, as hemiceluloses atuam como inibidores da coalescência das fibras, o que contribui para facilitar a fibrilação (IWAMOTO *et al.*, 2008). Por outro lado, o teor de lignina na polpa celulósica está relacionado com o consumo energético. Estudos como os de Chen *et al.* (2019) e Xu *et al.* (2020) comprovam essa correlação, ao constatarem que o baixo teor de lignina promoveu redução do consumo energético no processo de fibrilação mecânica. Além disso, a lignina afeta a fabricação de papel e diminui o nível de brilho da polpa, por isso deve ser removida o máximo possível (SCATOLINO *et al.*, 2018).

5.3.2 Caracterização morfológica das fibras

Os tratamentos visam remover a barreira de lignina e hemiceluloses, reduzir a cristalinidade da celulose e aumentar a porosidade da biomassa lignocelulósica e assim expor a celulose (ARANTES, 2022).

Figura 24 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras de *E. poeppigiana*.



Legenda: (a) *in natura*; (b) tratadas

Fonte: Do autor (2024).

Na Figura 24a é observada a presença de resíduos sobre a superfície das fibras de *E. poeppigiana*, ao contrário do que se pode observar na Figura 24b, nas quais são mostradas as fibras após o tratamento alcalino, onde as fibras apresentam remoção total desses materiais, com a exposição das microfibrilas de celulose. Esse processo pode ser útil para aplicações onde a fibrilação é desejável, possibilitando novas alternativas de uso tanto para a madeira de *E.*

poeppigiana quanto para outras espécies com características similares. Segundo Deep *et al.* (2015), a exposição das microfibrilas de celulose está relacionada à retirada dos componentes amorfos da superfície da fibra (lignina e hemiceluloses), podendo facilitar tratamentos posteriores (ALEMDAR e SAIN, 2008). Assim, fica claro que o tratamento químico influenciou na degradação da lignina e hemiceluloses, extrativos e resíduos na superfície do material analisado.

5.3.3 Caracterização física das fibras

Os valores de densidade básica das fibras de *E. poeppigiana*, antes e após o tratamento alcalino, estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores médios da densidade básica das partículas da madeira de *E. poeppigiana* antes e após o tratamento alcalino.

Material	Densidade básica (g/cm ³)	Desvio Padrão
Fibras <i>in natura</i>	0,299 a	0,04
Fibras após o tratamento	0,273 a	0,02

Médias seguidas de mesma letra, em uma mesma coluna, não apresentam diferenças significativas, ao nível de 5%, pelo teste de Tukey.

Fonte: Do autor (2024).

Considerando que a celulose apresenta a maior densidade dos componentes majoritários da madeira (BUFALINO, 2014) e que houve acréscimo no percentual deste componente após o tratamento alcalino (ver Figura 23), esperava-se um aumento na densidade básica. Entretanto, o que se observou foi a redução na densidade básica de 8,7% em relação à densidade das partículas *in natura*. O tratamento alcalino provoca aumento da área superficial das fibras lignocelulósicas para tornar os polissacarídeos mais suscetíveis à hidrólise (ALEMDAR, 2008), o que pode explicar o comportamento observado. Bladzki e Gassan (1999) reforçam que o tratamento alcalino causa aumento da cristalinidade e redução do diâmetro e a densidade das fibras.

Madeiras de densidades baixas apresentam baixo rendimento por metro cúbico, mas o rendimento por tonelada é maior e, conseqüentemente, maior rendimento depurado. A polpa é mais viscosa e ainda requer menor quantidade de álcali para produção (QUEIROZ *et al.*, 2004). Para Guimarães *et al.* (2022), a baixa densidade da fibra é de grande interesse industrial, devido a possibilidade de produzir materiais mais leves e resistentes.

5.4 Caracterização das suspensões de MFC/NFC

5.4.1 Teor de sólidos, viscosidade e turbidez das suspensões

Na Tabela 9 são apresentados os valores obtidos nos testes de teor de sólidos, viscosidade e turbidez das suspensões utilizadas neste estudo.

Tabela 9 – Valores médios de teor de sólidos, viscosidade e turbidez das suspensões de MFC/NFC de *E. poeppigiana* e de *Eucalyptus* sp.

Espécie	Teor de sólidos (%)	Viscosidade (cP)	Turbidez (NTU)
<i>E. poeppigiana</i>	1,33 ± 0,05	707,0 ± 20,02 a	140,6 ± 3,9 a
<i>Eucalyptus</i> sp.	1,14 ± 0,04	650,0 ± 20,02 b	130,2 ± 4,9 b

Médias seguidas de mesma letra, em uma mesma coluna, não apresentam diferenças significativas, ao nível de 5%, pelo teste de Tukey.

Fonte: Do autor (2024).

O teor de sólidos corresponde à quantidade de material sólido presente em uma suspensão em relação ao líquido ou meio dispersante. Normalmente, a celulose é dispersa em baixas concentrações (<5% em peso) devido à sua alta capacidade de absorção de água, o que resulta em suspensões altamente viscosas e de difícil manuseio por causa da grande quantidade de água. Para Rubini (2021), a presença da água não impacta somente a logística, mas também na aplicação, dependendo do sistema em que a nanocelulose for inserida. Os valores encontrados neste trabalho para as MFC/NFC de *E. poeppigiana* e de *Eucalyptus* sp. também estão baixos, dificultando a sua aplicação.

Os resultados para viscosidade, obtidos neste estudo, estão em conformidade com Queiroz *et al.* (2004), que afirmam que a polpa de madeira menos densa é mais viscosa. A alta viscosidade continua sendo a principal desvantagem das técnicas de obtenção de MFC/NFC (NECHYPORCHUK *et al.*, 2016). Para Scatolino *et al.* (2018) menor viscosidade é evidência da degradação da fibra, quanto maior o grau de processamento, maior a degradação da polpa, menor a massa molar média e consequentemente, menor a viscosidade. Corroborando a tese supramencionada os resultados apresentados na Tabela 9, os testes de sedimentação (Figura 26) e as imagens MEV-UHR (Figura 27) comprovaram que o grau de fibrilação das suspensões de *Eucalyptus* sp foi maior. Para Magalhães e Cademartori (2021), a presença de hemiceluloses influencia de forma significativa na viscosidade das suspensões de nanocelulose, devido a afinidade das pentoses com a água. Ou seja, quanto maiores forem as concentrações de hemiceluloses maior será a viscosidade das suspensões. De fato, o tratamento das partículas *E.*

poeppigiana resultou no teor de 23,76% de hemiceluloses, enquanto o teor destes componentes na polpa celulósica de *Eucalyptus* sp. foi 12,72%.

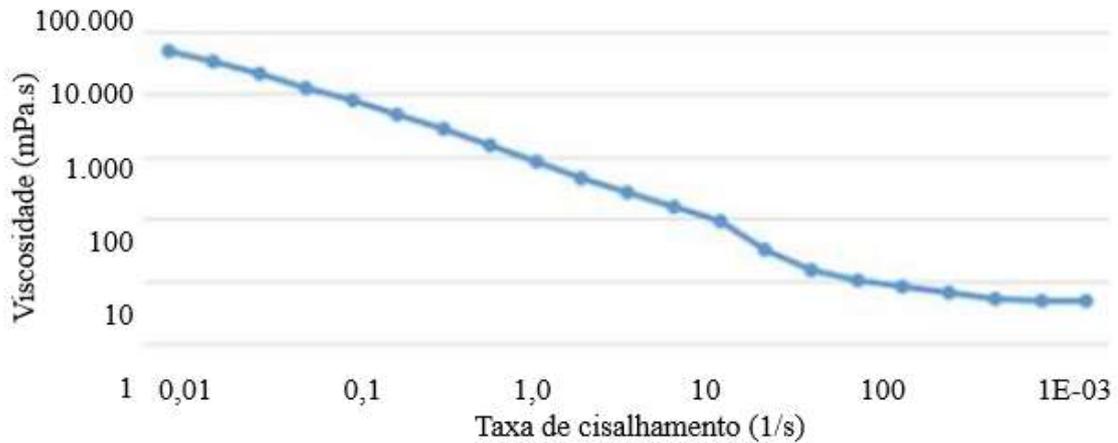
Assim como presença de hemiceluloses, o percentual de lignina e o número de passagens pelo desfibrilador também exerce influência no teor de viscosidade das suspensões. Guimarães *et al.* (2015), estudando o comportamento de fibras de bambu (*Bambusa Vulgaris*), observaram que amostras que passaram pelo processo de branqueamento tiveram redução da viscosidade e atribuem esse efeito à redução no teor de lignina. Scatolino *et al.* (2018), também verificaram redução de 58% na viscosidade da polpa celulósica de *Eucalyptus grandis* após o processo de branqueamento. Os resultados encontrados neste estudo reforçam essa tese, uma vez que, enquanto o teor de lignina nas fibras de *E. poeppigiana* tratadas foi 18,62%, na polpa celulósica de *Eucalyptus* sp. foi 14,12%.

As pesquisas citadas acima concluíram que a viscosidade das suspensões diminui com o aumento no número de passagens pelo desfibrilador. Maior viscosidade indica maior preservação dos carboidratos e, conseqüentemente, melhores propriedades de resistência física, principalmente aquelas que dependem da ligação das fibras. Embora a alta viscosidade possa ser benéfica para algumas finalidades. Tyagi *et al.* (2018) consideram este um dos fatores que dificultam o processamento e limitam as perspectivas de comercialização das MFC/NFC em aplicações como revestimentos de barreira para papel e papelão. De fato, este é um desafio que precisa ser superado para que a indústria de celulose e papel possa utilizá-la (RUBINI, 2021).

As propriedades reológicas da suspensão de nanocelulose são de extrema importância, em especial a viscosidade, visto que uma série de aplicações, como processos de aspersão para revestimento de materiais, dependem do comportamento reológico em função da taxa e tempo de cisalhamento aplicados (MAGALHÃES e CADEMARTORI, 2021). A compreensão do comportamento reológico desses materiais é crucial para otimizar formulações e garantir a qualidade e eficiência dos produtos finais em diversas aplicações, desde alimentos e cosméticos até tintas e concretos. Assim, foram realizados testes de reologia com as amostras de suspensões de MFC/NFC de *E. poeppigiana* com o intuito de ampliar o conhecimento a respeito do comportamento desse material.

A Figura 25 mostra o comportamento da taxa de viscosidade das MFC/NFC da madeira de *E. poeppigiana* frente à taxa de cisalhamento. Comprovando que a viscosidade não é estática e varia de acordo com a taxa de cisalhamento, comportamento típico de espessamento de cisalhamento não newtoniano (Tyagi *et al.*, (2019).

Figura 25 – Comportamento reológico da viscosidade das MFC/NFC da madeira de *E. poeppigiana* em função da taxa de cisalhamento.



Fonte: Do autor (2024).

A redução da viscosidade frente à taxa de cisalhamento, característica de materiais pseudoplásticos (SCHRAMM, 2006), pode ser essencial para aplicações em engenharia e outros campos, no qual a manipulação da viscosidade é crucial para o desempenho do material.

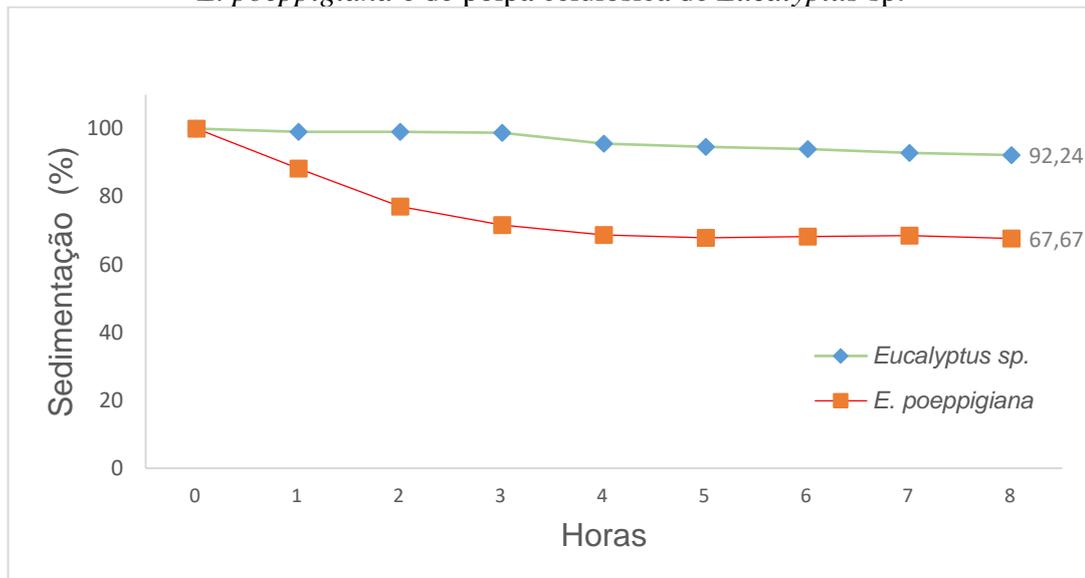
Com relação aos teores de turbidez das suspensões (Tabela 9), a unidade NTU (Nephelometric Turbidity Unit) no teste do turbidímetro se refere a unidades de turbidez nefelométrica, método analítico de laboratório que se baseia na diminuição da intensidade pela difração da luz. Se a suspensão for composta apenas por partículas em nanoescala, o valor de turbidez será próximo de zero. Desmaisons *et al.* (2017) citam a turbidez como um parâmetro para determinação do índice de qualidade de MFC/NFC. Para eles, quanto mais turvo o sobrenadante, mais nanofibrilas estão dispersas, pois por serem mais leves as nanofibrilas ficam em suspensão e o material que não está em nanoescala é decantado (DESMAISONS *et al.*, 2017). Para Mascarenhas *et al.* (2022), a presença de fibras parcialmente desconstruídas na suspensão aumentará a turbidez, corroborando os resultados encontrados neste estudo, que demonstrou que existe diferença estatística significativa entre as médias de turbidez das MFC/NFC de *E. poeppigiana* e de *Eucalyptus* sp., sendo as suspensões de MFC/NFC de *E. poeppigiana* mais viscosas que as de *Eucalyptus* sp.

5.4.2 Estabilidade das suspensões

A Figura 26 apresenta o comportamento das suspensões de MFC/NFC de *E. poeppigiana* e *Eucalyptus* sp. Verificou-se uma estabilidade maior após 8 horas para as suspensões de MFC/NFC de *Eucalyptus* sp. Para as suspensões de MFC/NFC de

E. poeppigiana, a sedimentação se deu de forma mais acentuada durante as 3 primeiras horas, permanecendo estável a partir de 4 horas em repouso, quando o grau de sedimentação chegou a 68,72%. A diferença entre o grau de sedimentação das suspensões de *E. poeppigiana* e das suspensões de *Eucalyptus* sp., ao final das oito horas em repouso, foi cerca de 36%.

Figura 26 – Estabilidade das suspensões de MFC/NFC obtidas a partir da madeira de *E. poeppigiana* e de polpa celulósica de *Eucalyptus* sp.



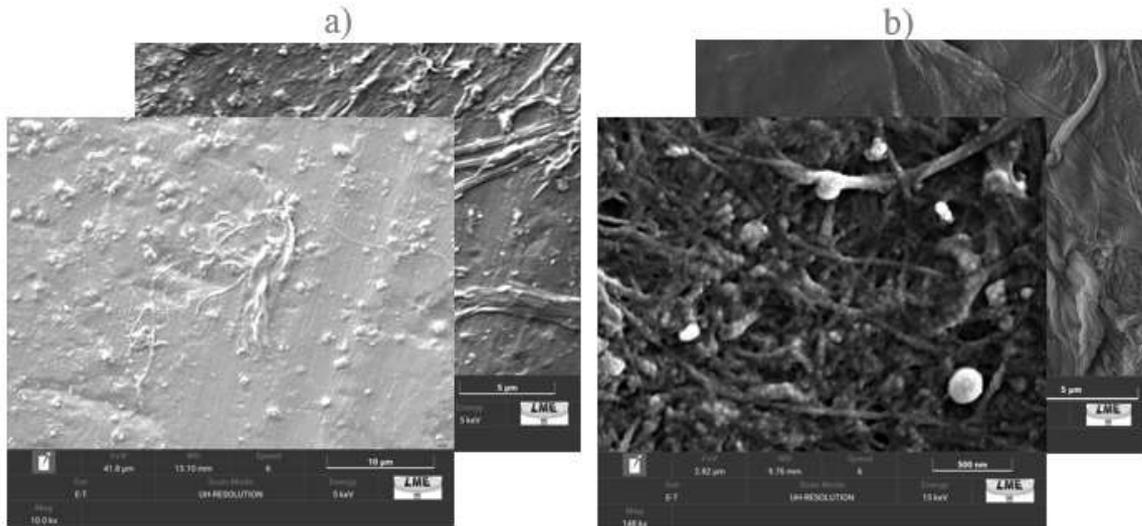
Fonte: Do autor (2024).

A análise de sedimentação tem sido amplamente utilizada para avaliar a qualidade das MFC/NFC, devido à correlação entre tamanho de partículas, presença de agregados e estabilidade. Taxas de sedimentação baixa indicam que as MFC/NFC estão dispersas no sobrenadante e que houve maior grau de fibrilação das mesmas. Por outro lado, maior grau de sedimentação é indicativo de que a maior parte das MFC/NFC na solução foram formadas por agregados (GUIMARÃES JÚNIOR *et al.*, 2015). A presença de lignina na polpa crua dificulta a desfibrilação e a individualização das MFC/NFC, devido ao papel de ligação que a lignina desempenha na parede celular dos materiais lignocelulósicos, levando à formação de agregados de MFC/NFC que sedimentam mais rapidamente por não estarem dispersos. No presente estudo, o percentual de lignina nas fibras de *E. poeppigiana* tratadas foi de 18,62% e da polpa celulósica de *Eucalyptus* sp. foi de 12,14%, o que pode explicar o comportamento observado para estabilidade das suspensões destas duas espécies. Apesar da diferença de comportamento entre as duas suspensões, pelos resultados obtidos é possível afirmar que ambas apresentam boa estabilidade e são promissoras quando comparados às médias obtidas em trabalhos com materiais similares disponíveis na literatura.

5.4.3 Microscopia eletrônica de ultra alta resolução (MEV-UHR)

A microscopia eletrônica de ultra alta resolução (Figura 27) comprovou a formação de MFC/NFC de *E. poeppigiana*, com dispersão no diâmetro das partículas variando de 20 (0,87%) a 270 (0,97%) nanômetros.

Figura 27 – Imagens de microscopia de varredura das de MFC/NFC

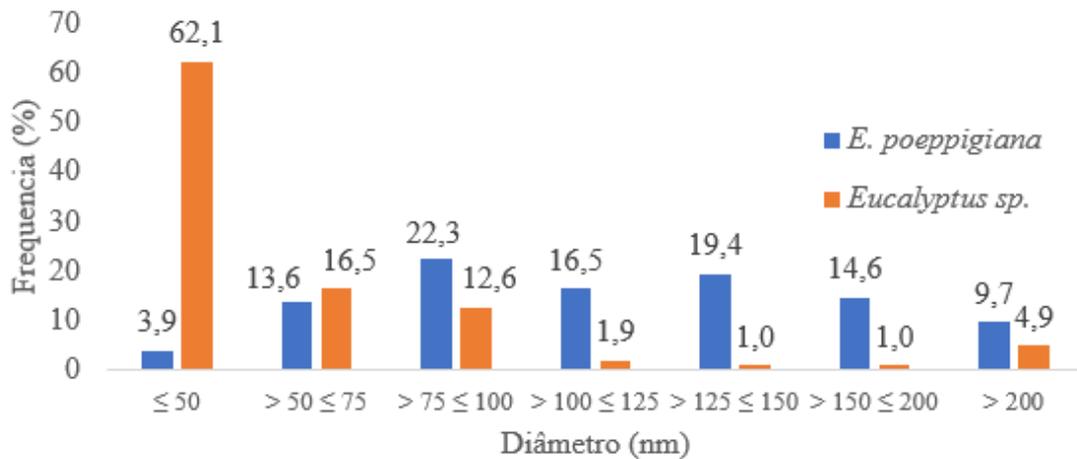


Legenda: a) MEV das MFC/MFC de *E. poeppigiana*; b) MEV das MFC/MFC de *Eucalyptus* sp.

Fonte: Do autor (2024).

Os dados obtidos (Figura 28) indicam uma predominância na escala micrométrica (60,22%), mas com presença significativa também na escala nanométrica (39,88%). Quanto as MFC/NFC de *Eucalyptus* sp., 91,2% das partículas apresentaram diâmetro médio entre 0 a 100 nanômetros, sendo 62,1% igual ou inferior a 50 nanômetros. As diferenças observadas nas figuras 27 e 28 estão em conformidade com os resultados obtidos no teste de estabilidade das suspensões (Figura 26).

Além dos efeitos decorrentes do teor de lignina, descrito no tópico anterior, é preciso considerar a proporção dos outros componentes químicos. Por exemplo, o percentual de holocelulose na polpa de *Eucalyptus* sp. é 83,6%, frente aos 71,8% das partículas tratadas de *E. poeppigiana*.

Figura 28 – Frequência de distribuição diamétrica das de MFC/NFC

Fonte: Do autor (2024).

A diferença no grau de fibrilação também pode ser atribuída aos materiais de origem, uma vez que as MFC/NFC de *E. poeppigiana* foram obtidas a partir de partículas tratadas em laboratório, enquanto as MFC/NFC de *Eucalyptus sp.* foram derivadas de polpa celulósica comercial.

Ademais, Bufalino (2014) também observou que o diâmetro médio mensurado nas nanofibras de *E. grandis* foi consideravelmente menor em relação aos valores obtidos para as demais espécies estudadas por ela (*Cordia goeldiana*, *Brosimum parinarioides* e *Parkia gigantocarpa*).

5.5 Caracterização dos filmes de MFC/NFC

Os filmes produzidos com as suspensões de madeira de *E. poeppigiana* e de *Eucalyptus sp.* apresentaram-se com coloração amarelada e amarelo-amarronzada, respectivamente. Não houve presença de rasgos, poros ou fissuras a olho nu e se desprenderam facilmente das placas.

Enquanto os filmes de *Eucalyptus sp.* ficaram com aparência de plástico, os filmes de *E. poeppigiana* se assemelharam ao papel, demonstrando que os filmes *E. poeppigiana* apresentam aptidão para serem utilizados como substituto do papel convencional, com a vantagem de serem mais leves, uma vez que houve redução da gramatura em torno de 59,4%.

5.5.1 Propriedades físicas dos filmes

5.5.1.1 Espessura, gramatura, densidade aparente e porosidade

Os valores médios da espessura, gramatura, densidade e porosidade dos filmes produzidos com as suspensões de MFC/NFC obtidos a partir da madeira de *E. poeppigiana* e de *Eucalyptus* sp. estão expressos na Tabela 10. A análise estatística comprovou que há diferença significativa em todas as propriedades analisadas.

Tabela 10 – Valores médios das propriedades físicas dos filmes MFC/NFC de *E. poeppigiana* e de *Eucalyptus* sp.

Espécie	Espessura (μm)	Gramatura (g/m^2)	Densidade aparente (g/cm^3)	Porosidade (%)
<i>E. poeppigiana</i>	$37,4 \pm 1,52$ a	$26,06 \pm 4,33$ a	$0,69 \pm 0,09$ a	$54,92 \pm 5,93$ a
<i>Eucalyptus</i> sp.	$29,0 \pm 2,17$ b	$30,04 \pm 1,60$ b	$1,03 \pm 0,04$ b	$33,08 \pm 2,79$ b

Médias seguidas de mesma letra, em uma mesma coluna, não apresentam diferenças significativas, ao nível de 5%, pelo teste de Tukey.

Fonte: Do autor (2024).

A espessura do filme depende da quantidade de suspensão adicionada sobre a base e da quantidade de solvente na formulação. Embora a metodologia tenha sido a mesma, os filmes de suspensões de MFC/NFC de *E. poeppigiana* apresentaram espessura média superior às dos filmes produzidos com suspensões de MFC/NFC de *Eucalyptus* sp. e, conseqüentemente, densidade aparente menor. Considerando que os filmes foram produzidos com a mesma quantidade de suspensões, a diferença na espessura provavelmente está relacionada à porosidade dos filmes, que foi maior para as MFC/NFC de *E. poeppigiana*. Para Stark (2016) o teor de lignina também interfere na espessura dos filmes, uma vez que maiores teores de lignina tendem a ser mais porosos.

Ao contrário da porosidade, a gramatura e a densidade aparente dos filmes de MFC/NFC de *E. poeppigiana* foram menores, conforme esperado. Segundo Viana (2013), a estrutura mais compacta e de menor porosidade proporcionada pela maior superfície de contato das nanofibrilas e a maior interação entre elas, ocasiona maiores valores de densidade aparente, explicando dessa forma a diferença encontrada nos valores de densidade aparente para os filmes analisados.

5.5.2 Propriedades ópticas (cor, transmitância de luz e transparência)

A tabela 11 apresenta os dados relacionados à coloração dos filmes. Os filmes produzidos com as suspensões de MFC/NFC de *E. poeppigiana* e *E. Eucalyptus* sp. (Figura 19a e b), mantiveram a coloração das suas respectivas suspensões (Figura 18). O maior valor de L* indica coloração mais clara. Pelos valores de C* e hue pode-se afirmar que os filmes de *E. poeppigiana* possui maior intensidade de coloração amarela-esverdeada, enquanto os de *Eucalyptus* sp. tenderam mais ao amarelo-alaranjado.

Tabela 11 – Valores médios para a coloração dos filmes MFC/NFC de *E. poeppigiana*, de *Eucalyptus* sp.

Material	L*	C*	Hue (°)
Filmes de <i>E. poeppigiana</i>	85,28	24,35	99,75
Filmes de <i>Eucalyptus</i> sp.	60,16	16,59	88,16

Fonte: Do autor (2024).

A coloração geralmente está relacionada à grupos cromóforos da lignina residual, presentes nas fibras tratadas. A lignina na madeira é incolor ou de coloração bege claro, mas, devido a sua reatividade e tendência a formar grupos cromóforos, ela é responsável por grande parte da cor desenvolvida nas celuloses. O amarelecimento da pasta mecânica e papel jornal é uma das situações observadas nas reações provenientes de grupos cromóforos na lignina (KLOCK *et al.*, 2013). A princípio, a coloração não representa impedimento para o seu uso, mas se for necessário, isso poderá ser resolvido com o branqueamento das fibras antes do processo de fibrilação.

Os materiais podem ser classificados como transparentes, translúcidos ou opacos com base em sua capacidade de transmitir luz. A transparência de um material é uma propriedade óptica importante que determina a quantidade de luz que pode passar através dele. Ela é medida em porcentagem, onde 100% indicam completa transparência e 0% indica opacidade total. Assim, materiais transparentes possibilitam a passagem de luz sem que ocorra dispersão. Os translúcidos permitem a passagem da luz, no entanto, de forma irregular, de modo que não é possível enxergar com nitidez através deles. Os opacos são aqueles em que a luz não consegue penetrar, ocorrendo somente a reflexão e a absorção da luz.

A transmitância de luz para os filmes *Eucalyptus* sp. foi de 58,46% e os filmes de *E. poeppigiana* obtiveram valores de absorbância superiores a 1, ou seja, toda luz incidente foi absorvida ou refletida. Assim, os filmes de *E. poeppigiana* foram classificados como opacos, enquanto os filmes de *Eucalyptus* sp. classificados como translúcidos. Cruz *et al.* (2022)

observaram resultados similares e Bufalino (2014) também comprovou que filmes de nanofibrilas de *Eucalyptus grandis* são mais transparentes e menos coloridos em comparação aos provenientes de outras espécies nativas.

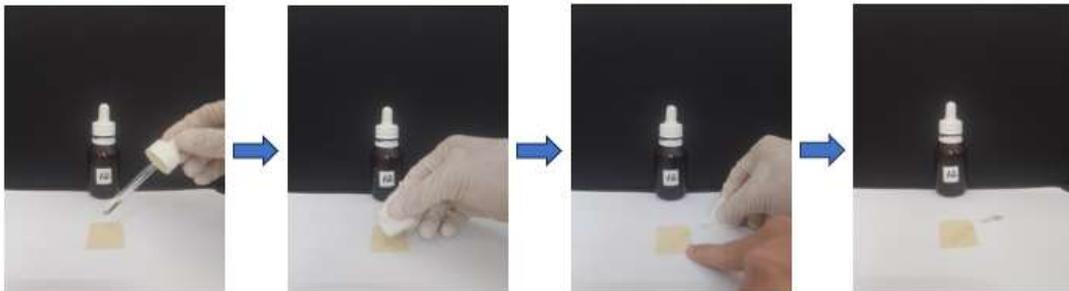
Em relação à transmitância de luz e à opacidade, a escolha do papel adequado depende de qual será a sua aplicação. A transparência pode ser essencial, como em projetos de arte, impressões de overlays para apresentações ou em embalagens. É o caso de alguns tipos de papel como o papel vegetal e os filmes de acetato, que são usados em impressoras a jato de tinta ou a laser para criar imagens e textos que necessitam dessa qualidade translúcida. Por outro lado, quando a opacidade é baixa a imagem impressa num dos lados interfere na impressão no verso da folha, alterando as cores e a legibilidade das letras, podendo dificultar a leitura. Neste caso, os filmes de MFC/NFC de *E. poeppigiana* apresentaram as características mais apropriadas em relação aos filmes de *Eucalyptus* sp.

5.5.3 Propriedades de barreira

5.5.3.1 Teste de resistência ao óleo (Kit óleo)

O procedimento para o teste de resistência ao óleo seguiu a sequência mostrada na Figura 29.

Figura 29 – Sequência dos procedimentos para determinação da resistência ao óleo.



Fonte: Do autor (2024).

Os filmes *E. poeppigiana* e de *Eucalyptus* sp. apresentaram elevada resistência ao óleo (kit 12). A alta resistência superficial apresentada por materiais nanoestruturados se deve ao eficiente entrelaçamento de fibras de celulose, que impede a penetração de substâncias gordurosas (ARANTES, 2022; SCATOLINO *et al.*, 2022; CRUZ, 2022; MASCARENHAS *et al.*, 2022).

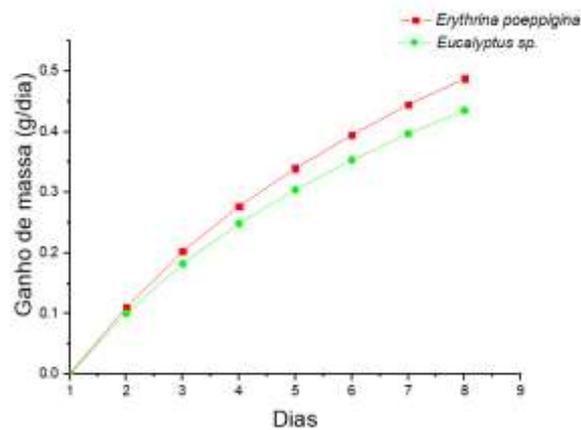
Os resultados obtidos demonstram que os filmes de MFC/NFC de *E. poeppigiana*, devido as dimensões nanométricas das suas partículas (TYAGI *et al.*, 2019), têm potencial de aplicação e podem ser alternativas sustentáveis para substituir materiais sintéticos no transporte

e armazenamento de produtos que necessitam de embalagens que ofereçam resistência à óleos e gorduras, como é o caso de embalagens de alguns alimentos.

5.5.3.2 Barreira ao vapor de água

A Figura 30 mostra a quantidade de água permeada através dos filmes ao longo do tempo.

Figura 30 – Massa de água permeada através dos filmes ao longo do tempo.



Fonte: Do autor (2024).

É possível observar que, comparados com os filmes de *Eucalyptus* sp., os filmes de *E. poeppigiana* obtiveram maior ganho de massa acumulada durante os oito dias de exposição às condições estabelecidas. Conseqüentemente, também tiveram maiores valores de PVA e TPVA (Tabela 12).

Os materiais celulósicos, como papel e papelão são porosos, formados pelo entrelaçamento ao acaso das fibras de celulose, que permite a passagem de vapor de água através de suas estruturas (SANTOS & YOSHIDA, 2011). A TPVA para esses materiais costuma ser alta, muitas vezes superior a 1000 g/m².dia e pode variar dependendo do tipo de filme, sua composição e espessura.

Tabela 12 – Valores de TPVA e PVA dos filmes de MFC/NFC *E. poeppigiana* e *Eucalyptus* sp

Propriedades	<i>E. poeppigiana</i>	<i>Eucalyptus</i> sp.
TPVA (g/m ² .dia)	868,23 a ± 59,22	773,11 b ± 59,22
PVA (g.mm/dia.m ² kPa)	5,71 a ± 0,58	3,98 b ± 0,43

Médias seguidas de mesma letra, em uma mesma linha, não apresentam diferenças significativas, ao nível de 5%, pelo teste de Tukey.

Fonte: Do autor (2024).

Embora os filmes de nanocelulose apresentem propriedades de barreira ao vapor d'água mais eficientes em comparação com o papel convencional, os resultados para os filmes produzidos neste estudo podem ser considerados altos, se comparado com outros trabalhos. Santos e Yoshida (2011), por exemplo, apresentam uma tabela que sugere o valor de 300,01 g/m².dia de TPVA para filmes de quitosana. Para Wang *et al.* (2018), a alta capacidade de absorção de umidade dos nanomateriais de celulose tem sido atribuída ao maior número de sítios hidrofílicos na superfície das nanopartículas em comparação com outras formas de celulose. Alguns fatores que podem influenciar nos resultados das medidas das propriedades de barreira para um mesmo material são a diferença de composição do material, histórico de processamento, envelhecimento, métodos de teste e precisão das medidas (WANG *et al.*, 2018). Além disso, o aumento do grau de fibrilação também aumenta a retenção de água dos nanomateriais de celulose (NAKAGAITO e YANO, 2004).

A TPVA é um dos principais parâmetros estudados para aplicações em embalagens de alimentos que precisam de proteção contra a umidade ambiente. Neste caso, materiais com alta TPVA não seriam ideais, pois não proporcionam barreira eficaz o suficiente para evitar a umidade. Considerando que o caráter hidrofílico e poroso da celulose são os principais responsáveis pela baixa permeabilidade, alguns pesquisadores, a exemplo de ARANTES *et al.* (2022), demonstraram a viabilidade de aplicação de técnicas de revestimentos e de impermeabilização capazes de reduzir significativamente a TPVA e melhorar o desempenho desses materiais, tornando-os potenciais substitutos ao plástico. Apesar dos impactos do uso do papel, em comparação com os plásticos, ele é mais favorável ao meio ambiente, devido à sua biodegradabilidade. Por exemplo, enquanto a previsão de degradação do plástico é de 450 anos, para o papel é de 6 meses.

5.5.3.3 Solubilidade em água

A tabela 13 apresenta os resultados obtidos nos testes de solubilidade em água e demonstra que os filmes MFC/NFC de *E. poeppigiana* apresentam bons resultados para este parâmetro, com média significativamente superior à dos filmes de *Eucalyptus* sp.

Tabela 13 – Valores médios de solubilidade em água para os filmes MFC/NFC de *E. poeppigiana* e de *Eucalyptus* sp.

Material	Média (%)	Desvio padrão
Filmes de MFC/NFC de <i>E. poeppigiana</i>	6,74 a	1,07
Filmes de MFC/NFC <i>Eucalyptus</i> sp.	16,60 b	1,99

Médias seguidas de mesma letra, em uma mesma coluna, não apresentam diferenças significativas, ao nível de 5%, pelo teste de Tukey.

Fonte: Do autor (2024).

Scatolino *et al.* (2018) observaram que suspensões de nanopartículas de celulose de *Eucalyptus* com menores teores de lignina e menor viscosidade resultaram em filmes de NFC com maior solubilidade. De fato, as suspensões de MFC/NFC de *Eucalyptus* sp. possuem menor teor de lignina. Outra justificativa plausível é a diferença na espessura dos filmes (ver Tabela 10), uma vez que, por serem mais finos, os filmes de MFC/NFC de *Eucalyptus* sp. possuem maior superfície de contato. Quanto maior a superfície de contato com a umidade, maior será a velocidade de reação.

5.5.3.4 Ângulo de contato e molhabilidade

O ângulo de contato é uma medida quantitativa de umedecimento de um sólido por um líquido, que oferece uma medição rápida, fácil e quantitativa da molhabilidade do material analisado. O ângulo de contato está relacionado com a tendência que um líquido tem de se espalhar ou não sobre uma determinada superfície. A geometria e o ângulo das gotas exercem funções importantes e distinguem as características hidrofílicas e hidrofóbicas das superfícies. Ângulos abaixo de 90° são característicos de superfícies hidrofílicas, enquanto ângulos igual ou maior que 90° são característicos de superfícies hidrofóbicas.

Na Tabela 14 são apresentados os valores de ângulo de contato com a água e de molhabilidade para os materiais analisados. Os filmes de MFC/NFC da madeira de *E. poeppigiana* (Figura 31a), apresentaram menores valores de ângulo de contato e de molhabilidade em relação aos filmes de *Eucalyptus* sp. (Figura 31b). Porém, não foi constatada diferença estatística significativa entre os dois filmes. Os resultados encontrados para os filmes de *Eucalyptus* sp. neste estudo estão em consonância com os dados apresentados por Arantes (2022) e demonstraram que os filmes de MFC/NFC de *E. poeppigiana* possuem características muito similares, neste quesito. Ambos os filmes apresentam ângulos abaixo de 90° e são classificados como hidrofílicos.

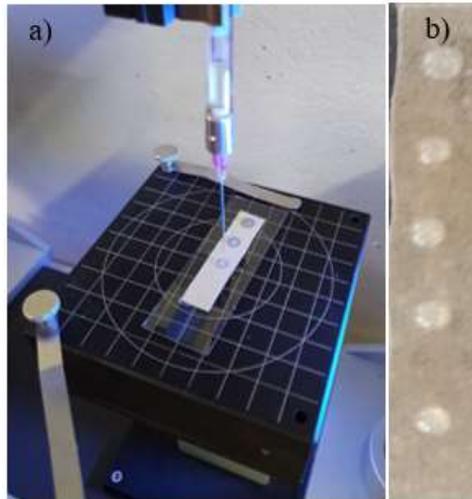
Tabela 14 – Valores de Ângulo de Contato e de Molhabilidade dos filmes de MFC/NFC de *E. poeppigiana* e *Eucalyptus* sp.

Material	Ângulo de contato ($^{\circ}$)	Molhabilidade ($^{\circ}/s$)
Filmes de <i>E. poeppigiana</i>	$71,59 \pm 3,03$ a	$0,29 \pm 0,05$ a
Filmes de <i>Eucalyptus</i> sp.	$77,68 \pm 2,92$ a	$0,25 \pm 0,01$ a

Médias seguidas de mesma letra, em uma mesma linha, não apresentam diferenças significativas, ao nível de 5%, pelo teste de Tukey.

Fonte: Do autor (2024).

Figura 31 – Teste de ângulo de contato.



Legenda: a) gota sendo aplicada em uma amostra de filme de *E. poeppigiana*; b) filme de *Eucalyptus* sp. após a aplicação da gota.

Fonte: Do autor (2024).

5.5.4 Propriedades mecânicas (resistência à tração e à punctura)

O ensaio de resistência à tração é fundamental para avaliar a qualidade e a durabilidade dos materiais. Além de determinar a resistência máxima que um material pode suportar antes de se romper, ele fornece informações sobre sua ductilidade e elasticidade. Esses dados são essenciais para avaliar se o produto final atende às especificações técnicas e de segurança exigidas para seu uso. Neste ensaio, é aplicada uma carga uniaxial que alonga o material até o ponto de ruptura. Durante o ensaio, são coletados dados de tensão e deformação, que permitem calcular a resistência mecânica do material. O módulo de Young, ou módulo de elasticidade, é uma medida da rigidez do material e é determinado pela relação entre a força aplicada e a deformação na região linear (SANTOS e YOSHIDA, 2011).

A Tabela 15 apresenta os valores de módulo de ruptura e módulo Young obtidos no teste de resistência à tração e os valores de resistência à punctura para os dois filmes analisados.

Tabela 15 – Valores de resistência dos filmes de MFC/NFC de *E. poeppigiana* e de *Eucalyptus* sp.

Propriedades	<i>E. poeppigiana</i>	<i>Eucalyptus</i> sp.
Módulo de ruptura (MPa)	29,44 ± 5,73 a	87,09 ± 5,32 b
Módulo Young (GPa)	3,28 ± 1,77 a	8,13 ± 2,78 b
Resistencia à punctura (N mm ⁻¹)	3,19 ± 0,30 a	6,83 ± 0,12 b

Médias seguidas de mesma letra, em uma mesma linha, não apresentam diferenças significativas, ao nível de 5%, pelo teste de Tukey.

Fonte: Do autor (2024).

Os estudos de Bufalino *et al.* (2015), Guimarães *et al.* (2021) e Cruz *et al.* (2022) encontraram valores que variam de 44,4 MPa a 76,0 MPa para o módulo de ruptura e de 1,8 GPa a 9,0 GPa para o módulo de Young em filmes produzidos com MFC/NFC de polpa Kraft de *Eucalyptus* sp., valores inferiores aos obtidos no presente estudo para os filmes produzidos com MFC/NFC de *Eucalyptus* sp.

A resistência mecânica dos filmes de *E. poeppigiana* foi menor em comparação com os filmes de *Eucalyptus* sp. (Tabela 15), principalmente devido à menor densidade e maior porosidade (ver Tabela 10). A densidade dos filmes, como mencionado por Guimarães *et al.* (2022), é um fator crucial que afeta essa resistência. Isso mostra como a estrutura interna dos materiais, além de outros fatores, pode influenciar suas propriedades mecânicas. As propriedades de tração também podem variar de acordo com a espessura do corpo de prova, o método de preparação, a velocidade de ensaio, o tipo de garras utilizadas e a maneira de medir a extensão (ASTM, 2018).

A literatura consultada não faz referência à filmes nanofibrilados de *Erythrina* sp., porém a rigidez dos filmes produzidos neste estudo foi superior, por exemplo, aos valores apresentados por Santos e Yoshida (2011), para filmes biodegradáveis (quitosana), que sugerem o valor de modulo Young de 2 GPa para estes filmes. Scatolino *et al.*, (2018) encontraram para filmes produzidos com fibras de madeira de *Schizolobium Parahyba* (Paricá) tratadas, sem branqueamento e com 40 passagens pelo fibrilador o valor de 1,65 GPa para o Módulo Young e 12,75 MPa para o módulo de ruptura. Estes valores, no entanto, aumentaram significativamente para os filmes produzidos com fibras que passaram pelo processo de branqueamento. Outro exemplo de madeira de baixa densidade, que corrobora os resultados apresentados neste estudo, é apresentado por Bufalino (2014) para a madeira *Parkia gigantocarpa* (0,281 g/cm³). Os filmes produzidos com nanopartículas desta espécie, com variação de 10, 20, 30 e 40 passagens pelo desfibrilador, apresentaram valores variando de 27,01 a 41,82 MPa e 3 a 4 GPa MPa para modulo de módulo de ruptura e módulo Young, respectivamente. Batista *et al.* (2024) estudando o potencial para uso de resíduos de seringueira

(*Hevea brasiliensis*), produziram filmes de MFC/NFC com estes resíduos e obtiveram valores médios de 40,0 MPa para o módulo de ruptura e 1,2 GPa para o módulo Young.

A punctura é o teste utilizado para avaliar o quanto o material resiste à perfuração. A resistência à punção dos filmes de MFC/NFC de *E. poeppigiana* foi, em média, 53,27% menor em relação aos filmes de MFC/NFC *Eucalyptus* sp. Apesar da significativa diferença, os valores estão em conformidade com os obtidos em outros trabalhos que utilizaram materiais similares. Cruz *et al.* (2022), por exemplo, estudando a performance de filmes híbridos compostos de celulose vegetal e celulose bacteriana, também concluíram que as composições 100% *Eucalyptus* apresentaram os maiores valores de força à punção. Nos estudos de Batista *et al.* (2024), os filmes de MFC/NFC produzidos com polpa celulósica de *Eucalyptus* sp. branqueadas obtiveram resistência á punctura de $4,9 \text{ N mm}^{-1}$, enquanto que nos filmes de resíduos de seringueira o valor foi de $3,7 \text{ N mm}^{-1}$.

6. CONCLUSÕES

Comprovou-se que o tratamento alcalino foi eficaz ao expor as superfícies das partículas e deixa-las mais suscetível à fibrilação mecânica ao promover a redução de uma parte da lignina e dos extrativos. Esse processo pode ser útil para aplicações onde a fibrilação é desejável, possibilitando novas alternativas de uso tanto para a madeira de *E. poeppigiana* quanto para outras espécies com características similares.

O teste de estabilidade e as imagens obtidas pela microscopia eletrônica de ultra alta resolução confirmaram a formação de MFC/NFC de *E. poeppigiana*.

O grau de fibrilação das MFC/NFC de *E. poeppigiana* foi inferior em comparação ao grau de fibrilação das MFC/NFC produzidas com polpa de celulose comercial de *Eucalyptus* sp.

Foi demonstrada a viabilidade da fabricação de filmes de MFC/NFC a partir da madeira de *E. poeppigiana*, alcançando um padrão de qualidade equivalente ao de outros filmes nanofibrilados feitos com materiais semelhantes em pesquisas anteriores. Isso sugere que as MFC/NFC de *E. poeppigiana* têm potencial para serem utilizadas na criação de nanocompósitos.

Os dados apresentados indicam um futuro promissor e podem fundamentar investigações subsequentes, visando analisar a viabilidade de utilizar as MFC/NFC de *E. poeppigiana* em diferentes formulações e materiais compósitos. Ademais, seria interessante realizar o processo de branqueamento das fibras para possibilitar comparações sobre o consumo de energia e a eficácia do material.

REFERÊNCIAS

- ABE, K. Nanofibrillation of dried pulp in NaOH solutions using bead milling. *Cellulose* 23:1257–1261. 2016.
- ABDUL KHALIL, H. P. S.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, Md. N.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, 99, 649–665. 2014.
- ABRAHAM, E.; DEEPA, B.; POTHAN, L. A.; JACOB, M.; THOMAS. S.; CVELBAR U.; ANANDJIWALA, R. (2011) Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: a novel approach. *Carbohydr Polym* 86:1468– 1475
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7190 - 3: Projeto de estruturas de madeira. Parte 3: Métodos de ensaio para corpos de prova isentos de defeitos para madeiras de florestas nativas. Rio de Janeiro: ABNT, 2022.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS. NBR 14853 - Madeira - Determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano. 2002.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS. NBR 7989 - Pasta celulósica e madeira - Determinação de lignina insolúvel em ácido (NBR 7989:1998 publicada com Emenda nº 1). 2003a.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS. NBR 13999 - Papel, cartão, pasta celulósica e madeira - Determinação do resíduo (cinza) após incineração a 525° C. 2003b.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 11941: Madeira. Determinação da densidade básica. Rio de Janeiro. 2003c.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technology*, Oxford, v. 99, n.6, p.1664- 167, Apr. 2008.
- ALMEIDA, A. A. F. & Valle, R. R. (2007). Ecophysiology of the cacao tree. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 19(4), 425-448. 2007.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Designation D 6400 – 99, Standard Specification for Compostable Plastics, (1999).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. ASTM E-96. West Conshohocken, PA, USA. 2016.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard Test Method for Transparency of Plastic Sheeting. ASTM D1746-15. West Conshohocken, PA, USA. 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions. ASTM E-104-02. West Conshohocken, PA, USA. 2012.

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

ANJOS, O.; SANTOS, A.; SIMÕES, R. (2005) - Efeito do teor de hemiceluloses na qualidade de papel produzido com fibra de eucalipto. In Congresso Florestal Nacional, 5, Coimbra - Actas das comunicações.

ANTUNES FILHO, S.; BACKX, B. P. Nanotecnologia e seus impactos na sociedade. Revista Tecnologia e Sociedade. v. 16, n. 40. 2020.

ARANTES, L. S. Pré-tratamento com hidróxido de cálcio e carbonatação acelerada para fibrilação da polpa celulósica e aplicação das nanofibrilas no revestimento de papéis. 2022. 67 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Biomateriais) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2022.

ARANTES, L.; MASCARENHAS, A. R. P.; BORGES, I. O.; LAGO, R. C.; SILVA, H. S. INNOCENTINI, M. D. M.; MENDES, L. M.; TONOLI, G. H. D. Use of carbonated cellulose micro/nanofibrils in the coating of sack kraft paper. European Journal of Wood and Wood Products. 2024.

ARECES-BERAZAIN, F. *Erythrina poeppigiana* (coral tree). CABI Compendium. CABI. doi: 10.1079/cabicompium.22041. 2022.

ASSIS, E. T. C. de M.; PEREIRA, J. dos S.; SANTOS, T. A. Um novo olhar sobre a parede celular vegetal: uma revisão de literatura. REMA. 2021.

BARROS, C. J.; CAMPOS, A. “DESERTO VERDE” - Os impactos do cultivo de eucalipto e pinus no Brasil. Superintendência Regional do Trabalho e Emprego de Santa Catarina, p.1-25, 2011.

BARROS, R. P.; SILVA, C. G. NEVES, J. D. S. O Mulungu (*Erythrina velutina* Willd) como elemento de manifestação etnocultural na região da zona rural do município de Arapiraca-AL, Nordeste do Brasil. Revista Ambientale, 2013.

BATISTA, F. G.; MEDEIROS, D. T.; SILVA, D. W.; MASCARENHAS, A. R. P.; SCATOLINO, M. V.; MARTINS, M. A.; ALVES JUNIOR, F. T.; THYGESEN, L. G.; TONOLI, G.H.D.; MENDES, L. M. The potential of nanofibrillated cellulose from *Hevea brasiliensis* to produce films for bio-based packaging. International Journal of Biological Macromolecules, Volume 279, Part 3, 2024, 135495, ISSN 0141-8130.

BHUSHAN, B. Springer Handbook of Nanotechnology; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany. 2007.

BIAN, H.; GAO, Y.; YANG, Y.; FANG, G.; DAI, H. (2018) Improving cellulose nanofibrillation of waste wheat straw using the combined methods of prewashing, p-toluenesulfonic acid hydrolysis, disk grinding, and endoglucanase post-treatment. Bioresour Technol 256:321–327.

BLEDZKI, A. K. S.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. Progress Polymer Science, v.24, pp. 221-274, 1999.

BOUDET, A. M.; KAJITA, S.; GRIMA-PETTENATI, J.; GOFFNER, D. Lignins and lignocellulosics: A better control of synthesis for new and improved uses. Trends Plant Science, London, v.8, n.12, p.576-581. 2003.

BOUZON, Z. L. GARGIONI, R. OURIQUES, L. *Biologia Celular Biologia/EAD/UFSC*. - 2. ed. – Florianópolis. 2010.

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

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.

BUFALINO, L. TONOLI, G. H. D.; COSTA, T. G; PROTÁSIO, T. P.; SENA NETO, A. R.; MARCONI, J. M.; GUIMARÃES, J.; MENDES, L. M. (2015). Nanocellulose Films from Amazon Forest Wood Wastes: Structural and Thermal Properties. *Key Engineering Materials*. 668. 110-117. [10.4028/www.scientific.net/KEM.668.110](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.668.110).

CARVALHO, P. E. R. *Espécies florestais brasileiras: Recomendações silviculturais, potencialidades e uso da madeira*. Colombo: EMBRAPA-CNPQ/SPI, 640p. 1994.

CLARO, F. C.; Jordão, C. *Ensaio Especial: Nanocelulose*. Revista Opiniões. 2018.

CHEN, H.; WANG, X.; BOZELL, J.; FENG, X. Effect of solvent fractionation pretreatment on energy consumption of cellulose nanofabrication from switchgrass. *Journal of Materials Science*, v. 54, p. 8010-8022. 2019.COSTA, R. *Parede Celular Vegetal*, Rev. Ciência Elementar. 2019.

COUTTS, R. S. P.; WARDEN, P. (1992) Sisal pulp reinforced cement mortar. *Cem Concr Compos* 14:17–21

CRUZ, T. M.; MASCARENHAS, A. R. P.; SCATOLINO, M. V.; FARIA, D. L.; MATOS, L. C.; DUARTE, P. J.; NETO, J. M.; MENDES, L. M.; TONOLI, G. H. D. "Hybrid films from plant and bacterial nanocellulose: mechanical and barrier properties: Valorization of different raw materials for films production" *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, vol. 37, no. 1, 2022, pp. 159-174. <https://doi.org/10.1515/npprj-2021-0036>.

DACKERMANN, U.; ELSENER, R.; LI, J.; CREWS, K. A comparative study of using static and ultrasonic material testing methods to determine the anisotropic material properties of wood. *Construction and Building Materials*, 102, 963-976, 2016

DARVILL, A. G.; ALBERSHEIM, P.; McNeil, M.; LAU, M. J.; YORK, W.; STEVERSON, T. T. *et al.* Structure and function of plant cell wall polysaccharides. *J. Cell Sci.* 2, 203-217. 1985.

DEEPA, B. *et al.* Extraction and characterization of cellulose nanofibers from banana plant. *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application: Volume C: Polymer Nanocomposites of Cellulose Nanoparticles*, p. 65-80, Jan.2015.

DECRETO Nº 15180 DE 02/06/2014. Regulamenta a gestão das florestas e das demais formas de vegetação do Estado da Bahia, a conservação da vegetação nativa, o Cadastro Estadual Florestal de Imóveis Rurais - CEFIR, e dispõe acerca do Programa de Regularização Ambiental dos Imóveis Rurais do Estado da Bahia e dá outras providências. Publicado no DOE - BA em 5 jun 2014.

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

- DIAS, M. C. *et al.* Influence of hemicellulose content of *Eucalyptus* and *Pinus* fibers on the grinding process for obtaining cellulose micro/nanofibrils. *Holzforschung*, v. 73, ed. 11, p. 1035-1046. 2019.
- DUARTE, E. B.; ANDRADE, F. K.; LIMA, H. L. S.; NASCIMENTO, E. S.; CARNEIRO, M. J. M.; BORGES, M. de F.; LUZ, E. P. C. G.; CHAGAS, B. S. das; ROSA, M. F. Celulose bacteriana: propriedades, meios fermentativos e aplicações. Embrapa Agroindústria Tropical. Folheto, Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical. 2019.
- FARIA, D. L.; SANTOS, C. A.; FURTINI, A. C. C.; MENDES, L. M.; GUIMARÃES JÚNIOR, J. B. Qualidade da madeira de *Hevea brasiliensis* visando a produção de celulose e papel. *Agrarian Academy*, Goiânia, v. 6, n. 11, p. 303-314, 2019.
- FARIAS, L. S.; ALMEIDA NETO, J. A.; MESQUITA, R. G. A.; PIOTO, D.; VALLE, M. L. A.; GUIMARÃES JÚNIOR, J. B.; MENDES, L. M. Sustainable use of *Erythrina poeppigiana* in formaldehyde-free plywood environmental and energy analysis. *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v. 24, e132136, jan./dez. 2024. ISSN 1678-8621 Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído.
- FERREIRA, S.; LIMA, J. T.; TRIGUILHO, P. F.; MONTEIRO, T. C. Excentricidade da medula em caules de clones de *Eucalyptus* cultivados em diferentes topografias. *Cerne*, Lavras, v. 14, n. 4, p. 335-340. 2008.
- FISCHER, C. H. Anselm Payen Pioneiro em Polímeros Naturais e Química Industrial. Em: Seymour, RB (eds) Pioneiros em Ciência de Polímeros. Químicos e Química, vol 10. Springer, Dordrecht. 1989.
- FOELKEL, C. E. B.; LOBATO, R. M.; CABRERA, A. C. A.; MARENGO, J. V. Acerca da solubilidade em áclais de materiais celulósicos. III. Efeito de solubilidade de soluções alcalinas diversas sobre a mdeira de eucalipto. *ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel*. 22 p. 1981
- FONSECA, C. S.; SCATOLINO, M. V.; SILVA, L. E.; MARTINS, M. A.; GUIMARÃES, M. J. R.; TONOLI, G. H. D. (2021) Valorization of jute biomass: performance of fber–cement composites extruded with hybrid reinforcement (fbers and nanofbrils). *Waste Biomass Valor*.
- GARCIA, D. P.; RODRIGUES, C. R.; DAL BEM, E. A.; FERREIRA, J. P. Qualidade do carvão vegetal visando uso doméstico. *Brazilian Journal of Biosystem Engineering*, v 11, n. 1, p. 59-67, 2017.
- GILBERT, R. D. Cellulosic Polymers, Blends and Composites. Cincinnati Hanser publications. 1994.
- GNANASEKARAN, D. Green Biopolymers and Their Nanocomposites. Singapore: Springer. 2019.
- GONZÁLEZ, I.; BOUFI, S.; PÈLACH, M. A.; ALCALÀ, M.; VILASECA, F.; MUTJÉA, P. Nanofibrillated cellulose as paper additive in *Eucalyptus* pulps. *BioResources*, v. 7, nº. 4, p. 5167-5180. 2012.
- GUIMARÃES, M. R. G.; SCATOLINO, M. V.; MARTINS, M. A.; FERREIRA, S. R.; MENDES, L. M.; LIMA, J. M.; JUNIOR, M. G.; TONOLI, G. H. D. Bio-based films/nanopapers from lignocellulosic wastes for production of added-value micro-/nanomaterials. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2022;29:8665–8683. doi: 10.1007/s11356-021-16203-4

- GUIMARÃES JÚNIOR, M.; TEIXEIRA, F. G.; TONOLI, G. H. D. Preparation of cellulose nanofibrils from bamboo pulp by mechanical defibrillation for their applications in biodegradable composites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 15, p. 1-18. 2015.
- GUIMARÃES, B. M. R.; SCATOLINO, M. V.; MARTINS, M. A. *et al.* (2021) Bio-based films/nanopapers from lignocellulosic wastes for production of added-value micro-/nanomaterials. *Environ Sci Pollut Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16203-4>
- HENRIKSSON, M.; BERGLUND, L. A. Structure and Properties of Cellulose Nanocomposite Films Containing Melamine Formaldehyde. *Journal of Applied Polymer Science*, Hoboken, v.106, n. 4, p. 2817–2824. 2007.
- IWAMOTO, S.; ABE, K.; YANO, H. (2008) The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics. *Biomacromolecules* 9:1022–102
- IBÁ. Indústria Brasileira de Árvores. Relatório anual. 2023.
- ISO/TS 27687. Nanotechnologies — Terminology and definitions for nano-objects nanofibre and nanoplate. Stand. Recomm. S.R. CEN ISO/TS 276872009. 2009.
- JUNQUEIRA, L. C.; CARNEIRO, J. *Biologia Celular e Molecular*. 9. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. 2012.
- KENNEDY, F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, E. P. A. *Wood and celluloses: industrial utilization, biotechnology, structure and properties*, ellishor wood. Chichester: E. Horwood, 1130 p. 1987.
- KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. *Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials*. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 50, p. 5438-5466. 2011.
- KLOCK, U.; ANDRADE, A. S. *Química da madeira*. 4ª edição revisada. 87p. Curitiba, 2013.
- LPF. Laboratório de Produtos Florestais. Banco de dados de madeiras brasileiras. 2015. Disponível em: <https://lpf.florestal.gov.br/pt-br/madeiras-brasileiras>. Acesso em: 03 jan. 2024.
- LAGO, C. R.; OLIVEIRA, A. L. M.; DIAS, M. C.; CARVALHO, E. E. N.; TONOLI, G. H. D.; VILAS BOAS, E. V. B. Obtaining cellulosic nanofibrils from oat straw for biocomposite reinforcement: Mechanical and barrier properties. *Industrial Crops and Products*, v. 148, p. 112264. 2020.
- LOBÃO, D. E. *et al.* *Cacau Cabruca – sistema agrossilvicultural tropical*. In: Valle, R. R. ed. *Ciência, tecnologia e manejo do cacauero*. Brasília,DF, MAPA/CEPLAC. 2012.
- LORENZI, H. *Árvores Brasileiras Manual de Identificação e Cultivo de Plantas Arbóreas Nativas do Brasil Vol.02*. 2ª edição. Nova Odessa: Instituto Plantarum de Estudos da Flora Ltda. 2002.
- MAGALHÃES, W. L. E.; CADEMARTORI, P. H. G. *A Embrapa no campo da nanotecnologia aplicada ao eucalipto*. 1ed. Brasília: Embrapa, v. 1, p. 701-722. 2021.
- MAGALHÃES, W. L. E.; CLARO, F. C. *Produção de filmes de celulose nanofibrilada*. Colombo: Embrapa Florestas (Embrapa Florestas. Comunicado técnico, 413). 2018.
- MANDARINO, E. P. *Implantação de cacaueros sob mata raleada nas condições da Bahia*. *Anais da 7ª Conferência Internacional de Pesquisa em Cacau Douala*. 1979.

- MARQUES, J. R. B; MONTEIRO, W. R. Substituição sustentável de eritrina por seringueira em SAF de cacauero. *Agrotropica (Brasil)*. 2016.
- MARTINS, M. V. Filogenia do gênero *Erythrina L.* (leguminosae, papilionoideae, phaseoleae) e revisão taxonômica das espécies ocorrentes no Brasil. Tese (Doutorado em Biologia Vegetal) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2014.
- MASCARENHAS, A. R. P. Associação de micro/nanofibrilas celulósicas e silicatos: estudo da suspensão, filmes e performance no revestimento de papel cartão. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2022.
- MASCARENHAS, A. R. P.; SCATOLINO, M. V.; SANTOS, A. A.; NORCINO, L. B.; DUARTE, P. J.; MELO, R. R.; DIAS, M. C.; FARIA, C. E. T.; MENDONÇA, M. C.; TONOLI, G. H. D. Hydroxypropyl methylcellulose flms reinforced with cellulose micro/nanofbrils: study of physical, optical, surface, barrier and mechanical properties. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*. 2022.
- MENDES-COSTA, F. Políticas públicas e atores sociais na evolução da cacauicultura baiana. Opção Editora, Vila Velha. 2012.
- MIYASHIRO, D.; Hamano, R.; Umemura, K. A review of applications using mixed materials of cellulose, nanocelulose and carbon nanotubes, *Nanomaterials*. 2020.
- MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Chemical analysis of Pinusocarpa wood PARTI – Quantification of macromolecular components and volatile extractives. *Revista Árvore*, v. 29, n. 3, p. 461-470. 2005.
- MORAES, M. Celulose: descubra o que é e sua utilização! *Agropós*. 2022.
- MORESCHI, C. J. Propriedades da Madeira. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal da UFPR; 4ª. edição: fevereiro/ 2012.
- MÜLLER, M.W.; SENA-GOMES A.R, & ALMEIDA C.M.V.C. Sistemas agroflorestais com cacau como exploração sustentável dos biomas tropicais. Ilhéus, SBSAF/CEPLAC/UENF. 2004.
- NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process*. 2004, 78 (4), 547–552.
- NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. “Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances.” *Industrial Crops and Products*, vol. 93, pp. 2-25. 2016.
- NELSON, D. L.; MICHAEL, M. C. *Princípios de Bioquímica de Lehninger*. 8 ed. Porto Alegre: Artmed. 2022.
- NIE, S.; ZHANG, C.; ZHANG, Q.; ZHANG, K.; ZHANG, Y.; TAO, P.; WANG, S. Enzymatic and cold alkaline pretreatments of sugarcane bagasse pulp to produce cellulose nanofibrils using a mechanical method. *Industrial Crops & Products*, v. 124, p.435-441. 2018.
- NYGARDS, S. *Nanocellulose in pigment coatings: Aspects of barrier properties and printability in offset*. 2011.
- OLIVEIRA, D, M. Nanocelulose - Futuro que é presente! Technical Sales KA at Archroma Jundiaí, São Paulo, Brasil. 2021.

- PEDRAZZI, D. DICK, G. COLDEBELLA, R. GENTIL, M. GIESBRECHT, B. M. ROSA, C. R. Química da madeira. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Departamento de Ciências Florestais, 2019.
- PIASENTIN, F. B.; SAITO, C. H. Os diferentes métodos de cultivo de cacau no sudeste da Bahia, Brasil: aspectos históricos e percepções. Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências Humanas, v. 9, p. 61-78. 2014.
- QUEIROZ, S.; SIMONE, C.; LÍVIO, J. G.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA C. R. 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, vol. 28, núm. 6. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, Brasil. 2004.
- QUESNEL, V.; FARRELL, T. F. Native trees of Trinidad and Tobago (Vol. 2). Trinidad and Tobago Field Naturalists' Club. 2005.
- RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. Química Nova, v. 26, p. 863-871, 2003.
- RAVEN, P. H. *et. al.* Biologia vegetal. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. 2014.
- ROCHA-SANTOS, L.; FARIA, D.; FIGUEIREDO, M.; ASSAD, E.; ESTEVAM, C. Levantamento dos dados da flora das cabucas e estimativa de estoque de carbono utilizando a ferramenta GHG Protocol. 2021.
- RODRIGUES, M. J. Bioeconomia ajudará Brasil a reduzir dependência externa e a aumentar a conservação. Agência de Notícias da Indústria, CNI, São Paulo. 2020.
- ROVEDA, A. P.; FERNANDES, J. M.; TIAGO, A. V.; CAVALLARI, A. A.; DOS SANTOS, C. E.; ZORTÉA, K. É. M.; ROSSI, A. A. B. Morfologia, índice meiótico, viabilidade polínica e citoquímica de *Erythrina poeppigiana* (Walp.) OF Cook. Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais, 12(6), 603-614. 2021.
- ROZ, A. L; LEITE, F. L; FERREIRA, M.; OLIVEIRA, J. R.; OSVALDO, N. Coleção nanociência e nanotecnologia: princípios e aplicações. 1 ed. Rio de Janeiro/RJ: Elsevier, v. 3, p. 278. 2015.
- RUBINI, R. R. A celulose microfibrilada MFC: aplicação da nanocelulose para o segmento de papel e de seus aspectos econômicos e tecnológicos. Painel Tissue Online, 2021.
- RUEDEN, C. T.; SCHINDELIN, J.; HINER, M. C. DEZONIA, B. E.; WALTER, A. E.; ARENA, E. T.; ELICEIRI, K. W. ImageJ2: ImageJ for the next generation of scientific image data. BMC Bioinformatics, 18:529, 2017.
- SANFELICE, C. R; PAVINATTO, A.; CORRÊA, D. S. Nanotecnologia aplicada a polímeros. Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo: Blucher. 2022.
- SANTOS, B. S. A.; COELHO, T. L.; NUNES, A. C. P.; MESQUITA, R. G. A. DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE ESPÉCIES DA MATA ATLÂNTICA. In: 6º CIPCI Congresso de Iniciação a Pesquisa, Criação e Inovação da UFSB 2020, 2020, Itabuna. 6º CIPCI, 2020.
- SANTOS, C. R. Métodos não-convencionais para determinação de celulose como parâmetro de deleção de árvores matrizes visando a produção de poupa Kraft-AQ. Piracicaba, 2000. 117p. Dissertação (Mestrado) Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.

- SANTOS, A. M. P.; YOSHIDA, M. P. Embalagem (Técnico em Alimentos). Recife: UFRPE, 2011.
- SCATOLINO, M. V.; SILVA, D. W.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; MENDES, L. M. (2017) Influence of cellulose viscosity and residual lignin on water absorption of nanofibril films. *Procedia. Eng.* 200:155–161.
- SCATOLINO, M. V.; FONSECA, C. S.; DA SILVA, G. M. et al (2018) How the surface wettability and modulus of elasticity of the Amazonian paricá nanofibrils films are affected by the chemical changes of the natural fibers. *Eur J Wood Prod* 76:1581–1594.
- SCATOLINO, M. V.; BUFALINO, L.; DIAS, M. C.; MENDES, L. M.; DA SILVA, M. S.; TONOLI, G. H. D.; DE SOUZA, T. M.; JUNIOR, F. T. A. Copaiba oil and vegetal tannin as functionalizing agents for açai nanofibril films: valorization of forest wastes from Amazonia. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2022 Sep;29(44):66422-66437. doi: 10.1007/s11356-022-20520-7. Epub 2022 May 3. PMID: 35501446.
- SHAH, A. A. *et al.* Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances, Oxford*, v. 26, n. 3, p. 246-265, May–June 2008.
- SCHLEIER, R.; QUIRINO, C. S.; RAHME, S. *Erythrina mulungu* – descrição botânica e indicações clínicas a partir da antroposofia. *Arte Médica Ampliada*, v. 36, n. 4, p. 162-167. 2016.
- SENAR. Cacau: produção, manejo e colheita. Serviço Nacional de Aprendizagem Rural – Brasília: Senar. 2018.
- SILVA, L. C. E.; CASSAGO, A.; BATIRROLA, L. C.; GONÇALVES, M. C.; PORTUGAL, R. V. Specimen preparation optimization for size and morphology characterization of nanocellulose by TEM. *Cellulose*, v.27, p.5435-5444. 2020.
- SILVA, L. E.; SANTOS, A. A.; TORRES, L.; MCCAFFREY, Z.; KLAMCZYNSKI, A.; GLENN, G.; NETO, A. R. S.; WOOD, D.; WILLIAMS, T.; ORTS, W.; DAMÁSIO, R. A. P.; TONOLI, G. H. D. Redispersion and structural change evaluation of dried microfibrillated cellulose. *Carbohydrate Polymers*, v. 252, 117165. 2021.
- SOTHORNVIT, R.; HONG, SI.; AN, D. J.; RHIM, J. W. Effect of clay content on the physical and antimicrobial properties of whey protein isolate/organo-clay composite films. *LWT - Food Science and Technology*, v.43, p.279-284. 2010.
- SOUZA Arantes, L. D.; MASCARENHAS, A. R. P.; BORGES, I. O. *et al.* Use of carbonated cellulose micro/nanofibrils in the coating of sack kraft paper. *Eur. J. Wood Prod.* (2024). <https://doi.org/10.1007/s00107-024-02068-0>.
- SOUZA, S. F. Obtenção de nanofibras de curauá e aplicação como reforço em compósitos baseados em PVA. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônomicas. 2010.
- SOUSA, G. M.; YAMASHITA, F.; SOARES JÚNIOR, M. S., 2013. Active biodegradable films produced with blends of rice flour and poly(butylene adipate co-terephthalate): effect of potassium sorbate on film characteristics. *Mater. Sci. Eng.* 33, 3153–3159.
- STARK, N. M. (2016) Opportunities for cellulose nanomaterials in packaging films: A review and future trends. *Journal of Renewable Materials* 4(5): 313-326.

SUDARENKOV, V. Nanotechnology – balancing benefits and risks to public health and the environment. Committee on Social Affairs, Health and Sustainable Development, v. 3, p. 1-16. 2013.

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

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Grease resistance test for paper and paperboard. T 559 cm-12. TAPPI Press, Norcross. 2012.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Grammage of paper and paperboard. T 410 om-08. TAPPI Press, Norcross. 2013.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Thickness of paper, paperboard, and combined board. T 411 om-15. TAPPI Press, Norcross. 2015.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Viscosity of pulp (capillary viscometer method). T 230 om-19. TAPPI Press, Norcross. 2019.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Standard conditioning and testing atmospheres for paper, board, pulp handsheets, and related products. T 402 sp-21. TAPPI Press, Norcross. 2021c.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Acid-soluble lignin in wood and pulp. T 222 om-21. TAPPI Press, Norcross. 2021.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Carbohydrate composition of extractive-free wood and wood pulp by gas-liquid chromatography. T 249 cm-21. TAPPI Press, Norcross. 2021a.

TONOLI, G. H. D.; HOLTMAN, K.; SILVA, L. E.; WOOD, D.; TORRES, L.; WILLIAMS, T.; OLIVEIRA, J. E.; FONSECA, A. S.; KLAMCZYNSKI, A.; GLENN, G.; ORTS, W. Changes on structural characteristics of cellulose pulp fiber incubated for different times in anaerobic digestate. *Cerne*, v.27, e102647. 2021.

TRUGILHO, P.; LIMA, J. T.; REGAZZI, A.; SILVA, J. Efeito da água quente e pressão na determinação da densidade básica da madeira. *Scientia Forestalis/Forest Sciences*. 40-47. 2002.

TYAGI, P.; LUCIA, L. A.; HUBBE, M. A.; PAL, L. (2019) Nanocellulose-based multilayer barrier coatings for gas, oil, and grease resistance. *Carbohydrate Polymers*, 206: 281-288.

VIANA, L. C. Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir de fibras de *Pinus* sp. 2013. 124p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

VILELA, A. P. C. *Erythrina poeppigiana* wood cement panels submitted to accelerated carbonation process. 2023. 45 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biomateriais). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2023.

WANG, J.; GARDNER, J. D.; STARK, M. N. BOUSFIELD, D. Moisture and oxygen barrier properties of cellulose nanomaterial-based films. *ACS Sustainable Chemistry e Engineering*, n. 6, p. 49-70. 2018.

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

YUE, Y.; HAN, J.; HAN, G.; ZHANG, Q.; FRENCH, A. D.; WU, Q. Characterization of cellulose I/II hybrid fibers isolated from energy cane bagasse during the delignification process: morphology, crystallinity and percentage estimation. *Carbohydr. Polym.* 133:438–447. 2015.

YU, Z.; ALSAMMARRAIE, F. K.; NAYIGIZIKI, F. X.; WANG, W.; VARDHANABHUTI, B.; MUSTAPHA, A.; LIN, M. Effect and mechanism of cellulose nanofibrils on the active functions of biopolymer-based nanocomposite films. *Food Research International*, v.99, p.166-172. 2017.

ZHANG, Y. *et al.* Biodegradable regenerated cellulose-dispersed composites with improved properties via a pickering emulsion process. *Carbohydrate Polymers*, v. 179, n. 1, p. 86–92. 2018.

ZUGAIB, A. C. C. *et al.* Valoração ambiental do Sistema cacau cabruca para efeito de crédito rural em Barro Preto, Bahia. Ilhéus, BA, CEPLAC/CEPEC. *Boletim Técnico* n^o 208. 48p. 2017.