



FELIPE GOMES BATISTA

**APROVEITAMENTO DA MADEIRA DE SERINGUEIRA E RESÍDUOS
DE MINERAÇÃO PARA PRODUTOS DE MAIOR VALOR AGREGADO**

**LAVRAS - MG
2024**

FELIPE GOMES BATISTA

**APROVEITAMENTO DA MADEIRA DE SERINGUEIRA E RESÍDUOS
DE MINERAÇÃO PARA PRODUTOS DE MAIOR VALOR AGREGADO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de Doutor.

Dr. Lourival Marin Mendes
Orientador

Dr. Danilo Wisky Silva
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).

Batista, Felipe Gomes.

Aproveitamento da madeira de seringueira e resíduos de
mineração para produtos de maior valor agregado / Felipe Gomes
Batista. - 2024.

97 p.

Orientador(a): Lourival Marin Mendes.

Coorientador(a): Danillo Wisky Silva.

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

Bibliografia.

1. Filmes nanoestruturados. 2. Compósitos fibrocimento. 3.
Resíduos de quartzito. I. Mendes, Lourival Marin. II. Silva, Danillo
Wisky. III. Título.

FELIPE GOMES BATISTA

**APROVEITAMENTO DA MADEIRA DE SERINGUEIRA E RESÍDUOS
DE MINERAÇÃO PARA PRODUTOS DE MAIOR VALOR AGREGADO**

**USE OF RUBBER WOOD AND MINING WASTE FOR PRODUCTS
WITH GREATER ADDED VALUE**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADO em 18 de junho de 2024

Dr. José Benedito Guimarães Junior – UFLA

Dr. Mário Vanoli Scatolino – UFERSA

Dr. Lorrان de Sousa Arantes – UFLA

Dr. Rafael Carvalho do Lago – KLABIN

Prof. Dr. Lourival Marin Mendes
Orientador

Dr. Danillo Wisky Silva
Coorientador

**LAVRAS – MG
2024**

*Aos meus queridos pais e à minha noiva Dayane Targino de Medeiros,
pelo incentivo em todos os níveis, por me proporcionarem
toda força e base para que eu pudesse chegar até aqui!*

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela saúde, força, coragem e persistência.

Aos meus pais, que são meu porto seguro, João Batista Neto e Izaura Gomes Batista, por todo amor, incentivo e carinho.

Em especial à minha noiva Dayane Targino de Medeiros por todo amor, apoio e incentivo, por sempre acreditar em mim.

Ao meu orientador Lourival Marin Mendes e coorientador Danillo Wisky Silva, pela ajuda, orientação e paciência.

Aos meus colegas e amigos, Adriano Mascarenhas, Sabrina Ribeiro, Mário Vanoli, Lorrان Arantes, Rafael Lago, Aline Lago, André Shashiki, Evelize Shashiki, Ianca Borges, José Benedito, Paulo Hein e Rafael Melo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia da Madeira (UFLA), por proporcionar novas experiências, que são imprescindíveis para minha formação profissional qualificada.

À banca examinadora por contribuírem na avaliação da minha tese para obtenção do título de Doutor.

Ao CNPq, CAPES e FAPEMIG pelo apoio financeiro para realização da pesquisa.

E por fim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação. Meus sinceros agradecimentos.

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina”

Cora Coralina

RESUMO

A seringueira é amplamente utilizada na obtenção do látex para produção da borracha natural, consolidando-o como o principal produto econômico dos seringais brasileiros. No entanto, a madeira resultante desse processo ainda tem baixo valor agregado, sendo normalmente utilizada na produção de energia. Buscando desenvolver novos produtos e processos para indústria de embalagens e na construção civil, o objetivo do estudo foi produzir e avaliar as características das fibras e micro/nanofibrilas celulósicas (MFC/NFC) de seringueira para produção de filmes e compósitos fibrocimento. As fibras passaram por processo químico, que consiste no tratamento das partículas com NaOH a 5% (m/m) durante 3 h e temperatura de 80°C. Na produção das MFC/NFC, as fibras passaram por ciclos no grinder e, ao final do processo, a suspensão produzida foi diluída para concentração de 1% (m/m). Os filmes foram preparados em 10 repetições pelo método *casting*. Os filmes foram caracterizados quanto à composição química, microestrutura, cristalinidade, estabilidade, propriedades físicas, ópticas, mecânicas e de barreira e índice de qualidade. Para a produção dos fibrocimentos foi realizado o processo de mineralização controlada com 9% de sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$) e 2,5% de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) nas fibras. Os fibrocimentos foram produzidos com cimento Portland CPV-ARI, resíduos de quartzito e 5% de reforço fibroso a partir do processo de extrusão. As propriedades físicas, mecânicas, térmicas e microestrutural dos fibrocimentos foram avaliadas após 28 dias de cura. O índice de qualidade (IQ) das MFC/NFC de *Hevea brasiliensis* foi de $51 \pm 4,7$, apresentando potencial para aplicação nas indústrias de embalagens ou mesmo para aplicações de alto valor agregado. Os resultados obtidos com o pré-tratamento alcalino para a madeira de *Hevea brasiliensis* são promissores e competitivos com outros estudos focados em polpas Kraft de *Eucalyptus* para a mesma finalidade. Os compósitos cimentícios com 5% de fibras exibiram melhores desempenhos mecânicos. Os resultados apresentaram que é possível melhorar a microestrutura e o desempenho físico-mecânico dos compósitos utilizando pequenas quantidades de MFC/NFC (0,5%). O quartzito afetou de forma positiva nas propriedades, além de proporcionar conforto térmico ($\sim 0,11$ W/mK). Portanto, os materiais se mostraram promissores para produção de compósitos fibrocimento extrudados.

Palavras-chave: Resíduos lignocelulósicos, fibrilação mecânica, biopolímeros, resíduos de quartzito.

ABSTRACT

The rubber tree is widely used to obtain latex for the production of natural rubber, consolidating it as the main economic product of Brazilian rubber plantations. However, the wood resulting from this process still has low added value and is normally used in energy production. Seeking to develop new products and processes for the packaging industry and civil construction, the objective of the study was to produce and evaluate the characteristics of fibers and cellulosic micro/nanofibrils (CMF/CNF) from rubber trees for the production of films and fiber-cement composites. The fibers went through a chemical process, which consists of treating the particles with 5% NaOH (m/m) for 3 h at a temperature of 80°C. In the production of CMF/CNF, the fibers went through cycles in the grinder, and, at the end of the process, the suspension produced was diluted to a concentration of 1% (m/m). The films were prepared in 10 repetitions using the casting method. The films were characterized regarding chemical composition, microstructure, crystallinity, stability, physical, optical, mechanical and barrier properties and quality index. For the production of fiber cement, a controlled mineralization process was carried out with 9% aluminum sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) and 2.5% citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) in the fibers. The fiber cements were produced with CPV-ARI Portland cement, quartzite waste and 5% fibrous reinforcement from the extrusion process. The physical, mechanical, thermal and microstructural properties of fiber cements were evaluated after 28 days of curing. The quality index (QI) of *Hevea brasiliensis* CMF/CNF was 51 ± 4.7 , presenting potential for application in the packaging industry or even for high added value applications. The results obtained with alkaline pretreatment for *Hevea brasiliensis* wood are promising and competitive with other studies focused on *Eucalyptus* Kraft pulps for the same purpose. Cementitious composites with 5% fibers exhibited better mechanical performances. The results showed that it is possible to improve the microstructure and physical-mechanical performance of composites using small amounts of CMF/CNF (0.5%). The quartzite had a positive effect on the properties, in addition to providing thermal comfort (~ 0.11 W/mK). Therefore, the materials showed promise for the production of extruded fiber cement composites.

Keywords: Lignocellulosic waste, mechanical fibrillation, biopolymers, quartzite waste.

INDICADORES DE IMPACTO

O trabalho contribui com as políticas nacionais e internacionais, uma vez que visa o aumento da sustentabilidade e redução dos impactos gerados por resíduos florestais (seringueira) e minerais (quartzito). Essa afirmação se dá pelo desenvolvimento de novos materiais de custo econômico reduzido, com características potenciais de produção e comercialização. Além disso, contribui na geração de conhecimentos que viabilizam futuras oportunidades de aplicação em indústrias de grande escala, principalmente no setor de embalagens e na construção civil. A difusão deste estudo também induz a outras iniciativas, como novas pesquisas de mestrado, doutorado e pós-doutorado do programa de Ciência e Tecnologia da Madeira e Engenharia de Biomateriais, bem como a outros projetos de formação no âmbito de iniciação científica, cuja expectativa é de que se constituam em novos projetos de investigação-formação-ação. Desse modo, o conhecimento produzido retorna à educação básica e a literatura como um produto gerado no trabalho colaborativo entre universidade, empresa e escola.

IMPACT INDICATORS

The work contributes to national and international policies, as it aims to increase sustainability and reduce impacts generated by forestry (rubber tree) and mineral (quartzite) residues. This statement is due to the development of new materials with reduced economic cost, with potential production and commercialization characteristics. Furthermore, it contributes to the generation of knowledge that enables future application opportunities in large-scale industries, mainly in the packaging and civil construction sectors. The dissemination of this study also leads to other initiatives, such as new master's, doctoral and post-doctoral research in the Wood Science and Technology and Biomaterials Engineering program, as well as other training projects within the scope of scientific initiation, the expectation of which is that they constitute new research-training-action projects. In this way, the knowledge produced returns to basic education and literature as a product generated in collaborative work between university, company and school.

LISTA DE FIGURAS

PRIMEIRA PARTE

- Figura 1 - Extração de látex da madeira de *Hevea brasiliensis*.....18
Figura 2 - Esquema de extrusora para produção de compósitos fibrocimento.....23

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

ARTIGO 1

- Figura 1 - Sequência ilustrativa do teste de resistência à graxa.....40
Figura 2 - Evolução do consumo de energia com o aumento do número de passagens pela fibrilação mecânica.....44
Figura 3 - Espectros típicos de FTIR das fibras *in natura*, tratada e MFC/NFC de *Hevea brasiliensis* e, MFC/NFC de polpas branqueadas de *Eucalyptus* sp.....45
Figura 4 - Micrografia típica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de imagens e distribuição de diâmetro das MFC/NFC.....47
Figura 5 - Homogeneidade das partículas de MFC/NFC e turbidez das suspensões de MFC/NFC.....48
Figura 6 - Estados de dispersão das suspensões de 0,1% em peso de MFC/NFC a 0-8h e potencial zeta de suspensões de MFC/NFC.....49
Figura 7 - Espectros típicos de difração de raios x e deconvolução de diferentes picos para MFC/NFC de *Hevea brasiliensis* e *Eucalyptus* sp.....50
Figura 8 - Micrografias obtidas em MEV de filmes de MFC/NFC de *Hevea brasiliensis* e *Eucalyptus* sp.....52
Figura 9 - Degradação em água dos filmes de MFC/NFC.....54
Figura 10 - Transmitância e transparência dos filmes de MFC/NFC.....56
Figura 11 - Ângulos de contato e molhabilidade e energia de superfície dos filmes de MFC/NFC.....57
Figura 12 - Resistência à tração e módulo de Young, alongamento na ruptura, força de punção e índice de qualidade.....59

ARTIGO 2

- Figura 1 - Fluxograma das etapas de produção dos compósitos fibrocimentos.....75
Figura 2 - Diagrama do equipamento utilizado para obter a condutividade térmica dos fibrocimentos.....76

Figura 3 - Imagem típica de microscopia de luz utilizada para medições morfológicas: (A) fibras e (B) MFC/NFC.....	79
Figura 4 - Espectros típicos de FTIR das fibras químico-mecânica e mineralizadas.....	80
Figura 5 - Difractogramas de raios X dos compósitos fibrocimento com fibras químico-mecânicas e mineralizadas após os 28 dias de cura.....	81
Figura 6 - Valores médios e desvio padrão das propriedades físicas dos fibrocimentos.....	83
Figura 7 - Valores médios e desvio padrão das propriedades mecânicas.....	84
Figura 8 - MEV da fratura dos compósitos fibrocimento.....	86
Figura 9 - Valores médios e desvio padrão da análise de condutividade térmica dos fibrocimentos.....	88

LISTA DE TABELAS

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

ARTIGO 1

Tabela 1 - Mistura de reagentes das soluções para o Kit-Test.....	40
Tabela 2 - Composição química das fibras de <i>Hevea brasiliensis</i> (<i>in natura</i> e após o tratamento alcalino) e polpas de celulose branqueada de <i>Eucalyptus</i> sp.....	43
Tabela 3 - Valores médios e desvio padrão de espessura, gramatura, densidade básica e porosidade dos filmes.....	53
Tabela 4 - Valores médios e desvio padrão de barreira ao vapor de água e gordura.....	55

ARTIGO 2

Tabela 1 - Plano experimental das placas de cimento extrudados com reforço fibroso.....	74
Tabela 2 - Constituição física e química das fibras de <i>Hevea brasiliensis</i>	78

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE.....	14
1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 Objetivo geral.....	16
2.2 Objetivos específicos.....	16
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
3.1 Madeira.....	17
3.2 <i>Hevea brasiliensis</i> (Willd. ex Adr. de Juss.) Muell. Arg.	17
3.3 Pré-tratamento das fibras lignocelulósicas.....	19
3.4 Micro/nanofibrilas celulósicas (MFC/NFC)	20
3.5 Filmes nanoestruturados.....	21
3.6 Compósitos fibrocimento	22
3.7 Resíduos de quartzito	24
4 REFERÊNCIAS.....	25
SEGUNDA PARTE - ARTIGOS.....	33
ARTIGO 1 - O potencial da celulose nanofibrilada de <i>Hevea brasiliensis</i> para produção de filmes para embalagens de base biológica.....	31
Introdução.....	33
Material e Métodos.....	34
Resultados e Discussão.....	42
Conclusão.....	59
Agradecimentos.....	60
Referências.....	60
ARTIGO 2 - Impacto da mineralização em fibras de <i>Hevea brasiliensis</i> na produção de fibrocimentos extrudados com micro/nanofibrilas de celulose (MFC/NFC) e resíduos de quartzito.....	69
Introdução.....	70
Material e Métodos.....	72
Resultados e Discussão.....	77
Conclusão.....	89
Agradecimentos.....	89
Referências.....	90

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

Espécies madeireiras nativas no Brasil ainda são pouco cultivadas em plantios comerciais quando comparadas às espécies do gênero *Eucalyptus* e *Pinus*. No entanto, o aumento da demanda mundial de madeira para obtenção de novos produtos tem conduzido a uma busca por novas espécies com potencial silvicultural e, neste cenário, espécies nativas como *Hevea brasiliensis* (Seringueira) podem ser vantajosas devido à sua adaptabilidade (LIMA et al., 2020).

Embora a ocorrência da *Hevea brasiliensis* no Brasil seja maior na Amazônia, nas últimas décadas vem sendo muito cultivada no Sudeste do país, com destaque na região noroeste de São Paulo. O elevado investimento paulista se deve pela grande capacidade produtiva, destacando-se a produção de látex de qualidade para fabricação da borracha. Além disso, a infraestrutura da madeira impacta não apenas na exploração do látex, mas também na fabricação de móveis e no reaproveitamento dos resíduos para produção de energia (MENUCELLI et al., 2019).

Durante o manejo desta espécie, visando a renovação e manutenção dos plantios, podem ser geradas grandes quantidades de resíduos oriundos do desbaste ou podas das árvores. Tais resíduos apresentam potencial de aproveitamento para produção de compósitos e painéis de madeira engenheirada (FARIA et al., 2021; CHOTIKHUN et al., 2022). A madeira de *Hevea brasiliensis* pode ainda ser mais bem explorada, principalmente no campo da nanotecnologia. A produção de micro/nanofibrilas de celulose (MFC/NFC) também é uma alternativa para valorização das fibras de resíduos industriais (ONKARAPPA et al., 2020).

A utilização da celulose em escala micro e nanométrica na área de polímeros vem se destacando pela sua ampla aplicabilidade, principalmente na área de filmes para embalagens e compósitos fibrocimento (SCATOLINO et al., 2022; FONSECA et al., 2021), devido às suas propriedades intrínsecas, como a elevada área de superfície, baixa densidade e morfologia, além da possibilidade de utilização de matérias-primas renováveis e biodegradáveis, com intuito de substituir as fibras sintéticas, com excelentes propriedades mecânicas (EICHHORN et al., 2010).

A partir dessas propriedades interessantes da celulose, os materiais de origem cimentícia vêm proporcionando baixa tenacidade nos compósitos, o que resulta em fratura e/ou fissuras quando expostos à carga elevada ou vibrações excessivas (WEI; MEYER, 2015). Para

solucionar esse problema, fibras e MFC/NFC de diferentes materiais lignocelulósicos vêm apresentando resultados significativos, como na melhoria das propriedades físicas e aumento da resistência mecânicas e conforto térmicos dos compósitos (SOROUSHIAH et al., 2012; MENDES et al., 2019; FONSECA et al., 2021).

Para produção das MFC/NFC, pré-tratamentos são aplicados, com intuito de aumentar o rendimento e reduzir o consumo de energia durante a fibrilação mecânica. O tratamento alcalino nas fibras com NaOH tem sido relatado na literatura para a remoção parcial ou total de componentes não celulósicos, como extrativos, lignina e hemiceluloses (GUIMARÃES et al. 2021; SCATOLINO et al. 2022). Além disso, diversos tratamentos químicos também são aplicados em fibras de materiais lignocelulósicos para melhorar a compatibilidade com a matriz cimentícia, como por exemplo o $Al_2(SO_4)_3$ (ABED et al., 2020) e $C_6H_8O_7$ (KATIUKAS et al., 2015), também chamados de agentes de mineralização e retardantes. Estudos relatam um aumento na resistência à compressão e outras propriedades dos compósitos com fibras de madeira tratadas em relação às das fibras não tratadas (KATIUKAS et al., 2015; LIU et al., 2016; PANTAWEE et al., 2017).

Além da utilização das fibras e MFC/NFC como reforço nos compósitos fibrocimento, resíduos de mineralização figuram-se como matérias primas importantes a serem pesquisadas. Um exemplo de rocha ornamental que gera grande quantidade de resíduos nas indústrias é o quartzito. Os resíduos vêm sendo estudados como substitutos adequados para os materiais convencionais da construção civil (QUEIROZ; MELO, 2019). Resultados mostram propriedades físicas, mecânicas e térmicas aceitáveis em concretos produzidos com o quartzito substituindo um ou mais agregados (JÚNIOR et al., 2018; TERRA et al., 2023). No estudo de Pereira et al., (2020) foi avaliado o potencial de resíduos de quartzito com reforço de fibras de coco, sendo mostrados resultados mínimos satisfatórios para produção de compósitos fibrocimento extrudados com maior resistência e sustentabilidade.

Nesse contexto, não há relatos de estudos envolvendo a utilização da madeira de *Hevea brasiliensis* para produção de filmes para embalagens e compósitos fibrocimento com resíduos de quartzito.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o potencial da madeira de *Hevea brasiliensis* para produção de filmes para embalagem e compósitos fibrocimento.

2.2 Objetivos específicos

- Analisar o efeito do pré-tratamento alcalino nas fibras de *Hevea brasiliensis*.
- Caracterizar as suspensões e filmes de MFC/NFC a partir da madeira de *Hevea brasiliensis*.
- Verificar a viabilidade de aplicação do pó de quartzito e o reforço de fibras e MFC/NFC de *Hevea brasiliensis* em compósitos cimentícios extrudados.
- Avaliar o efeito da mineralização com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ nas fibras da matriz cimentícia sobre as propriedades físicas, mecânicas, térmicas e microestruturais dos compósitos.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Madeira

A madeira é um material orgânico florestal heterogêneo, constituída por diferentes células com funções distintas em espécies vegetais lenhosas, como estrutura, transporte de líquidos e reservas de suprimentos. Os elementos de formação da parede celular do lenho são distribuídos principalmente em proporções variáveis de celulose, hemiceluloses e lignina (ROWELL et al., 2005). Além disso, a madeira é caracterizada como um material anisotrópico, ou seja, apresenta propriedades físicas e mecânicas diferenciadas de acordo com a disposição de seus planos anatômicos (VALE et al., 2010).

Diante à diversidade de recursos florestais no mundo, a madeira é o biocompósito mais abundante, sendo considerado o material orgânico mais utilizado nas indústrias de móveis, painéis, celulose, papel e energia, além de contribuir na construção civil e na confecção de instrumentos musicais. Além disso, os avanços tecnológicos estão cada vez mais aumentando as possibilidades de seu uso, como por exemplo para produção de compósitos, com melhor desempenho (RAMAGE et al., 2017; KARINKANTA et al., 2018).

Contudo, as propriedades da madeira variam de acordo com a espécie e o ambiente em que a árvore se desenvolve. Assim, o conhecimento de seus aspectos tecnológicos é relevante para uma correta comercialização e destinação dos itens madeireiros, garantindo a qualidade do produto final (ZAQUE; MELO, 2019).

3.2 *Hevea brasiliensis* (Willd. ex ADR. de Juss.) Muell. Arg.

A Seringueira é o nome popular referente à espécie do gênero *Hevea*, da família Euphorbiaceae de origem Amazônica (GOMES et al., 2019). Dentre as 11 espécies existentes do gênero, a *Hevea brasiliensis* é a mais importante, devido a sua capacidade produtiva, destacando-se por produzir látex de melhor qualidade e com um teor propício para fabricação da borracha (FARIA et al., 2017). Acredita-se também que seu nome tem origem do termo “Seringa”, em razão à forma como é extraído o látex (Figura 1). Após a saída de seu habitat, passou a ser cultivada em grandes monocultivos, principalmente nos países asiáticos (IPEF, 2023).

Figura 1 – Extração de látex da madeira de *Hevea brasiliensis*



Fonte: Alves (2019)

Embora sua incidência seja maior no Amazonas, nas últimas décadas vem sendo cultivada no Sudeste do país, com destaque na região noroeste de São Paulo. A produção paulista em 2021 atingiu 260.046 toneladas, colhidas em uma área de 87.816 ha (IBGE, 2022). A infraestrutura da madeira de *Hevea brasiliensis* impacta não apenas na exploração do látex, mas também na fabricação de móveis e no reaproveitamento dos resíduos para produção de energia (MENUCELLI et al., 2019).

A *Hevea brasiliensis* tem um ciclo produtivo de cerca de 25 a 30 anos e a demanda por aumento de produção para extração de látex está em andamento, o que pode levar à geração de resíduos que até agora não encontraram usos práticos (EUFRADE JUNIOR et al., 2015). Uma vez estabelecidas essas finalidades, esses resíduos poderiam ser disseminados para pequenos e médios produtores. Como a extração do látex é prioritária e não foram adotadas práticas silviculturais para a produção de madeira, todo o material lenhoso pode ser utilizado como biomassa na forma de lenha ou pellets. Assim, o grande volume de madeira produzida sugere seu potencial de uso em bioenergia (MENUCELLI et al., 2019).

Não obstante, a *Hevea brasiliensis* está sendo alternativa no mercado madeireiro para diminuir a demanda por espécies nativas exploradas de forma ilegal no Brasil. Devido a isso, durante o manejo da espécie, para renovação e manutenção de plantios, resíduos oriundos do desbaste ou podas das árvores são gerados em grandes quantidades, os quais podem ser aproveitados para produção de compósitos e painéis de madeira engenheirada (FARIA et al., 2021; CHOTIKHUN et al., 2022) A produção de fibras e nanofibrilas no ramo da

nanotecnologia também pode ser uma alternativa para valorização da madeira de *Hevea brasiliensis* (ONKARAPPA et al., 2020).

3.3 Pré-tratamento das fibras lignocelulósicas

Os tratamentos químicos em fibras de origem natural têm sido amplamente pesquisados e utilizados. Dentre eles, podem ser citados a mercerização, o tratamento com ácidos, com grupos silano, acetil, isocianato, permanganato e peróxido (MENDONÇA et al., 2022; WANG et al., 2022; KENNED et al., 2021). Esses tratamentos são amplamente utilizados com o objetivo de melhorar a interface entre a fibra e a matriz no caso de compósitos (KENNED et al., 2021).

Dentre os pré-tratamentos, a mercerização é provavelmente o processo mais utilizado para modificação de fibras naturais. Geralmente, o tratamento químico inicia-se com um tratamento alcalino, que consiste basicamente na imersão da fibra em solução alcalina sob aquecimento e forte agitação (SAMEI et al., 2008). Seu uso pressupõe a remoção de componentes amorfos das fibras, como lignina e hemiceluloses, podendo alterar a cristalinidade da celulose (GUIMARÃES et al., 2021). A extensão com que ocorrem essas mudanças depende do tempo de tratamento, temperatura, concentração do NaOH, grau de polimerização e fonte de material lignocelulósica utilizada (MENDONÇA et al., 2022).

Além disso, diversos pré-tratamentos químicos também são aplicados em materiais lignocelulósicos, como por exemplo o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (ABED et al., 2020), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ (BALCIUNAS et al., 2018) e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (KATIUKAS et al., 2015), também chamados de agentes de mineralização e retardantes, que melhoram a compatibilidade das fibras com a matriz cimentícia. Com isso, diversos trabalhos mostram resultados interessantes utilizando esses pré-tratamento. A resistência à compressão e outras propriedades dos compósitos com fibras de madeira pré-tratadas mostram resultados superiores às das fibras não tratadas em diversos estudos (KATIUKAS et al., 2015; LIU et al., 2016; PANTAWEE et al., 2017).

A partir dos tratamentos empregados, os parâmetros envolvidos nesses tratamentos podem afetar a eficiência de obtenção das nanoestruturas celulósicas. Diversos estudos mostram resultados satisfatórios (FONSECA et al., 2021; MASCARENHAS et al., 2022; SILVA et al., 2024), principalmente na redução do consumo energético para produção das micro/nanofibrilas de materiais lignocelulósicas, além de melhorar nas propriedades químicas, físicas, mecânicas e barreira desses materiais empregados para obtenção de novos produtos (como filmes para embalagens, revestimentos de papéis e reforço em compósitos cimentício).

3.4 Micro/nanofibrilas celulósicas (MFC/NFC)

Os termos celulose microfibrilada (MFC), celulose nanofibrilada (NFC) e nanocristais de celulose (CNC) são usados para distinguir entre as diferentes técnicas de fibrilação e dimensões dos materiais (KUMAR et al., 2014).

A MFC é definida como um material fibroso, compreendendo fibrilas celulósicas bastante finas, com diâmetro de >100 nm em média, apresentando um comprimento de fibrilas de cerca de 2 a 20 nm, sendo comumente organizada em regiões amorfas e cristalinas. A NFC é uma classe específica, com dimensões inferiores da faixa de tamanho das MFC. A CNC é obtida pelo método químico utilizando um ácido que desintegra as regiões amorfas das nanofibrilas de celulose (NECHYPORCHUK et al., 2016). A nanocelulose em geral pode ser transformada em materiais estruturalmente diferentes, como sólidos, filmes, géis (aerogel) ou espumas, dependendo da aplicação alvo (KUMAR et al., 2014).

Devido à sua elevada área de superfície e resistência físico-mecânica com grande desempenho, micro/nanofibrilas celulósicas (MFC/NFC) têm sido estudadas em diversas aplicações, como encapsulamento de drogas (KUPNIK et al. 2020), produção de filmes (SCATOLINO et al., 2022), revestimento de papel para embalagens (MASCARENHAS et al., 2022) e compósitos fibrocimento (FONSECA et al., 2021).

Os processos comuns relacionados na literatura à produção de MFC/NFC são realizados por microfluidização, sonicação, alta pressão homogeneização, moinho de bolas e fibrilação mecânica em um moinho de pedra, popularmente conhecido como grinder (NECHYPORCHUK et al., 2016). Os desafios da fibrilação mecânica estão relacionados com a dificuldade em desconstruir a estrutura cristalina da celulose. A não aplicação de pré-tratamentos químicos tornam o consumo de energia para desconstruir as paredes das células de fibra aumentarem $\sim 60\%$ de kWh/t usando o moedor (DU et al., 2020).

Atualmente, a principal fonte para produção de MFC/NFC tem sido a celulose kraft comercial, principalmente de madeiras de *Eucalyptus* e *Pinus*, pois é o principal produto das florestas plantadas para fins de produção de celulose no Brasil (MASCARENHAS et al., 2022). Os usos da celulose kraft vão desde papéis para embalagens, higiene pessoal (higiênico, fraldas, absorventes, toalhas de papel e guardanapos), até papéis para escrita e impressão (GUIMARÃES et al. 2021). No entanto, diversos tipos de fibras lignocelulósicas têm sido estudadas para produção das MFC/NFC, tais como: bagaço de cana-de-açúcar, palha de arroz (HASSAN et al., 2012), linho, cânhamo, juta, sisal (ALILA et al., 2013) e bambu (GUIMARÃES et al., 2015), além da madeira de *Hevea brasiliensis* (ONKARAPPA et al., 2020).

3.5 Filmes nanoestruturados

Nos últimos anos, os materiais nanoestruturados tornaram-se uma linha de pesquisa multidisciplinar em rápido desenvolvimento. Os filmes nanoestruturados têm sido amplamente explorados em diferentes áreas, desde a física à medicina, englobando compostos orgânicos e inorgânicos, poliméricos, biológicos, além dos metálicos (YANG; PARK, 2019). Outras aplicações incluem dispositivos eletrônicos orgânicos flexíveis como papéis eletrônicos (*e-papers*) (LEE et al., 2022) e substratos transparentes para células solares (BABAR et al., 2020), além dos nanopapers (DIAS et al., 2023).

Os filmes nanoestruturados desenvolvidos a partir de biopolímeros, como polissacarídeos e seus derivados (celulose, amido, quitosana, alginatos, pectinas e gomas), proteínas (caseína, zeína, glúten, colágeno e entre outras) são capazes de formar uma rede tridimensional. O grau de coesão dessa rede tridimensional depende da estrutura polimérica, do processo de fabricação, dos fatores físicos (temperatura, técnica de evaporação e aplicação) e da presença e natureza do plastificante (KUMAR et al., 2022).

Com esses aspectos, as MFC/NFC vem sendo de grande importância para as indústrias de embalagens na incorporação em seus produtos e no desenvolvimento de novos materiais (GUIMARÃES et al., 2021). A incorporação das MFC/NFC busca melhorar diversas propriedades, como o desempenho mecânico (resistência à tração, deformação e rasgo), barreira (permeabilidade ao vapor de água e a gordura) e demais características do material, incluindo novas funcionalidades como propriedades bioativas (antioxidante, antibacteriana e antifúngica) e manutenção das características dos produtos alimentícios, como: cor, sabor, aroma, textura, além da qualidade e segurança dos alimentos (LAGO et al., 2020; TOPUZ; UYAT, 2020; SCATOLINO et al., 2022).

Na literatura vários trabalhos a respeito da produção de filmes utilizando as MFC/NFC vem sendo desenvolvidos. No estudo de Guimarães et al. (2016), objetivando à produção de filmes comestíveis, constataram que o emprego do amido reforçado com nanofibrilas de celulose obtidas da cenoura promoveu aumento da sua vida útil, melhorando as propriedades mecânica e de barreira dos filmes. Scatolino et al. (2017) avaliaram o impacto do grau de nanofibrilação nas propriedades físicas dos filmes produzidos com espécies amazônicas. Guimarães Junior et al. (2018) verificaram o efeito da fibrilação da polpa de bambu nas propriedades térmicas, estruturais, mecânicas e físicas de nanocompósitos à base de amido/poli (álcool vinílico). Scatolino et al., (2022) utilizaram fibras de mesocarpo de açaí branqueadas, obtendo-se filmes com propriedades atraentes.

3.6 Compósitos fibrocimento

O fibrocimento é o nome dado para compósitos formado por matriz cimentícia reforçada com fibras de origem vegetal ou sintética. Um dos principais motivos para esse material ser desenvolvido foi devido à necessidade de reduzir as fissuras dos materiais cimentícios, devido ao fato da matriz à base de cimento apresentar comportamento frágil e quebradiço (Fonseca, 2016).

Para produção de compósitos fibrocimento, o processo mais utilizado no mundo é o Hatschek, desenvolvido no final do século XIX por Ludwing Hatschek, fundamentado para produção de papéis e, seguidamente na obtenção de telhas onduladas de cimento-amianto. A partir daí, o processamento esteve submetido a constantes reparações de melhorias para alcançar elevada produção e eficiência sem afetar o seu princípio básico, que é a filtragem de uma suspensão diluída de cimento na tela de um cilindro rotativo (IKAI et al., 2010; INNOCENTINI et al., 2019).

Geralmente, este processo Hatschek para obtenção dos compósitos fibrocimento consiste na mistura de uma suspensão diluída de cimento, fibras e aditivos em um tanque e logo após passados por uma prensa cilíndrica até adquirir a espessura desejável. Em seguida, os compósitos são secos até a obtenção da cura (DIAS et al., 2010). Apesar de ser o processo mais empregado atualmente, possui um alto custo de investimento para a implementação da linha de produção nas fábricas (AKHAVAN et al., 2018).

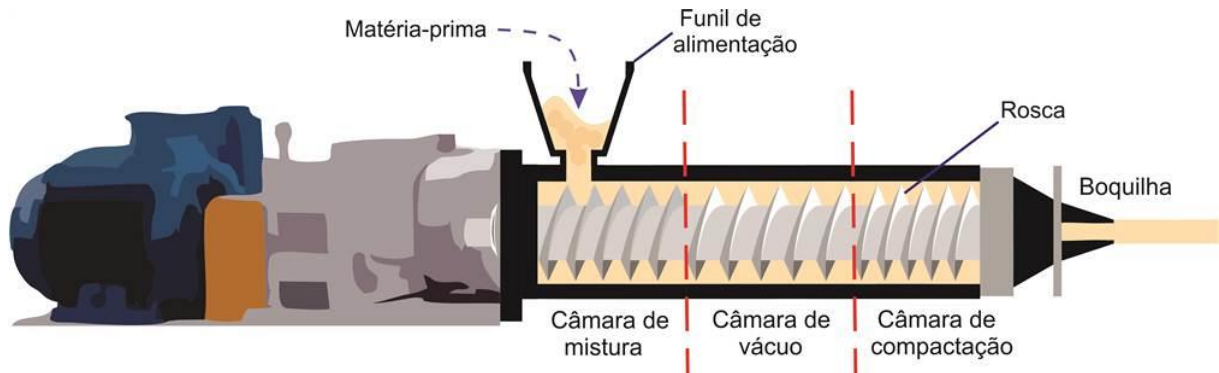
Além disso, a composição do fibrocimento vem sofrendo constantes mudanças devido à incorporação de novos aditivos químicos e minerais, cimentos com novas características, além de diferentes fibras sintéticas e vegetais, o que pode, em muitos casos, inviabilizar a produção pelo processo Hatschek (ARDANUY et al., 2015). Entretanto, uma alternativa viável para a produção dos fibrocimentos, que vêm sendo muito estudado é o processo de extrusão. Vários estudos apontam como uma opção mais econômica para produção de elementos construtivos com características físico-mecânicas semelhantes ou ainda melhores do que outros processo Hatschek (LU et al., 2015; SILVA et al., 2021; FONSECA et al., 2021).

O processo de extrusão constitui-se em comprimir o material mecanicamente por meio de uma abertura (rosca sem fim), onde uma massa viscosa a base de cimento reforçada com fibras é percorrida até alcançar conformação geométrica desejada diante a um molde (boquilha). Durante esse processo de extrusão, ocorre o alinhamento das fibras no sentido em que ocorre o fluxo do material, tornando-se esse alinhamento vantajoso por melhorar nas propriedades do material, principalmente no aumento da resistência mecânica dos compósitos (SRINIVASAN et al. 1999).

Para isso, existem dois tipos de extrusoras: por pistão ou rosca. A diferença entre os dois tipos é que a que utiliza pistão é operada em regime intermitente e a de rosca em regime contínuo, tornando-se a última mais produtiva. A extrusora de rosca pode ser acoplada a uma câmara de vácuo com intuito de reduzir a porosidade durante a mistura do material a ser extrudada (SOTO 2010).

O esquema de uma extrusora é enfatizado: a uma câmara de mistura - nessa região acontece a homogeneização da massa; uma câmara de vácuo - onde é retirado os bolsões de ar e o excesso de água contido na massa; uma câmara de compactação - nessa região ocorre a compactação da massa até a boquilha; e a boquilha - onde sai o formato desejado do produto (Figura 2).

Figura 2 – Esquema de extrusora para produção de compósitos fibrocimento



Fonte: Do autor (2023)

A partir desse processo de compactação, a extrusora tem apresentado inúmeras vantagens para produção de compósitos fibrocimento quando comparada a outros processos, tais como: a necessidade de utilizar baixa relação água/cimento, o que diminui a concentração de água e produtos alcalinos de hidratação do cimento ao redor das fibras e MFC/NFC; melhora na interface fibra/matriz, bem como o alinhamento das fibras; diminui a porosidade devido à maior força de compressão aplicada na formação do compósito; e reduz o emaranhamento das fibras nos compósitos, contribuindo em um melhor reforço mecânico. Outro aspecto que vale ressaltar é o baixo consumo de energia e custo de investimento do equipamento (ZHOU; LI, 2012; BOUVIER; CAMPANELLA, 2014).

Nesse contexto, levando em consideração situação mundial atual, principalmente no Brasil, observa-se que uma elevada implementação do processo de extrusão para obtenção de compósitos de fibrocimento com maior visibilidade, pode gerar benefícios sociais, econômicos e ambientais (PEREIRA, 2021).

3.7 Resíduos de quartzito

As indústrias de rochas ornamentais e de revestimento vem a cada ano intensificando relevância econômica no país. O Brasil é o quarto maior produtor, antecedido por China, Índia e Turquia, respectivamente. Em 2023, o país produziu 10,0 milhões de toneladas de rochas, exportando 1,8 milhões de toneladas. Dentre os estados do país, o Espírito Santo corresponde pela maior parte dessa produção, seguido de Minas Gerais (ABIRROCHAS, 2024).

A partir da exploração de rochas com caráter ornamental, milhões de toneladas de resíduos são produzidas, causando grandes impactos ambientais. Dentre as rochas ornamentais, destacam-se o quartzito, formada a partir a transformação de outras rochas (ígneas, metamórficas ou mesmo sedimentares) através da exposição a parâmetros térmicos, mecânicos e químicos sem que ocorra fusão da rocha (SILVA et al., 2020).

O quartzito é utilizado principalmente para produção de revestimentos aplicados em fachadas residenciais, pavimentação de pátios, calçadas, saunas e piscinas. No entanto, com a produção em larga escala, envolve o descarte de resíduos, que é estimado em aproximadamente 30% do seu volume total do material (FERNANDES et al., 2003; VAZZOLER et al., 2018).

Os resíduos de quartzito, compostos quase que inteiramente por grãos de quartzo, têm inúmeros minerais de interesse econômico. A composição química do quartzito apresenta conteúdo apreciável de óxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3) óxido de cálcio (CaO) e óxidos alcalinos (K_2O e Na_2O), que estão presentes em matérias-primas que fazem parte da composição de algumas massas cerâmicas, o que os tornam atrativos para uso como matéria-prima alternativa na fabricação de novos produtos, principalmente em matrizes cimentícias, enfatizando também os aspectos relacionados à questão sustentável (VAZZOLER et al., 2018; CARVALHO et al., 2021).

Na literatura, pesquisas a respeito da produção de compósitos utilizando resíduos de quartzito em matrizes cimentícias com reforço de fibras vegetais vêm sendo desenvolvidas atualmente. Pereira et al., (2020) avaliaram o potencial de resíduos de quartzito e fibras de coco (*Cocos nucifera*) para serem utilizados como reforço em compósitos de matriz cimentícia e mostraram resultados mínimos satisfatórios para produção de compósitos fibrocimento com maior resistência e sustentabilidade. No estudo de Terra et al., (2023) utilizaram-se as mesmas matérias primas para produção de blocos de alvenaria e, ao substituir 25% de areia fina por pó de quartzito com adição de 2,5% de fibras de coco, observou-se propriedades físicas, mecânicas e térmicas satisfatórias dos blocos.

4 REFERÊNCIAS

- ABED, M. J.; KHALEEL, O. R.; FAYYADH, M. M. Effect of aluminium sulphate $Al_2(SO_4)_3$ treatment on paper waste as a fine aggregate partial replacement in lightweight cement mortar. *Materials Today: Proceedings*, v. 42, p. 1152-1159, 2021.
- ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. Balanço das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais em 2023. Acesso em: 21 de junho de 2024. Disponível em: https://abirochas.com.br/wp-content/uploads/2024/03/Informe-01_2024-Balanco-2023.pdf
- ALILA, S.; BESBES, I.; VILAR, M. R.; MUTJÉ, P.; BOUFI, S. Non-woody plants as raw materials for production of micribrillated cellulose (MFC): a comparative study. *Industrial Crops and Products*, v. 41, p. 250-259, 2013.
- ALVES, M. Seringueira é conhecida como árvore da borracha e destaca usos variados. *Agro 2.0 Portal vida no campo*. Acesso em: 25 de Abril de 2023. Disponível: <https://agro20.com.br/seringueira/>
- AKHAVAN, A.; CATCHMARK, J.; RAJABIPOUR, F. Ductility enhancement of autoclaved cellulose fiber reinforced cement boards manufactured using a laboratory method simulating the hatschek process. *Construction and building materials*, Guildford, v. 135, p. 251-259, 2018.
- ARDANUY, M.; CLARAMUNT, J.; TOLEDO FILHO, R. Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: a review of recent research. *Construction & building materials*, Netherlands, v. 79, p. 115-128, 2015.
- BABAR, F.; MEHMOOD, U.; ASGHAR, H.; MEHDI, M. H.; KHAN, A. U. H.; KHALID, H.; HUDA, N.; FATIMA, Z. Nanostructured photoanode materials and their deposition methods for efficient and economical third generation dye-sensitized solar cells: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 129, n. 109919, p. 1-20, 2020.
- BALČIŪNAS, G.; PUNDIENĖ, I.; BORIS, R.; KAIRYTĖ, A.; ŽVIRONAITĖ, J.; GARGASAS, J. Long-term curing impact on properties, mineral composition and microstructure of hemp shive-cement composite. *Construction and Building Materials*, v. 188, p. 326-336, 2018.
- BOUVIER, J.M.; CAMPANELLA O.H.; *Extrusion Processing Technology: Food and Non-food Biomaterial* John Wiley & Sons, Chichester, UK ,2014.
- CARVALHO, J. M. F.; DEFAVERI, K.; MENDES, J. C.; SCHMIDT, W.; KUEHNE, H. C.; PEIXOTO, R. A. F. Influence of particle size-designed recycled mineral admixtures on the properties of cement-based composites. *Construction and Building Materials*, v. 272, n. 121640, p. 1-13, 2021.
- CHOTIKHUN, A.; KITTIJARUWATTANA, J.; ARSYAD W. O. M.; SALCA EA, HADI Y. S.; HIZIROGLU, S. Some Properties of Wood Plastic Composites Made from Rubberwood, Recycled Plastic and Silica. *Forests* v. 13, p. 427, 2022.
- DIAS, C. M. R.; SAVASTIANO JUNIOR, H.; JOHN, V. M. Exploring the potential of functionally graded materials concept for the development of fiber cement. *Construction and Building Materials*, v. 24, n. 2, p. 140-146, 2010.
- DIAS, M. C.; ZIDANES, U. L.; MASCARENHAS, A. R. P.; SETTER, C.; SCATOLINO, M. V.; MARTINS, M. A.; MORI, F. A.; BELGACEM, M. N.; TONOLI, G. H. D.; FERREIRA, S. R. Mandacaru cactus as a source of nanofibrillated cellulose for nanopaper production. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 129, n. 123850, p. 1-22, 2023.

DU, H.; PARIT, M.; WU, M.; CHE, X.; WANG, Y.; ZHANG, M.; WANG, R.; ZHANG, X.; JIANG, Z.; LI, B. Sustainable valorization of paper mill sludge into cellulose nanofibrils and cellulose nanopaper. *Journal of Hazardous Materials*, v. 400, n. 123106, p. 1-10, 2020.

EINCHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M. M.; CAPADONA, J. R.; ROWAN, S. J.; WEDER, C.; VEIGEL, S. Review: current international research into cellulose nanofibres and composites. *Journal of Materials Science*, New York, v. 45, n. 1, p. 1-33, 2010.

EUFRADE JUNIOR, H. J.; OHTO, J. M.; SILVA, L. L.; PALMA, L. H. A.; BALLARIN, A. W. Potential of rubberwood (*Hevea brasiliensis*) for structural use after the period of latex extraction: a case study in Brazil. *Journal of Wood Science*, v. 61, n. 4, p. 384-390, 2015.

FARIA, D. L.; EUGÊNIO, T. M. C.; LOPES, D. E.; PROTÁSIO, T. P.; MENDES, L. M.; GUIMARÃES JUNIOR, J. Particleboards produced with different proportions of *Hevea brasiliensis*: Residual wood valorization in higher value added products. *Ciência e Agrotecnologia* 45: e021420, 2021.

FERNANDES, T. M. G.; GODOY, A. M.; FERNANDES, N. H. Aspectos geológicos e tecnológicos dos quartzitos do centro produtor de São Thomé das Letras (MG). *Geociências*, v. 22, n. 2, p. 129-141, 2003.

FONSECA, C. S. Desempenho de fibrocimentos extrudados produzidos com fibras e nanofibrilas de juta. 2016. 126 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Biomateriais) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

FONSECA, C. S.; SCATOLINO, M. V.; SILVA, L. E.; MARTINS, M. A.; GUIMARAES JUNIOR, M. TONOLI, G. H. D. Valorization of Jute Biomass: Performance of Fiber–Cement Composites Extruded with Hybrid Reinforcement (Fibers and Nanofibrils). *Waste and Biomass Valorization*, v. 12, p. 5743-5761, 2021.

GOMES, K. M. A.; GAMA, J. R. V., ANDRADE, D. F. C.; SOARES, A. A. V.; PAULA PROTÁSIO, T. P. Plantações abandonadas de *Hevea guianensis* Aubl. em floresta natural na Amazônia brasileira: Métodos para revitalização. *Agroecossistemas*, v. 11, n. 2, p. 102-128, 2019.

GUIMARÃES, I. C.; REIS, K. C.; MENEZES, E. G. T.; RODRIGUES, A. C.; DA SILVA, T. F.; DE OLIVEIRA, I. R. N.; VILAS BOAS, E. V. D. B. Cellulose microfibrillated suspension of carrots obtained by mechanical defibrillation and their application in edible starch films. *Industrial Crops and Products*, v. 89, p. 285-294, 2016.

GUIMARÃES JUNIOR, M.; TEIXEIRA, F. G.; TONOLI, G. H. D. Effect of the nano-fibrillation of bamboo pulp on the thermal, structural, mechanical and physical properties of nanocomposites based on starch/poly (vinyl alcohol) blend. *Cellulose*, v. 25, p. 1823-1849, 2018.

GUIMARÃES, M.; BOTARO, V. R.; NOVACK, K. M.; FLAUZINO NETO, W. P.; MENDES, L. M.; TONOLI, G. H. Preparation of cellulose nanofibrils from bamboo pulp by mechanical defibrillation for their applications in biodegradable composites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 15, p. 6751-6768, 2015.

GUIMARÃES, M. R. G.; SCATOLINO, M. V.; MARTINS, M. A.; FERREIRA, S. R.; MENDES, L. M.; LIMA, J. T.; GUIMARÃES JUNIOR, M.; TONOLI, G. H. D. Bio-based films/nanopapers from lignocellulosic wastes for production of added-value micro-/nanomaterials. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 29, p. 8665-8683, 2021.

HASSAN, M. L.; MATHEW, A. P.; HASSAN, E. A.; EL-WAKIL, N. A.; OKSMAN, K. Nanofibers from bagasse and rice straw: process optimization and properties. *Wood science and technology*, v. 46, p. 193-205, 2012.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção de borracha, 2022. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/borracha-latex-coagulado/br>

IKAI, S.; REICHERT, J. R.; RODRIGUES, A. V.; ZAMPIERI, V. A. Asbestos-free technology with new high-toughness polypropylene (PP) fibers in air cured Hatschek process. *Construction and Building Materials*, Guildford, v. 24, n. 2, p. 171-180, 2010.

INNOCENTINI, M. D. M.; FARIA, M. A. V.; CRESPI, M. R.; ANDRADE, V. H. B. Air permeability assessment of corrugated fiber-cement roofing sheets. *Cement and Concrete Composites*, v. 97, p. 259-267, 2019.

IPEF - Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais. Instituto Engenho Brasil, 2023. Disponível em: <http://www.engenhobrasil.com/news/seringueira-hevea-brasiliensis/>

JÚNIOR, C. M. D.; BARROS, S. V. A.; NEVES, G. A. Utilização de Resíduos de Quartzito para Aplicação em Pavimentos Intertravados. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, Campina Grande, v. 13, n. 3, 2018.

KARINKANTA, P.; ÄMMÄLÄ, A.; ILLIKAINEN, M.; NINNIMÄKI, J. Fine grinding of wood - overview from wood breakage to applications. *Biomass and Bioenergy* v. 113, p. 31-44, 2018.

KASTIUKAS, G.; ZHOU, X.; CASTRO-GOMES, J.; HUANG, S.; SAAFI, M. Effects of lactic and citric acid on early-age engineering properties of Portland/calcium aluminate blended cements. *Construction and Building Materials*, v. 101, p. 389-395, 2015.

KENNED, J. J.; SANKARANARAYANASAMY, K.; KUMAR, C. S. Chemical, biological, and nanoclay treatments for natural plant fiber-reinforced polymer composites: A review. *Polymers and Polymer Composites*, v. 29, n. 7, p. 1011-1038, 2021.

KUMAR, V. BOLLSTRÖM, R.; YANG, A.; CHEN, Q.; CHEN, G.; SALMINEN, P.; BOUSFIELD, D.; TOIVAKKA, M. Comparison of nano- and microfibrillated cellulose films. *Cellulose* v. 21, p. 3443-3456, 2014.

KUMAR, S.; BASUMATARY, I. B.; MUKHERJEE, A.; DUTTA, J. An overview of natural biopolymers in food packaging. *Biopolymer-Based Food Packaging: Innovations and Technology Applications*, p. 1-28, 2022.

KUPNIK, K.; PRIMOZIC, M.; KOKOL, V.; LEITGEB, M. Nanocellulose in drug delivery and antimicrobially active materials. *Polymers* v. 12, n. 12, p. 2825, 2020.

LEE, S. I.; LEE, D.; AN, K. Fabrication of Type-Variable Electronic Paper Using Electrophoretic Particle Loading with Multiple Bottom Electrode Structure. *Materials*, v. 15, n. 6, p. 1-10, 2022.

LIMA, I. L. D.; BERGAMO, R.; BERMUDEZ, K. R.; MORAES, M. L. T. D.; GARCIA, J. N. Caracterização das propriedades mecânicas da madeira de clones de *Hevea brasiliensis* (Willd. Ex ADR.). *Scientia Forestalis*, v. 48, n. 125, p. 1-12, 2020.

LIU, M.; MEYER, A. S.; FERNANDO, D.; SILVA, D. A. S.; DANIEL, G.; THYGESEN A. Effect of pectin and hemicellulose removal from hemp fibres on the mechanical properties of unidirectional hemp/epoxy. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 90, p. 724-735, 2016.

- LU, Z.; ZHANG, J.; SUN, G.; XU, B.; LI, Z.; GONG, C. Effects of the form-stable expanded perlite/paraffin composite on cement manufactured by extrusion technique. *Energy*, Aalborg, v. 82, n. 1, p. 43-53, 2015.
- SAMEI, N.; MORTAZAVI, S. M.; RASHIDI, A. S.; SHEIKHZADAH-NAJAR, S. An investigation on the effect of hot mercerization on cotton fabrics made up of open-end yarns. *Journal of Applied Sciences*, v. 8, n. 22, p. 4204–4209, 2008.
- LAGO, R. C.; OLIVEIRA, A. L. M.; DIAS, M. C.; CARVALHO, E. E. N.; TONOLI, G. H. D.; VILAS BOAS, E. V. D. B. Obtaining cellulosic nanofibrils from oat straw for biocomposite reinforcement: mechanical and barrier properties. *Industrial Crops and Products* v. 148, n. 112264, p. 1-11, 2020.
- MASCARENHAS, A. R. P.; SCATOLINO, M. V.; DIAS, M. C.; MARTINS, M. A.; MELO, R. R.; MENDONÇA, M. C.; TONOLI, G. H. D. Association of cellulose micro/nanofibrils and silicates for cardboard coating: Technological aspects for packaging. *Industrial Crops and Products*, v. 188, n. 115667, p. 1-19, 2022.
- MENDES, J. C.; BARRETO, R. R.; PAULA, A. C. B.; FONSECA ELOI, F. P.; BRIGOLINI, G. J.; PEIXOTO, R. A. F. On the relationship between morphology and thermal conductivity of cement-based composites. *Cement and Concrete Composites* v. 104, n. 103365, 2019.
- MENDONÇA, M.; DIAS, M. C.; MARTINS, C. C. N.; DURÃES, A. F. S.; DAMÁSIO R. A. P.; TONOLI, G. H. D. Alkaline pretreatment facilitate mechanical fibrillation of unbleached cellulose pulps for obtaining of cellulose micro/nanofibrils (MFC). *Journal of Natural Fibers*, v. 19, p. 13385-13400, 2022.
- MENUCELLI, J. R.; AMORIM, E. P.; FREITAS, M. L. M.; ZANATA, M.; CAMBUIM, J.; MORAES, M. L. T.; YAMAJI, F. M.; SILVA JUNIOR, F. G.; LONGUI, E. L. Potential of Hevea brasiliensis clones, Eucalyptus pellita and Eucalyptus tereticornis wood as raw materials for bioenergy based on higher heating value. *Bioenergy Research*, v. 12, p. 992-999, 2019.
- NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products*, v. 93, p. 2–25, 2016.
- ONKARAPPA, H. S.; PRAKASH, G. K.; PUJAR, G. H.; KUMAR, C. R.; LATHA, M. S.; BETAGERI, V. S. Hevea brasiliensis mediated synthesis of nanocellulose: Effect of preparation methods on morphology and properties. *International Journal of Biological Macromolecules* v. 160, p. 1021-1028, 2020.
- PANTAWEE, S.; SINSIRI, T.; JATURAPITAKKUL, C.; CHINDAPRASIRT, P. Utilization of hemp concrete using hemp shiv as coarse aggregate with aluminium sulfate $[Al_2(SO_4)_3]$ and hydrated lime $[Ca(OH)_2]$ treatment. *Construction and Building Materials*, v. 156, p. 435-442, 2017.
- PEREIRA, T. G. T. Efeito da carbonatação acelerada em compósitos de fibrocimento extrudados com resíduo de quartzito e fibras de coco. 2021. 86 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Biomateriais) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2021.
- PEREIRA, T. G. T.; SILVA, D. W.; EUGÊNIO, T. M. C.; SCATOLINO, M. V.; TERRA, I. C. C.; FONSECA, C. S.; BUFALINO, L.; MENDES, R. F.; MENDES, L. M. Coconut fibers and quartzite wastes for fiber-cement production by extrusion. *Materials Today: Proceedings* v. 31, p. 309-314, 2020.
- QUEIROZ, C. A.; MELO, A. B. Caracterização das propriedades térmicas da pedra reconstituída com resíduos da extração de quartzito para aplicação em revestimento de fachadas de edifícios. *REEC-Revista Eletrônica de Engenharia Civil, Goiânia*, v. 15, n. 1, 2019.

RAMAGE, M. H.; BURRIDGE, H.; BUSSE-WICHER, M.; FEREDAY, G.; REYNOLDS, T.; SHAH, D. U.; WU, G.; YU, L.; FLEMING, P.; DENSLEY-TINGLEY, D.; ALLWOOD, J.; DUPREE, P.; LINDEN, P.F.; SCHERMAN, O. The wood from the trees: the use of timber in construction. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 68, n. 1, p. 333-359, 2017.

SCATOLINO, M. V.; BUFALINO, L.; DIAS, M. C.; MENDES, L. M.; SILVA, M. S.; TONOLI, G. H. D. Copaiba oil and vegetal tannin as functionalizing agents for açai nanofibril films: valorization of forest wastes from Amazonia. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 29, n. 44, p. 66422-66437, 2022.

SCATOLINO, M. V.; BUFALINO, L.; MENDES, L. M.; GUIMARAES JUNIOR, M.; TONOLI, G. H. D. Impact of nanofibrillation degree of eucalyptus and Amazonian hardwood sawdust on physical properties of cellulose nanofibril films. *Wood Science and Technology*, v. 51, p. 1095-1115, 2017.

SILVA, D. W.; BATISTA, F. G.; SCATOLINO, M. V.; MASCARENHAS, A. R. P.; MEDEIROS, D. T.; DENZIN TONOLI, G. H.; MENDES, L. M.; SOUZA, T. M.; ALVES JUNIOR, F. T. Nanofibrillated pulps from Amazonian species as a potential raw material for ecological packaging. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2024.

SILVA, D. W.; BUFALINO, L.; MARTINS, M. A.; JÚNIOR, H. S.; TONOLI, G. H. D.; MENDES, L. M. Superabsorbent ability polymer to reduce the bulk density of extruded cement boards. *Journal of Building Engineering*, v. 43, n. 103130, p. 1-7, 2021.

SILVA, M. C. A.; LEÃO, V. A.; REIS, E. L. Incorporation of quartzite fines in the production of red ceramics. *Journal of Cleaner Production*, v. 288, v. 125098, p. 1-9, 2020.

SOROUSHIAN, P.; WON, J. P.; HASSAN, M. Durability characteristics of CO₂-cured cellulose fiber reinforced cement composites. *Construction and Building Materials*, Guildford, v. 34, n. 1, p. 44-53, 2012.

SOTO, Y. J. M. Adequação de formulações para a produção de placas de fibrocimento por extrusão. 2010. 201 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Construção Civil e Urbana) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SRINIVASAN, R.; DEFORD, D.; SHAH, P. S. The use of extrusion rheometry in the development of extrudate fiber-reinforced cement composites. *Concrete Science and Engineering*, Barking, v. 1, n. 1, p. 26-36, 1999.

TERRA, I. C. D. C.; BATISTA, F. G.; SILVA, D. W.; SCATOLINO, M. V.; ALVES JÚNIOR, F. T.; MARTINS, M. A.; MENDES, L. M. Mining waste and coconut fibers as an eco-friendly reinforcement for the production of concrete blocks. *Environmental Science and Pollution Research*, p. 1-12, 2023.

TOPUZ, F.; UYAR, T. Antioxidant, antibacterial and antifungal electrospun nanofibers for food packaging applications. *Food Research International*, v. 130, n. 108927, p. 1-27, 2020.

VALE, A. T.; DIAS, Í. S.; SANTANA, M. A. E. Relações entre propriedades químicas, físicas e energéticas da madeira de cinco espécies de cerrado. *Ciência Florestal*, Santa Maria, v. 20, n. 1, p. 137-145, 2010.

VAZZOLER, J. S.; VIEIRA, G. L.; TELES, C. R.; DEGEN, M. K.; TEIXEIRA, R. A. Investigation of the potential use of waste from ornamental stone processing after heat treatment for the production of cement-based paste. *Construction and Building Materials*, v. 177, p. 314-321, 2018.

WANG, L.; ZHU, X.; CHEN, X.; ZHANG, Y.; YANG, H.; LI, Q.; JIANG, J. Isolation and characteristics of nanocellulose from hardwood pulp via phytic acid pretreatment. *Industrial Crops and Products*, v. 182, p. 114921, 2022.

WEI, J.; MEYER, C. Degradation mechanisms of natural fiber in the matrix of cement composites. *Cement and Concrete Research*, Elmsford, v. 73, n. 4, p. 1-16, 2015.

YANG, G.; PARK, S. J. Deformation of single crystals, polycrystalline materials, and thin films: A Review. *Materials*, v. 12, n. 12, p. 1-18, 2019.

ZAQUE, L. A. M.; MELO, R. R. Caracterização macroscópica de madeiras da Amazônia. Pará de Minas: VirtualBooks Editora, v. 1, 114p., 2019.

ZHOU, X.; LI, Z. Light –weight wood –magnesium oxychloride cement composite building products made by extrusion. *Construction and Building Material*, Guildford, v.27, p. 382-389, 2012.

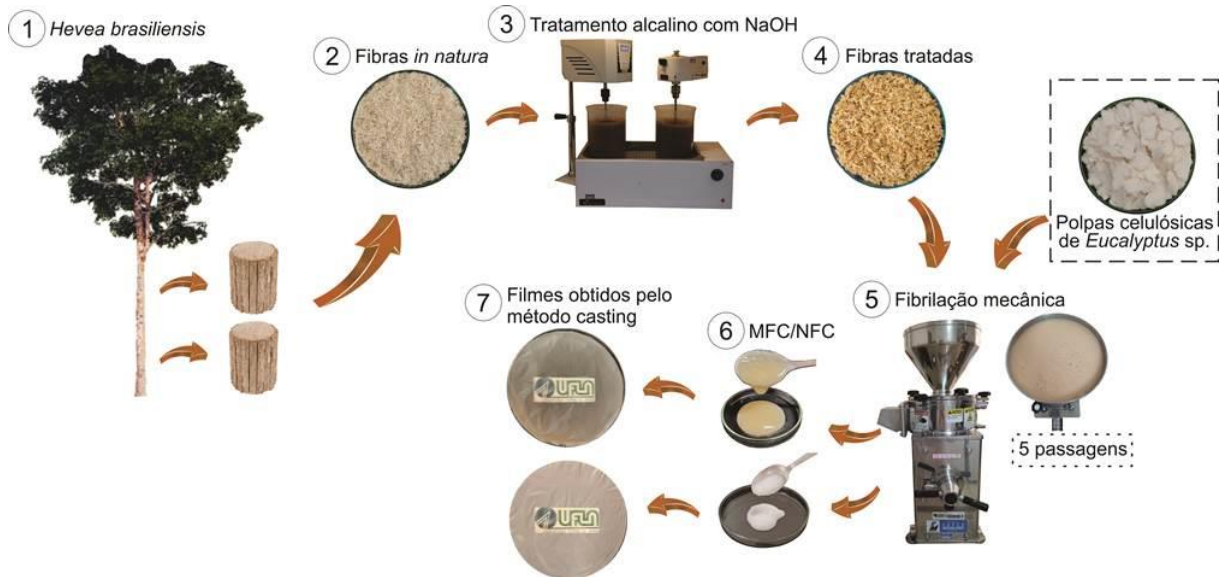
SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

**ARTIGO 1 – O POTENCIAL DA CELULOSE NANOFIBRILADA DE *HEVEA*
BRASILIENSIS PARA PRODUÇÃO DE FILMES PARA EMBALAGENS DE BASE
BIOLÓGICA**

Artigo submetido à revista International Journal of Biological Macromolecules

O potencial da celulose nanofibrilada de *Hevea brasiliensis* para produção de filmes para embalagens de base biológica

RESUMO GRÁFICO



Resumo

O desenvolvimento de filmes de micro/nanofibrilas de celulose (MFC/NFC) é uma alternativa interessante nos atuais termos de sustentabilidade. O objetivo foi produzir e caracterizar filmes a partir de MFC/NFC de madeira de *Hevea brasiliensis*. As MFC/NFC foram avaliadas quanto à composição química, microestrutura, cristalinidade, estabilidade, propriedades físicas, ópticas, mecânicas e de barreira, e índice de qualidade. As suspensões de *Eucalyptus* sp. apresentaram maior estabilidade e potencial zeta. Todos os filmes mostraram superfície mais hidrofóbica ($>90^\circ$) e elevada resistência a graxa. Os filmes de *Hevea brasiliensis* apresentaram menor transparência (26,4%) e elevada cristalinidade ($\sim 89\%$), enquanto com *Eucalyptus* sp. apresentaram menor permeabilidade e maior resistência mecânica. O índice de qualidade (QI) das MFC/NFC foi de $51 \pm 4,7$ para *Hevea brasiliensis* e $55 \pm 3,9$ para *Eucalyptus* sp., apresentando potencial para aplicação nas indústrias de embalagens, reforço em compósitos, ou mesmo para aplicações de alto valor agregado. Conclui-se que os resultados obtidos com o pré-tratamento alcalino para a madeira de *Hevea brasiliensis* são promissores e competitivos com outros estudos focados em polpas Kraft de *Eucalyptus* para a mesma finalidade. Novos estudos são sugeridos a fim de reduzir o consumo energético e melhorar as propriedades mecânicas dos filmes.

Palavras-chave: Celulose microfibrilada, Resíduos lignocelulósicos, Resíduos agroindustriais

Introdução

Os biopolímeros constituem um campo de pesquisa em crescimento, devido à flexibilidade de suas propriedades e por serem uma alternativa para substituição dos polímeros derivados do petróleo (Onkarappa et al. 2020). A celulose é um polímero natural que se destaca por ser renovável, biodegradável, de baixo custo, com excelentes propriedades mecânicas, fácil disponibilidade e não tóxica (Mondal 2017).

Entre os produtos que podem ser obtidos a partir deste material cabe destaque às nanofibrilas celulósicas, que podem ser extraídas de diferentes fontes lignocelulósicas a partir de métodos mecânicos, químicos, enzimáticos ou ainda pela combinação de métodos (Kumar et al. 2017). Na literatura estes materiais podem ser descritos com diferentes nomenclaturas, dependendo da rota utilizada para produzi-los a partir de fibras de celulose de espécies nativas ou simplesmente com base no grau de fibrilação. Os termos celulose microfibrilada (MFC), celulose nanofibrilada (NFC) e nanocristais de celulose (CNC) são usados para distinguir entre as diferentes técnicas de fibrilação e dimensões dos materiais (Kumar et al. 2014).

Antes do método químico, mecânico ou enzimático, são necessários pré-tratamentos, como tratamento alcalino e branqueamento, para obtenção das micro/nanofibrilas de celulose (MFC/NFC) (Fonseca et al. 2019). O objetivo principal do pré-tratamento é remover certa quantidade de hemiceluloses, lignina, cera e óleos que cobrem a superfície externa da parede celular das fibras. O tratamento alcalino despolimeriza a estrutura de celulose nativa, dissocia as microfibrilas externas de celulose e expõe cristálitos de comprimento curto (Mondal 2017; Rol et al. 2019).

As MFC/NFC têm sido utilizadas como matéria-prima em inúmeras aplicações, tais como: embalagens, sensores, preparação de espumas em compósitos, emulsões, dispositivos biomédicos, estabilizantes de emulsões coloidais e como reforço de biocompósitos (Liu et al. 2014; Rajala et al. 2016; Scatolino et al. 2017; Onkarappa et al. 2020). Diversos tipos de fibras lignocelulósicas têm sido estudadas para produção de MFC/NFC, tais como: bagaço de cana-de-açúcar e palha de arroz (Hassan et al. 2012), linho, cânhamo, juta, sisal (Alila et al. 2013), bambu (Guimarães et al. 2015), mandacaru (Dias et al. 2023) e madeiras de *Eucalyptus* e *Pinus* (Scatolino et al. 2017; Dias et al. 2019).

Diante da quantidade de fontes vegetais disponíveis, pode-se considerar que muitas espécies ainda precisam ter seus potenciais avaliados no campo da nanotecnologia. Atualmente, a principal matéria-prima para produção de MFC/NFC vêm sendo a celulose kraft comercial, principalmente de madeiras de *Eucalyptus* sp., pois é o principal produto das florestas plantadas para fins de produção de celulose. A *Hevea brasiliensis* L., popularmente conhecida como

seringueira, é uma espécie arbórea com ocorrência natural na Amazônia (Gomes et al. 2019). Esta espécie foi incluída em plantios florestais em diversos países devido à sua importância econômica na produção de borracha (látex) natural (Fox e Castella 2013; Iwakiri et al. 2018).

Devido a isso, durante o manejo desta espécie para renovação e manutenção de plantios podem ser geradas grandes quantidades de resíduos oriundos do desbaste ou podas nas árvores que podem ser aproveitados para produção de compósitos e painéis de madeira engenheirada (Faria et al. 2021; Chotikhun et al. 2022). A produção de MFC/NFC também pode ser uma alternativa para valorização de fibras de resíduos agroindustriais (Guimarães et al. 2021; Scatolino et al. 2022).

Nesse contexto, o desenvolvimento de filmes de micro/nanofibrilas de celulose (MFC/NFC) com alta qualidade e valor agregado a partir da diversificação de matérias primas é uma alternativa interessante nos atuais termos de sustentabilidade. O objetivo deste trabalho foi produzir e caracterizar suspensões e filmes de MFC/NFC produzidos a partir da madeira de *Hevea brasiliensis*.

Material e Métodos

Material

A madeira de *Hevea brasiliensis* L. foi coletada na Universidade Federal de Lavras (UFLA), localizada no município de Lavras da região sul de Minas Gerais, Brasil (Latitude: 21° 14' 45" S, Longitude: 44° 59' 59" W e a altitude de 920 m). Após o corte, as árvores foram seccionadas em toretes para laminação e posteriormente moídas para geração de partículas do tipo "Sliver". Para a produção das fibras, as partículas passaram por um tratamento alcalino. As polpas de celulose branqueada de *Eucalyptus* sp. foram obtidas pelo processo de polpação química kraft, fornecida por uma empresa de papel e celulose (Paraná, Brasil).

Pré-tratamento alcalino

O tratamento alcalino foi realizado de acordo com a metodologia adaptado de Aguado et al. (2019). Para cada 5 g de fibras de *Hevea brasiliensis*, foram utilizados 100 mL de solução de NaOH 5% (m/m). As fibras foram tratadas em banho-maria a 80 °C sob agitação de 650 rpm durante 3 h. Depois do tratamento, as amostras foram lavadas com água deionizada até o pH ~7.

Composição química das fibras

As fibras foram caracterizadas quanto aos teores de extrativos conforme a norma Tappi T 204 om-97 (Tappi 2007); teor de lignina com base na Tappi T 222 om-02 (Tappi 2002a); e holocelulose (celulose + hemiceluloses) de acordo com Browning (1963). Os teores de celulose foram determinados conforme método apresentado por Kennedy et al. (1987) e os teores de hemiceluloses foram obtidos a partir da diferença entre os valores de holocelulose e celulose. O teor de cinzas foi calculado conforme apresentado em Tappi T 211 om-02 (Tappi 2002b). Os valores médios para todas as análises foram obtidos em triplicata.

Produção de micro/nanofibrilas de celulose (MFC/NFC)

Após o tratamento alcalino, as fibras foram imersas em água deionizada na concentração de 1,5% (m/m). As fibras e as polpas de *Eucalyptus* sp. branqueadas foram submetidas à fibrilação utilizando o ultrarefinador SuperMasscolloider Masuko Sangyo MKCA6-3 (Honcho, Japão). As MFC/NFC foram obtidas após 5 ciclos de processamento utilizando abertura entre os discos variando de 10 a 100 μm a 1500 rpm, seguindo procedimentos relatados em trabalhos anteriores (Guimarães Junior et al. 2015; Scatolino et al. 2018; Martins et al. 2021; Oliveira et al. 2022).

Consumo energético

O cálculo de consumo energético durante a fibrilação foi realizado de acordo com Martins et al. (2021), ao considerarem a média de corrente elétrica (A) observada durante cada ciclo de processamento (passagem de dispersão) (Equação 1).

$$CE = (P \times h) / m \quad (1)$$

Em que, CE é o consumo de energia (kWh/t); P (voltagem x corrente elétrica) é a potência do equipamento (kW); o h é o tempo (h) gasto durante a fibrilação; e m é a massa (t) de MFC/NFC processado no fibrilador.

Fourier transformed infrared spectrometry (FTIR)

Os espectros das fibras e dos filmes de MFC/NFC foram realizados em um espectrômetro FT-IR Varian 600-IR com transformada de Fourier (FTIR) com acessório GladiATR da Pike Technologies (Califórnia, EUA), acoplado para medidas por reflectância total atenuada (ATR) a 45° com cristal de seleneto de zinco. A faixa espectral analisada foi de 400 a 4.000 cm^{-1} , resolução de 2 cm^{-1} e 32 varreduras.

Análise microestrutural das MFC/NFC

Gotas das suspensões de MFC/NFC com concentração de 0,001% (m/m) foram posicionadas sobre fita de carbono de dupla face aderida em um porta-amostras de alumínio (*stubs*). Após um período *overnight* em recipiente com sílica gel para secagem, as amostras foram metalizadas com ouro em aparelho Sputtering (Balzers SCD 050). As observações foram realizadas utilizando microscópio eletrônico de varredura FEG de ultra alta resolução (UHR) Tescan-Clara (Kohoutovice, Czech Republic), nas condições de 10 KeV, 90 pA, com distância de trabalho de 10 mm.

As micrografias obtidas a partir do MEV foram utilizadas para a medição dos diâmetros das MFC/NFC. Os diâmetros foram mensurados diante do valor médio de 200 medições com o auxílio do *software* Image J (Rueden et al. 2017).

Dimensão macroscópica e turbidez das suspensões de MFC/NFC

Um microscópio Motic BA210E (Xiamen, China) acoplado a uma câmera Moticom X3 foi utilizado para investigação das MFC/NFC obtidas nos 5 ciclos de processamento mecânico. As amostras foram diluídas a 0,1% (m/m) e coradas com solução aquosa de azul de astra a 0,5% (m/m) para aumentar o contraste com fragmentos e agregados de fibras. Em seguida, as imagens foram utilizadas para obtenção da área média das partículas visíveis (dimensão macroscópica). Esse procedimento foi realizado com cinco imagens utilizando-se o *software* Image J (Rueden et al. 2017). A homogeneidade foi calculada a partir da frequência relativa observada para partículas visíveis ($< 5 \mu\text{m}^2$, $5 - 10 \mu\text{m}^2$ e $> 10 \mu\text{m}^2$). Assim, quanto maior o número de partículas estiver compreendido na mesma classe de dimensões e menor o desvio padrão para cada classe, maior será a homogeneidade (Desmaisons et al. 2017).

A análise de turbidez de MFC/NFC foi determinada pelo método nefelométrico. As suspensões foram diluídas a 0,1% (m/m) e permaneceram sob agitação constante durante 24 h em 900 rpm. Em seguida, 10 mL de amostras foram colocados em tubos de ensaio e mensurados em um Turbidímetro Plus Alfakit (Santa Catarina, Brasil), ajustado com comprimento de onda de 860 nm. Os valores foram obtidos em dez repetições.

Estabilidade e potencial zeta das suspensões

A estabilidade das amostras foi obtida de acordo com a metodologia apresentada por Guimarães Junior et al. (2015) e Silva et al. (2021). As suspensões foram diluídas a 0,25% (m/m) e 10 mL foram colocados em tubos de ensaio para aquisição de imagens. As imagens foram obtidas a cada hora durante 8 h. Utilizando o *software* Image J (Rueden et al. 2017),

foram medidas a altura total do líquido e da suspensão de MFC/NFC e, em seguida, a estabilidade foi calculada de acordo com a Equação 2.

$$ES = \left(\frac{AP}{AT} \right) \times 100 \quad (2)$$

Em que, a AP é a altura correspondente às partículas suspensas; e AT é a altura de todo o líquido no recipiente.

Para estudar a estabilidade eletrostática das suspensões de MFC/NFC, foi determinado o potencial zeta. Para isso, foi utilizado o Zetasizer Nano ZN Malvern Instruments Ltda (Worcestershire, Reino Unido). As leituras foram realizadas em triplicata sob temperatura de 25 °C, utilizando-se 1 mL de cada suspensão de MFC/NFC com concentração de 0,1% (m/m).

Produção dos filmes de MFC/NFC

Os filmes de MFC/NFC foram produzidos em 5 repetições pelo método *casting*. Para tanto verteram-se 50g de suspensão a uma concentração de 1% (m/m) em placas de petri acrílicas com 15 cm de diâmetro. A secagem foi realizada em ambiente climatizado (20 ± 3°C e 65%), durante 5 dias.

Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas dos filmes de MFC/NFC foram obtidos em XRD-6000 Shimadzu Corporation (Quioto, Japão) com radiação $\text{CuK}\alpha = 0,15418 \text{ nm}$ (30 kV, 30 mA). O escaneamento foi analisado a uma faixa de $2\theta = 10$ a 40° , a uma taxa de $2^\circ/\text{min}$ (Tonoli et al. 2021). Os padrões foram deconvoluídos utilizando-se o software Magic Plot (3.0.1), com base nas informações de picos apresentados por French (2014). O índice de cristalinidade foi calculado com base na intensidade máxima que foi obtida no pico de cristalinidade principal do difratograma e da intensidade mínima localizada entre os dois picos cristalinos, mostrado pela Equação 3, enquanto o tamanho do cristalito foi estimado pela equação de Scherrer (Equação 4).

$$IC (\%) = \left(\frac{Ac}{At} \right) \quad (3)$$

$$CS (\text{nm}) = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (4)$$

Em que, IC é o índice cristalinidade; Ac é a soma das áreas sob as curvas cristalinas; e At é a área total abaixo dos padrões de DRX; CS é o tamanho perpendicular dos cristalitos no plano (200); K é a constante de Scherrer que varia de acordo com a simetria do cristal ($K = 0,89$); λ é o comprimento de onda de raios x incidente utilizado; e β é a largura total na metade do máximo do pico de difração (FWHM), em radianos, θ é o ângulo de Bragg correspondendo ao pico do plano (200).

Microestrutura e propriedades físicas dos filmes

A microestrutura dos filmes foi analisada por meio de eletromicrografias de varredura da superfície e da seção de fratura. O preparo e obtenção das imagens foram realizados da mesma maneira apresentada para as suspensões.

Para caracterização física dos filmes, amostras foram secas em estufa a 50 ± 5 °C por cerca de 24 h. A espessura dos filmes foi obtida utilizando-se micrômetro digital de ponta plana (0,001 mm), conforme a norma Tappi T 411 om-15 (2015). A gramatura foi obtida seguindo a norma Tappi T 410 om-08 (2013), pesando as amostras em balança analítica (0,001 g) e medindo-se seus diâmetros com auxílio de paquímetro digital (0,001 mm) para cálculo das áreas. A densidade básica foi obtida pela razão entre a gramatura e espessura dos filmes, enquanto a porosidade foi calculada conforme a Equação 5 (Desmaisons et al. 2017). O ensaio foi realizado utilizando cinco amostras.

$$\Phi (\%) = 1 - \left(\frac{\rho_b}{1,54} \right) \quad (5)$$

Em que, ϕ é a Porosidade; ρ_b é a densidade básica (g cm^{-3}); e 1,54 é a densidade da celulose (g cm^{-3}).

Degradação em água

As amostras dos filmes MFC/NFC com 30 x 30 mm foram secas em estufa sob temperatura de 100 °C, pesadas e imersas em 100 mL de água deionizada por 24 h. Após esse período o excesso de água foi removido e as amostras foram novamente secas em estufa a ± 105 °C durante 24h, sendo suas massas posteriormente mensuradas. A porção desintegrada das amostras após a degradação em água foi calculada de acordo com a Equação 6. O resultado final foi obtido a partir da média de cinco amostras de filmes.

$$DA (\%) = \left(\frac{M_i - M_f}{M_i} \right) \quad (6)$$

Em que, DA é a degradação em água; Mi é a massa inicial da amostra (g); Mf é a massa final da amostra (g).

Barreira ao vapor de água e gorduras

A permeabilidade ao vapor de água dos filmes MFC/NFC foi determinada pelo método gravimétrico de acordo com ASTM e96-16 (2016) e Lago et al. (2020). A taxa de transmissão de vapor de água e a permeabilidade ao vapor de água foram calculado pelas equações 7 e 8.

$$TPVA = \left(\frac{M}{t \times A} \right) \quad (7)$$

$$PVA = \left(\frac{TPVA \times Th}{p \times H_o - H_i} \right) \quad (8)$$

Em que, TPVA é a taxa de transmissão de vapor d'água ($\text{g}/\text{m}^2 \text{ dia}$); PVA é a permeabilidade ao vapor de água ($\text{g mm}/\text{kPa}^{-1} \text{ dia m}^2$); M/t é o coeficiente angular do gráfico obtido pela regressão linear do ganho de massa (g) *versus* tempo de condicionamento (dias); A é a área exposta da amostra (m^2); Th é a espessura das amostras (mm); p é a pressão de vapor de água (kPa); $H_o - H_i$ é a diferença entre a umidade externa e interna das cápsulas de vidro em 25°C ;

A barreira à gorduras foi avaliada a partir do teste de resistência à graxa dos filmes, conhecido como Kit-Test, realizado conforme a norma Tappi T 559 cm-12 (TAPPI 2012). A solução teste foi adicionada sob a superfície da amostra e o excesso foi removido 15 s após a sua aplicação (Fig. 1).

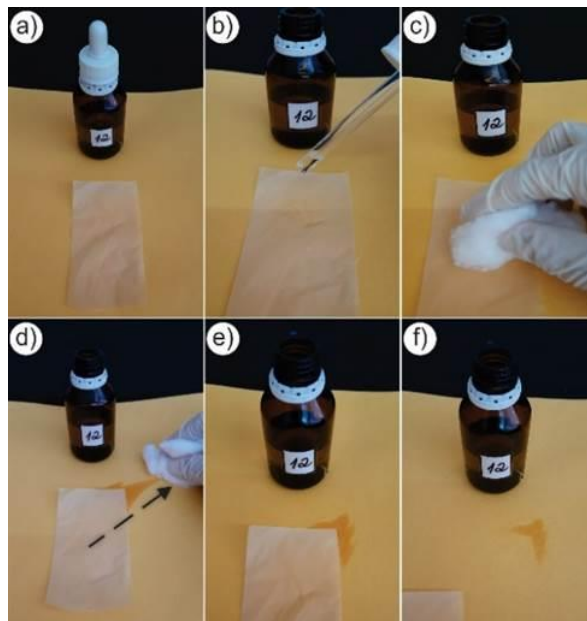


Fig. 1 Sequência ilustrativa do teste de resistência à graxa; (a) Filme MFC/NFC com a solução mais agressiva (kit nº 12); (b) uma gota da solução é colocada no filme e mantida em contato por 15 s; (c) um pedaço de algodão é passado sobre a região onde a gota atua; (d e e) um movimento é estendido até que o “rastros da solução” (setas pretas) atinja o papel amarelo posicionado abaixo do filme; (f) o papel amarelo abaixo é analisado quanto aos traços de solução que possivelmente cruzaram o filme.

Os filmes foram classificados com a pontuação da solução (1 a 12) colocada na amostra. As soluções foram classificadas de 1, menos agressivas e composto apenas por óleo de mamona, a 12, mais agressivo e composto por tolueno e n-heptano (Tabela 1).

Tabela 1. Mistura de reagentes das soluções para o Kit-Test.

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

Transmissão de luz e transparência dos filmes

A transmitância de luz dos filmes MFC/NFC foi mensurada em triplicata em um Bel Espectrofotômetro Genesys 10S UV-Vis Thermo Scientific (Massachusetts, EUA) operado em 600 nm para medir a transmitância, conforme ASTM D1746 (ASTM 2015). Os filmes foram cortados em pedaços de 30 × 20 mm e posicionados no equipamento para permitir que o feixe do espectrofotômetro ultrapasse a amostra sem quaisquer obstáculos. A transparência foi calculada de acordo com a equação 9.

$$T (\%) = \left(\frac{\text{Log Tr}}{ft} \right) \quad (9)$$

Em que, T é a transparência (%); Tr é a transmitância em 600 nm (%) e ft é a espessura do filme (mm).

Ângulo de contato, molhabilidade e energia livre de superfície

O ângulo de contato e molhabilidade foram avaliados de acordo com a norma Tappi T458 cm-14 (Tappi 2014), em goniômetro Kruss Drop Shape Analyzer – DSA30 (Hamburgo, Alemanha). Amostras dos filmes com dimensões de 30 × 10 mm foram utilizadas para os testes. Uma gota de água deionizada foi depositada sobre a superfície da amostra por meio de uma seringa.

A imagem da gota foi capturada por uma câmera de vídeo e o ângulo de contato entre a gota de água e a superfície da amostra foi medido. O teste foi realizado à temperatura ambiente (25 °C). Cinco medições foram realizadas na superfície do filme, após a estabilização da queda obtidas em 1, 5 e 55s. O valor de ângulo de contato foi definido com base nas médias obtidas para as medidas dos ângulos em 1s. Já a molhabilidade dos filmes foi calculada pela média dos ângulos de contato medidos entre 5 e 55 s, de acordo com a Equação 10.

$$M = \left(\frac{A-a}{55} \right) \quad (10)$$

Em que, M é a molhabilidade (°/s); A é a média do ângulo de contato após 5 s (°); e “a” é a média do ângulo de contato após 60 s (°).

Os componentes dispersivos e polares da energia livre de superfície das amostras de filmes de MFC/NFC foram determinados de acordo com Tonoli et al. (2009). Este ensaio foi conduzido utilizando água deionizada, glicerol e etilenoglicol como solventes polares e diiodo-metano e 1-bromonaftaleno como solventes apolares.

Propriedades mecânicas dos filmes

O ensaio de tração foi realizado de acordo com a ASTM D882-12 (ASTM 2018), usando um texturômetro TATX2i Stable Micro Systems (Godalming, Inglaterra) equipado com célula de carga com capacidade de 500 N. Para determinar resistência, módulo de Young e alongamento na ruptura no ensaio de tração, foram utilizados 10 corpos de prova de cada tratamento com dimensões de 10 x 100 mm. Foram obtidas 10 medições de espessura ao longo do comprimento dos corpos de prova.

Para o ensaio de punctura, amostras dos filmes com dimensões de 3 x 3 cm foram fixadas ao suporte para sonda (p/S5) de 5 mm de área de contato. A distância entre a sonda e a amostra foram ajustadas manualmente, e a velocidade do teste foi de 0,8 mm / s. Após o teste, foi registrada a força máxima em N aplicada para ruptura do filme.

Índice de qualidade das MFC/NFC

Utilizando-se o tamanho médio das micropartículas, homogeneidade das partículas, turbidez, transmitância em 550 nm, módulo de Young e porosidade (Equação 11) foi determinado o índice de qualidade conforme o modelo multivariado desenvolvido por Desmaisons et al. (2017).

$$\begin{aligned} \text{IQ} = & 1.5 \times [-2,67 \times \ln(x_1) + 12,81] + 1,5 \times [0,18 \times (x_2)] \\ & + 1.5 \times [0,10 \times (x_3) + 11] + 1,5 \times [1,65 \times \ln(x_4) + 2,7] \\ & + 1.5 \times [-0,036 \times (x_5) \times 1,27 \times (x_5)] \\ & + 2.5 \times [3,81 - 0,16 \times (x_6)] \end{aligned} \quad (11)$$

Em que, x_1 = tamanho médio das micropartículas (μm^2); x_2 = homogeneidade (%); x_3 = turbidez (NTU); x_4 = transmitância em 550 nm; x_5 = Módulo de Young (GPa); e x_6 = porosidade (%).

Análise estatística

Os resultados foram analisados por meio de gráficos e estatística por meio de ANOVA e a comparação de médias pelo teste de Tukey foi aplicada ao nível de significância de 5%. Os testes foram realizados utilizando o pacote estatístico SISVAR (Ferreira et al. 2019).

Resultados e Discussão

Composição química das fibras

Após a remoção de parte dos constituintes não celulósicos, foi observado que o tratamento alcalino provocou alterações consideráveis nos teores de componentes químicos das fibras de *Hevea brasiliensis* (Tabela 2). Houve aumento substancial (~10,7%) da porção relativa de celulose nas fibras tratadas em relação às não tratadas. Ao mesmo tempo, os teores relativos de extrativos (~2%), lignina (~6%) e hemiceluloses (~12%) das fibras tratadas foram reduzidos. Este comportamento é característico de tratamentos alcalinos em fibras, conforme resultados semelhantes reportados na literatura (Yue et al. 2015; Scatolino et al. 2018; Guimarães et al. 2021).

Tabela 2. Composição química das fibras de *Hevea brasiliensis* (*in natura* e após o tratamento alcalino) e polpas de celulose branqueada de *Eucalyptus* sp..

Componentes	<i>Hevea brasiliensis</i> (%)		<i>Eucalyptus</i> sp. (%)
	Fibras <i>in natura</i>	Fibras tratadas	
Extrativos totais	4,3 ± 0,2 b*	2,6 ± 0,3 a	-
Lignina insolúvel	19,7 ± 2,0 b	13,8 ± 0,4 a	0,4 ± 0,1
Holocelulose	74,6 ± 2,3 a	82,0 ± 0,1 b	94,8 ± 0,2
Celulose	59,0 ± 3,0 a	78,4 ± 0,3 b	79,1 ± 0,3
Hemiceluloses	15,6 ± 0,8 b	3,7 ± 0,3 a	15,7 ± 0,1
Cinzas	1,3 ± 0,01 a	1,6 ± 0,08 b	0,05 ± 0,01

*Desvio padrão. Médias seguidas de mesma letra entre colunas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

As polpas de *Eucalyptus* sp. branqueadas obtiveram maiores valores de celulose e hemiceluloses e menores valores de lignina quando comparado com as fibras de *Hevea brasiliensis*, apesar da eficiência do tratamento alcalino. Normalmente, o emprego de pré-tratamentos com NaOH reduz o teor de hemiceluloses, dependendo da concentração utilizada e do tipo de fibra (Chaker et al. 2013). Embora as hemiceluloses sejam mutuamente aderidas com nanofibrilas de celulose por ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals, a maioria delas pode ser hidrolisada nas soluções alcalinas sob certas concentrações de NaOH, utilizados também na remoção dos extrativos (Hubbell e Ragauskas 2010).

Nas polpas de *Eucalyptus* sp. branqueada comercial não foi detectada a presença de extrativos totais. Estes componentes são substâncias coloidais contendo triglicerídeos que não estão ligados quimicamente à estrutura da parede das células vegetais, sendo facilmente removidos por tratamentos simples como alcalinização e água fria e/ou quente, liberando ácidos graxos livres e glicerol (Leiviskä et al. 2009; Scatolino et al. 2022).

Em relação à diminuição do teor relativo de lignina nas fibras de *Hevea brasiliensis*, isso pode ser visto nas indústrias como desejável para melhorar o rendimento durante fibrilação mecânica, pois a lignina atua como componente aglutinante na parede celular das fibras e em alguns processos para a obtenção de polpa de celulose, a presença da lignina eleva o custo de produção (Vanholme et al. 2010). Alguns estudos também correlacionam os teores de lignina com o rendimento em NFC, sendo que quanto maior o teor de lignina, menor tende a ser o rendimento de NFC (Li et al., 2020; Dias et al., 2022). Além disso, o aumento no teor de cinzas nas fibras tratadas com NaOH também é relatado na literatura. Este fato pode ser explicado pela presença de resíduos de NaOH nas fibras (Scatolino et al. 2018).

Consumo energético

As fibras pré-tratadas de *Hevea brasiliensis* atingiram um aspecto gelatinoso na 3ª passagem pelo fibrilador com gasto de energia de 4797,7 kWh/t nessa etapa (Fig. 2). Estes resultados estão condizentes com os encontrados por Martins et al. (2021) para polpas químicas de *Eucalyptus spp.* com tratamento utilizando diferentes concentrações de NaOH. Essa característica de gel da suspensão de MFC/NFC se deve ao seu aumento de viscosidade como é visto até a 5ª passagem, que é ocasionado pela capacidade destes materiais reterem água em suas estruturas internas e externas devido à maior exposição dos grupos -OH à medida com que a parede celular é desconstruída (Petroudy et al. 2021).

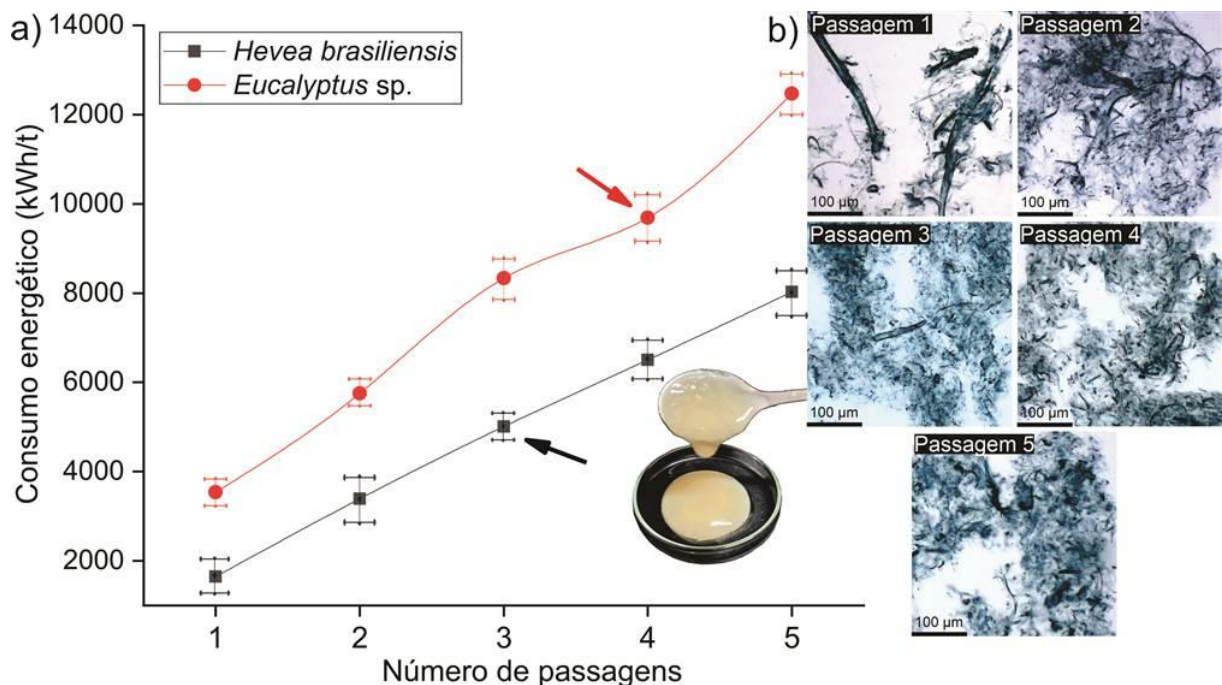


Fig. 2 (a) Evolução do consumo de energia com o aumento do número de passagens pela fibrilação mecânica. As setas indicam a passagem em que as MFC/NFC apresentaram aspecto de gel; (b) Micrografias para cada passagem das MFC/NFC de *Hevea brasiliensis*.

As polpas de *Eucalyptus sp.* branqueadas nas 5 passagens obtiveram um maior consumo de energia em comparação a *Hevea brasiliensis*, sendo que o gel foi formado na 4ª passagem, com consumo de energia em torno de ~ 9700 kWh/t nessa etapa. Com isso, o pré-tratamento nas fibras de *Hevea brasiliensis* pode ser considerado vantajoso, devido ao menor impacto em comparação com um processo de polpação Kraft.

O consumo de energia necessária para obtenção de materiais nanocelulósicos é um fator importante para permitir a comercialização competitiva da produção industrial desses materiais

e seus derivados em comparação aos polímeros originados do petróleo (Dias et al. 2022). De acordo com Desmaisons et al. (2017), diversos estudos mostram que o uso de pré-tratamentos reduz o consumo energético durante a fibrilação de 20000 a 30000 kWh/t para 1000 kWh/t.

Fourier transformed infrared spectrometry (FTIR)

Na Fig. 3 constam os espectros de FTIR obtidos para fibras *in natura* e tratadas de *Hevea brasiliensis*, bem como para os filmes feitos com MFC/NFC das espécies estudadas. As bandas de adsorção amplos localizados em torno de 3330 cm^{-1} de todas as amostras são originados da vibração de estiramento O-H de hidroxilas ligados a hidrogênio nas moléculas de celulose (Xu et al. 2020). As menores intensidade observadas nas fibras tratadas de *Hevea brasiliensis* e nas MFC/NFC de *Eucalyptus* podem ser atribuídas à formação de fortes ligações de pontes de hidrogênio entre os feixes de fibras e MFC/NFC, que pode proporcionar na perda de grupos hidroxila sob a forma de água, que sua vez é evaporada no processo de secagem, resultando na diminuição na quantidade de grupos OH livres (Jaramillo et al. 2016; Lago et al. 2021).

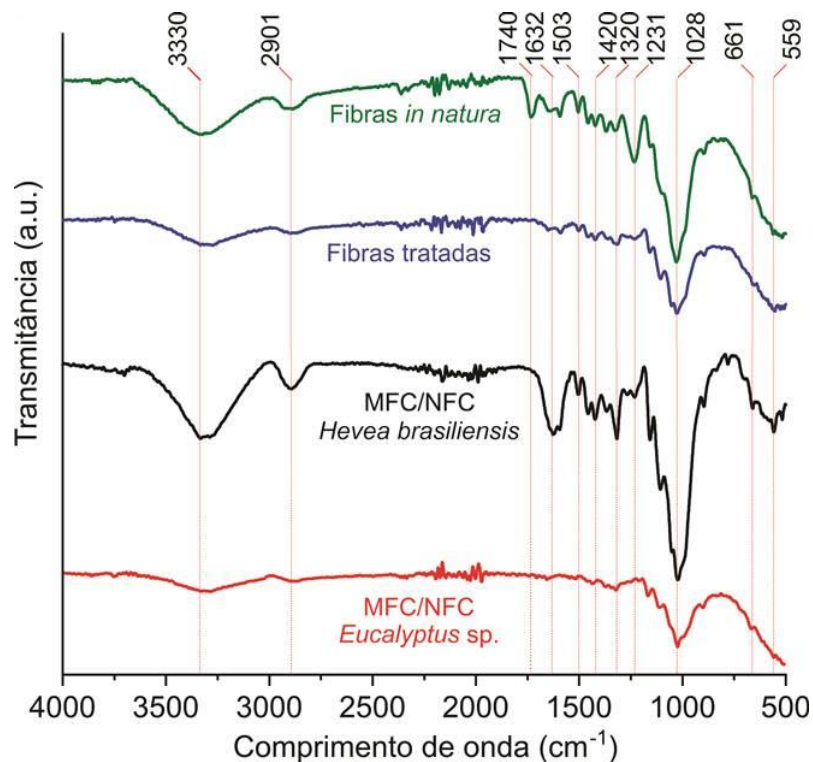


Fig. 3 Espectros típicos de FTIR das fibras *in natura*, tratada e MFC/NFC de *Hevea brasiliensis* e, MFC/NFC de polpas branqueadas de *Eucalyptus* sp.

As bandas de adsorção características em 2901 cm^{-1} decorrem de vibrações de estiramento da celulose aos grupos de ligação simples de C-H e CH₂ (Onkarappa et al. 2020).

O pico em torno de 1740 cm^{-1} para as amostras de fibras naturais corresponde aos grupos acetil e éster urônico das hemiceluloses e a ligação éster do grupo carboxílico dos ácidos ferúlico e p-cumárico da lignina (Scatolino et al. 2018). O aumento da intensidade da banda observada em 1632 cm^{-1} para MFC/NFC está relacionado à maior deformação H-O-H da água absorvida aos grupos hidroxila e à vibração do estiramento C=O conjugado (Chen et al. 2017; Onkarappa et al. 2020). As vibrações dos picos 1503 e 1420 cm^{-1} representam a vibração do anel aromático e deformação C-H da lignina, respectivamente (Ditzel et al. 2017).

As bandas 1320 e 1231 cm^{-1} são atribuídas ao modo de vibração de flexão no plano de metila e alongamento de C-O, respectivamente. Ambos são assinaturas características para a presença do grupo acetil (Salem et al. 2019). Houve aumento significativo da intensidade do pico observado em $\sim 1028\text{ cm}^{-1}$ para MFC/NFC de *Hevea brasiliensis*, que corresponde à vibração de estiramento do C-O-C de anel de piranose (Guimarães et al. 2021). Isso pode ser explicado pela maior exposição dos planos das unidades de celobiose devido ao desempacotamento dos feixes de microfibrilas após o processo de desconstrução da parede celular (Bruel et al. 2019). A banda 661 cm^{-1} é a vibração de torção fora do plano dos grupos O-H ligados ao hidrogênio (Foster et al. 2018), enquanto o 559 cm^{-1} corresponde à vibração C-H aromática, indicando que o teor de lignina não foi totalmente eliminado por pré-tratamento alcalino (Onkarappa et al. 2020).

Análise microestrutural das MFC/NFC

A partir das microfotografias via MEV foi observada diferenciação das faixas de diâmetros das suspensões de MFC/NFC entre os materiais lignocelulósicos estudados (Fig. 4a). Estruturas de elementos fibrilares de cada material mostram o aspecto geral de uma rede fortemente ligada de MFC/NFC, com características típicas de suspensões obtidas por nanofibrilação mecânicas (Figura 4b e 4c).

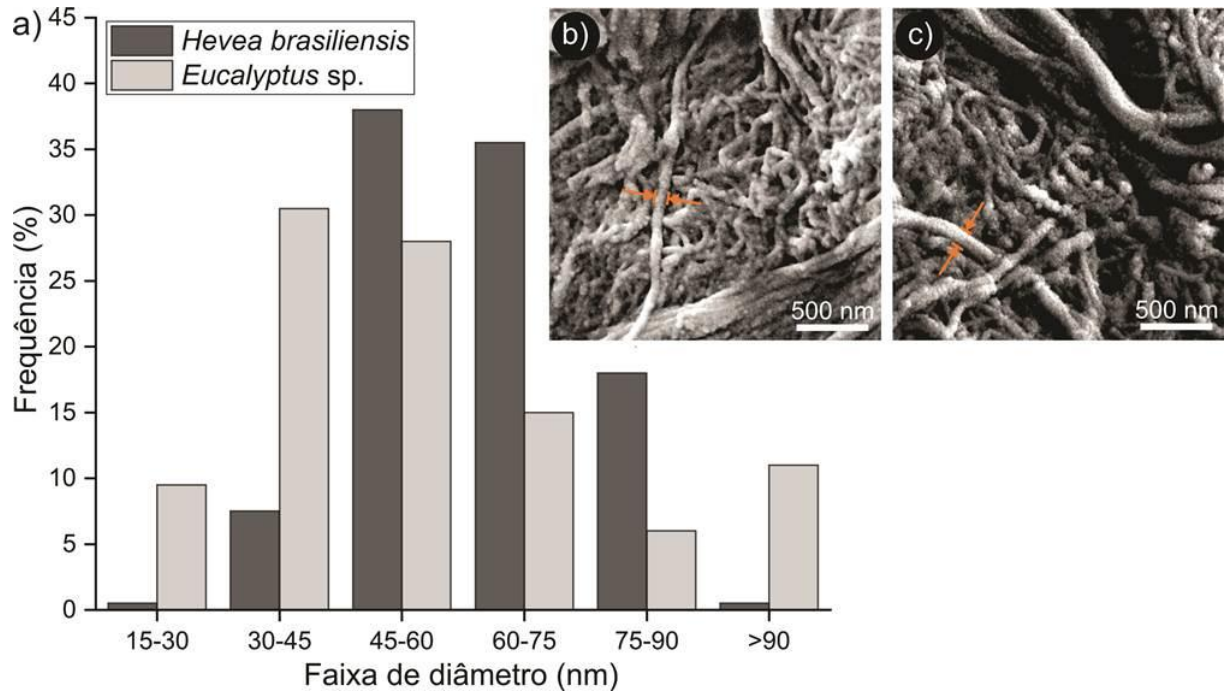


Fig. 4 (a) Micrografia típica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de imagens e distribuição de diâmetro das MFC/NFC; (b) MFC/NFC de *Hevea brasiliensis* e (c) MFC/NFC de *Eucalyptus sp.* Setas laranjas indicam a medição dos diâmetros das MFC/NFC.

Nas microfotografias foi possível observar aglomeração das MFC/NFC devido à elevada razão de aspecto e pelo estabelecimento de ligações de hidrogênio após a fibrilação mecânica. A eficiência de fibrilação em elementos de micro e nano escala, permitiu determinar quais são os compostos por feixes de fibrilas elementares. As maiores proporções de MFC/NFC mais homogêneos estão nas classes de diâmetros de 45-60 nm (38%) e 60-75 nm (35,5%) para fibras de *Hevea brasiliensis*, enquanto para as polpas de *Eucalyptus sp.* foi na classe de 30-35 nm com 30,5%. Esses resultados indicam que a polpa de *Eucalyptus sp.* apresentou melhor fibrilação e individualização das fibrilas, devido às maiores proporções nas menores classes diamétricas. No entanto, foi detectada a presença de fibras e fragmentos de partículas com dimensões em escalas milimétricas (>90 nm) que emaranhavam, reduzindo a área de superfície formada a rede MFC/NFC. De acordo com Scatolino et al. (2022), diâmetros menores de MFC/NFC permitem um maior entrelaçamento das estruturas devido à maior área superficial, ou seja, maior número de NFC, proporcionando filmes com maior densidade e melhores propriedades físicas, mecânicas e de barreira.

Dimensão macroscópica e turbidez das suspensões de MFC/NFC

Ao analisar a frequência da homogeneidade das partículas de MFC/NFC, foi observado que a maior quantidade de partículas está na classe de menores dimensões ($< 5 \mu\text{m}^2$) com 69,3% para *Eucalyptus* sp. e 45,8% para *Hevea brasiliensis* (Fig. 5a). Este resultado pode ser explicado com o valor médio obtido pela medição turbidimétrica. O resultado para turbidez das suspensões indica maior intensidade de fibrilação nas polpas de *Eucalyptus* sp. ($447,8 \pm 3,1$ NTU), devido a maior quantidade de nanopartículas em suspensão e menores partículas agregadas em relação a *Hevea brasiliensis* (Fig. 5b).

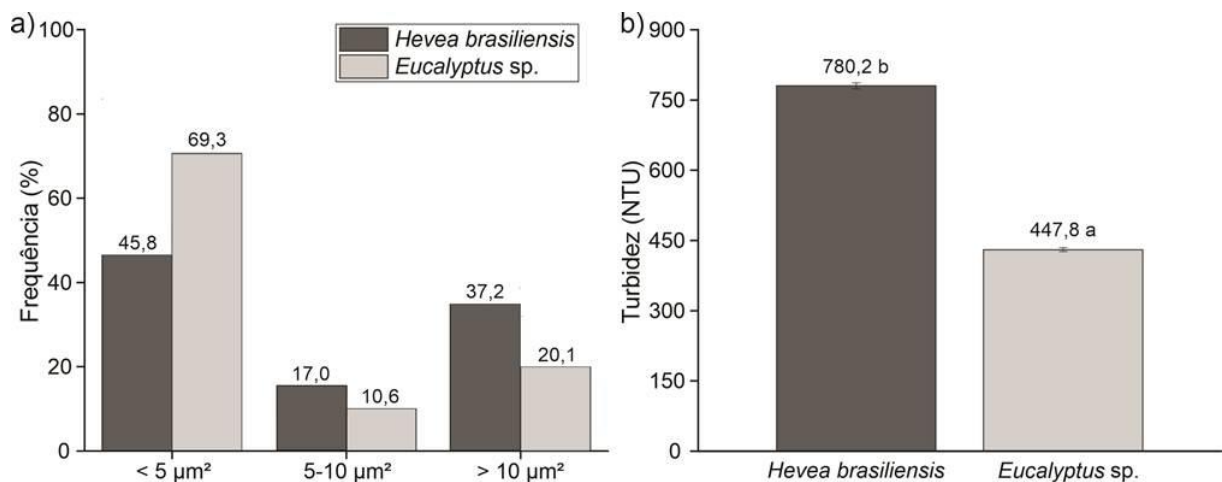


Fig. 5 (a) Homogeneidade das partículas de MFC/NFC; (b) Turbidez das suspensões de MFC/NFC. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

Os valores de turbidez podem ser explicados pela quantidade de finos e fragmentos de parede celular na suspensão. A tendência esperada de diminuição da turbidez como resultado de graus mais altos de fibrilação ainda deve se manter em níveis de fibrilação a 100% de finos, pois à medida que o material se torna menor, a luz visível não é dispersa no material e o valor de turbidez tende a se aproximar de zero (Desmaisons et al. 2017; Amini et al. 2020; Dias et al. 2022). Quando as partículas de celulose estão em nano escala, elas apresentam estabilidade devido ao movimento browniano, que mantém as partículas em suspensão proporcionadas por interação de forças de repulsão (Silva et al. 2021; Dias et al. 2022).

Estabilidade e potencial zeta das suspensões

A sedimentação mostra uma tendência decrescente na estabilidade da suspensão ao longo das 8 h. Como pode ser visto, nas primeiras quatro horas, mostrou-se menos estável para

Hevea brasiliensis, diminuindo de forma mais acelerada. Após isso, apresentou sedimentação decrescente mais semelhante, chegando a uma estabilidade final de $45,8 \pm 0,9\%$ (Fig. 6).

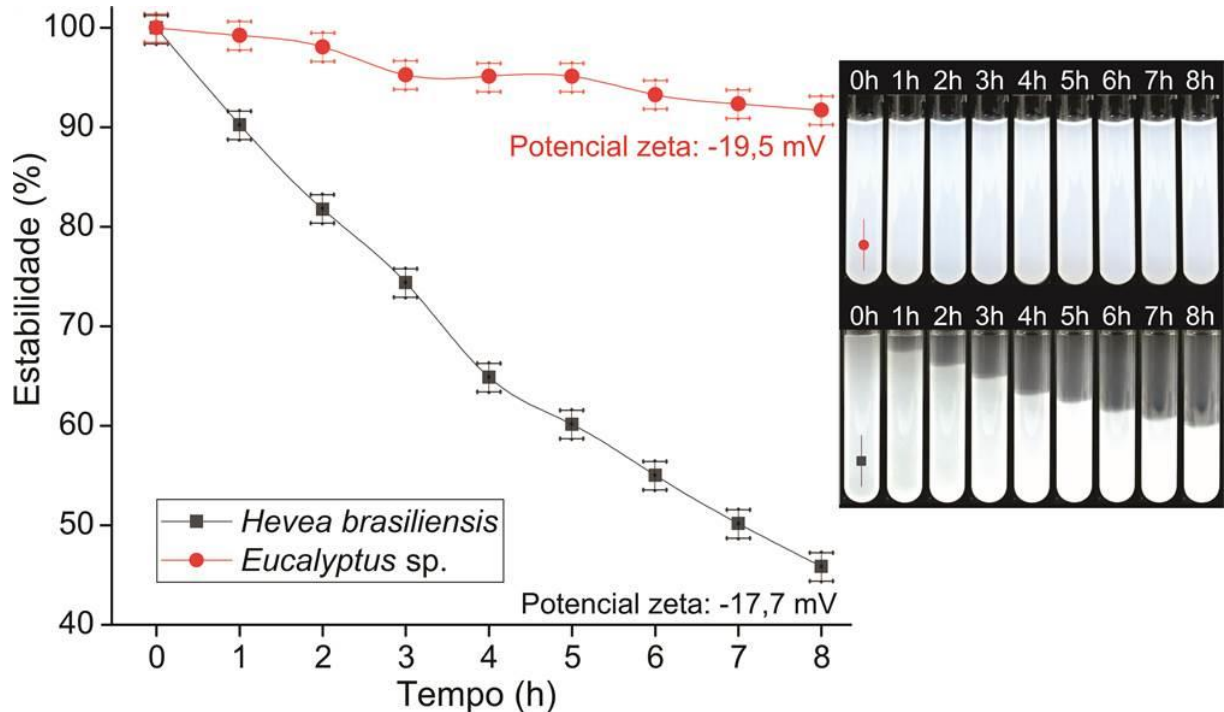


Fig. 6 (a) Estados de dispersão das suspensões de 0,1% em peso de MFC/NFC a 0-8h e potencial zeta de suspensões de MFC/NFC.

As suspensões de *Eucalyptus sp.* apresentaram maior estabilidade em relação a *Hevea brasiliensis*, atingindo estabilidade final próximo a $\sim 92\%$. Estes resultados indicam que a suspensão da MFC/NFC de *Eucalyptus sp.* contém partículas dispersas em movimento browniano na suspensão por mais tempo. O movimento Browniano tende a randomizar a orientação das fibrilas quando a dispersão é diluída o suficiente, o que as mantém suspensas por meio da interação de forças de repulsão (Silva et al. 2021). A correlação entre formas e tamanhos de partículas, aglomerados de partículas, e estabilidade, análise de sedimentação tem sido amplamente estudado para avaliar a qualidade de nano partículas de celulose (Silva et al. 2021; Dias et al. 2022).

Esta correlação pode ser verificada ao se observar os valores de potencial Zeta das suspensões, que se situaram em torno de $-17,7 \pm 0,3$ mV para *Hevea brasiliensis* e $-19,5 \pm 1,2$ mV para *Eucalyptus sp.* Estes resultados indicam que as suspensões são moderadamente estáveis devido à presença de grupos carboxila carregados negativamente nas hemiceluloses (Bardet et al. 2015). As medições de potencial Zeta fornecem uma indicação da estabilidade das suspensões coloidais (Dias et al. 2022). É relatado também que as suspensões com o

potencial Zeta superior a 30 mV ou inferior a -30 mV são considerados como estáveis (Herrera et al. 2018), mas segundo Bhattacharjee (2016), valores mais altos do potencial Zeta nem sempre são garantia de maior estabilidade nas suspensões coloidais, pois a força de Van der Waals que atuam entre as partículas podem promover sua aglomeração.

Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X (XRD) de filmes de MFC/NFC mostram domínios cristalinos e amorfos, como normalmente ocorrem para materiais semicristalinos (Fig. 7).

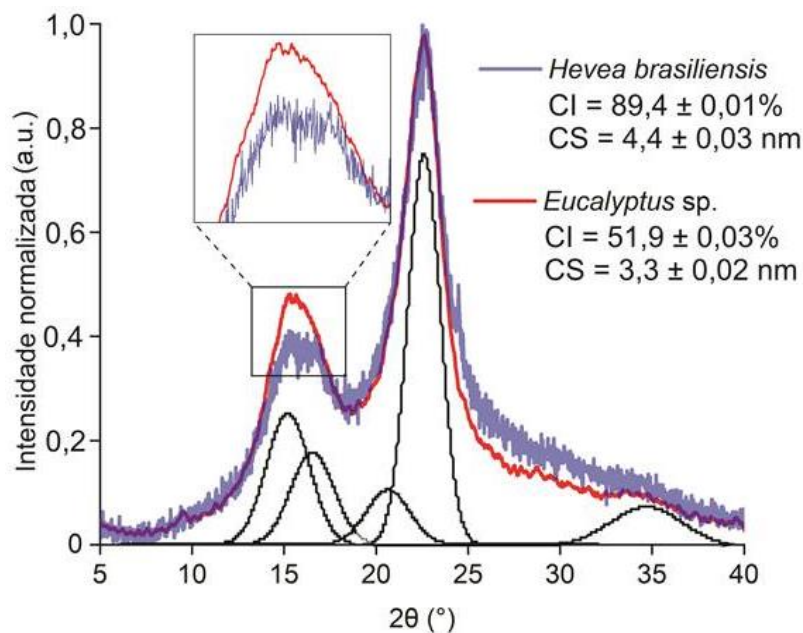


Fig. 7 Espectros típicos de difração de raios x e deconvolução de diferentes picos para MFC/NFC de *Hevea brasiliensis* e *Eucalyptus sp.*.

Os picos de difração mais baixos sobrepostos em $2\theta = 14,8^\circ$ e $2\theta = 17,1^\circ$ são atribuídos aos planos de rede (1-10) e (110) de celulose I. O pico em torno de $2\theta = 20,6^\circ$ correspondente aos planos cristalográficos (012) e (102), tem uma tendência a aumentar em intensidade após à desfibrilação mecânica (Tonoli et al. 2016).

Os padrões de DRX de MFC/NFC exibiram um pico agudo em aproximadamente $2\theta = 22,5^\circ$, que foi atribuído ao (200) plano de rede de celulose I (French 2014). O pico em torno de $2\theta = 35,1^\circ$ corresponde aos planos de rede (004) e é composto por várias reflexões devido à ausência de orientação preferencial dos cristais conforme relatado na literatura (Corrêa et al. 2010; French 2014).

O tratamento alcalino utilizado no presente estudo não transformou a celulose I em celulose II, como visto no difratograma. Esse tratamento com NaOH removeu parcialmente materiais não celulósicos como a lignina e hemiceluloses, conseqüentemente, aumentou o índice de cristalinidade (CI) dos filmes MFC/NFC de *Hevea brasiliensis*, chegando a 89,4%. No entanto, o *Eucalyptus* sp. apresentou menor CI, com 51,9%. De acordo com Kim et al. (2010), o elevado índice de cristalinidade está relacionado com o aumento do tamanho dos cristalitos.

A maior exposição da superfície dos cristalitos corresponde à redução das regiões amorfas, pois quanto menor a região amorfa, maior a área superficial e conseqüentemente maior tamanho dos cristalitos, como pode ser visto para *Hevea brasiliensis* (4,4 nm). No entanto, o índice de cristalinidade pode variar conforme o tipo de fibra e o tratamento químico utilizado. Estudos apontaram que filmes de MFC/NFC apresentaram CI em torno de 50% apresentando flexibilidade, enquanto filmes com CI em torno de 90% apresentaram-se com maior rigidez e quebradiços (Iwamoto et al. 2007; Siqueira et al. 2010; Claro et al. 2019).

Morfologia e propriedades físicas dos filmes

Os filmes MFC/NFC apresentaram irregularidade superficial, com granularidade mais proeminente (Fig. 8a-b e 8e-f). Na seção de fratura, foi observada a organização de camadas descontínuas com alguns poros e agregados de MFC/NFC ao longo do perfil dos filmes, indicando leve heterogeneidade (Fig. 8c-d e 8g-h).

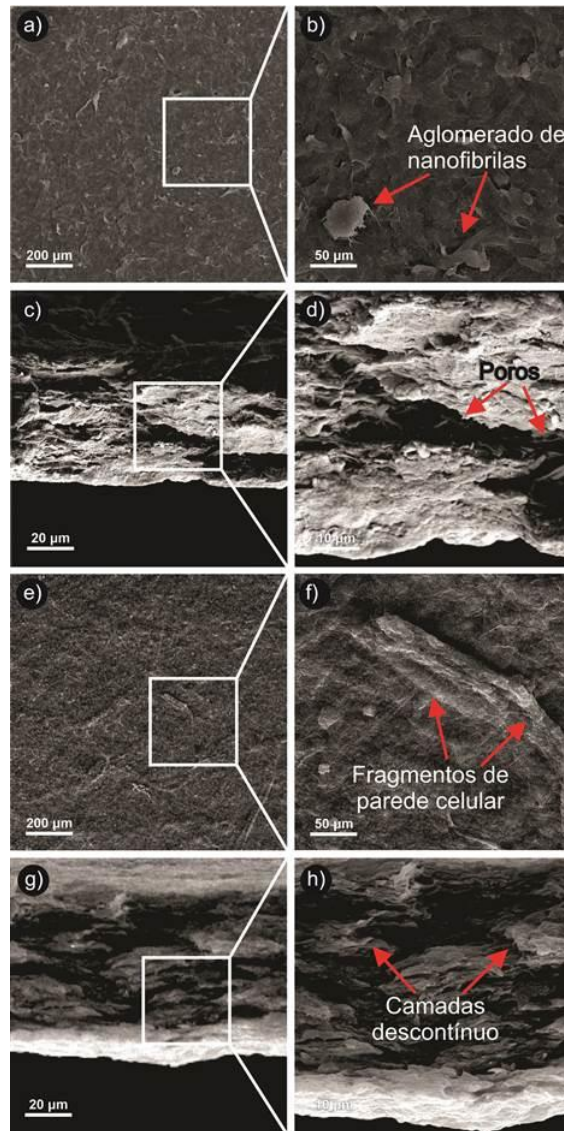


Fig. 8 Micrografias obtidas em MEV de filmes de MFC/NFC de *Hevea brasiliensis* e *Eucalyptus* sp.. (a e e) Superfície (ampliação 328x); (b e f) Superfície (ampliação 1,67kx); (c e g) Região transversal (ampliação 3,33 kx); (d e h) Região transversal (ampliação 8,34 kx).

A maior granulidade pode potencializar o aumento do espalhamento de líquidos e maior dispersão da luz na superfície dos filmes (Mascarenhas et al. 2022b). Quanto à descontinuidade de camadas, isto pode afetar negativamente a barreira ao vapor de água e outros gases (Cruz et al. 2022), porém no presente trabalho esta característica não foi observada de forma generalizada nos filmes.

Quanto às propriedades físicas dos filmes, foi observado maior espessura para os filmes de MFC/NFC de *Hevea brasiliensis* (35,0 μm), não diferindo estatisticamente em relação a gramatura (Tabela 3). Estes resultados foram ligeiramente inferiores aos encontrados em outros estudos para diferentes materiais lignocelulósicos (Potulski et al. 2016; Guimarães et al. 2021).

Tabela 3. Valores médios e desvio padrão de espessura, gramatura, densidade básica e porosidade dos filmes

Espécies	Espessura (μm)	Gramatura (g/m^2)	Densidade (g/cm^3)	Porosidade (%)
<i>Hevea brasiliensis</i>	$35,0 \pm 2,7$ b*	$28,8 \pm 4,0$ a	$0,82 \pm 0,08$ a	$46,5 \pm 5,5$ b
<i>Eucalyptus</i> sp.	$29,4 \pm 2,8$ a	$29,5 \pm 2,2$ a	$1,01 \pm 0,05$ b	$34,6 \pm 3,3$ a

*Desvio padrão. Médias seguidas de mesma letra na mesma coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

Os filmes com maior densidade foram apresentados para *Eucalyptus* sp. com $1,01 \text{ g}/\text{cm}^3$, enquanto a *Hevea brasiliensis* obteve $0,82 \text{ g}/\text{cm}^3$. Esses resultados indicam que o processo de fibrilação mecânica foi eficiente para redução das dimensões das fibras, resultando em filmes uniformes e mais compactos. Os valores médios de porosidade (46,5% e 34,6%, respectivamente) também explicam estes resultados. A grande quantidade de ligações de hidrogênio na rede de MFC/NFC proporciona a diminuição de espaços vazios e aumento da densidade. A espessura, gramatura, densidade e porosidade são parâmetros que estão relacionados às propriedades mecânicas, ópticas e de barreira à gases dos filmes.

Degradação em água

A degradação em água para *H. brasiliensis* foi de $9,6 \pm 1,2\%$ e $9,6 \pm 1,2\%$ para *Eucalyptus* sp. (Fig. 9), valores próximos ao relatado por Mascarenhas et al. (2022b), para filmes obtidos com 100% de MFC/NFC de polpa branqueada de *Pinus* sp., indicando que o material apresentou durabilidade em ambiente saturado de água. A degradação dos filmes foi baixa pelo fato da celulose ser um material insolúvel em água devido à sua cristalinidade (Belbekhouche et al. 2011). Além disso, as ligações de hidrogênio estabelecidas pelos grupos -OH na rede tridimensional de MFC/NFC ocorrem em maior quantidade dificultando a dissociação das partículas (Hassan et al. 2018; Nguyen e Lee 2021). A excelente resistência à água permite que o material seja potencialmente aplicado como materiais de embalagem de alto valor agregado.

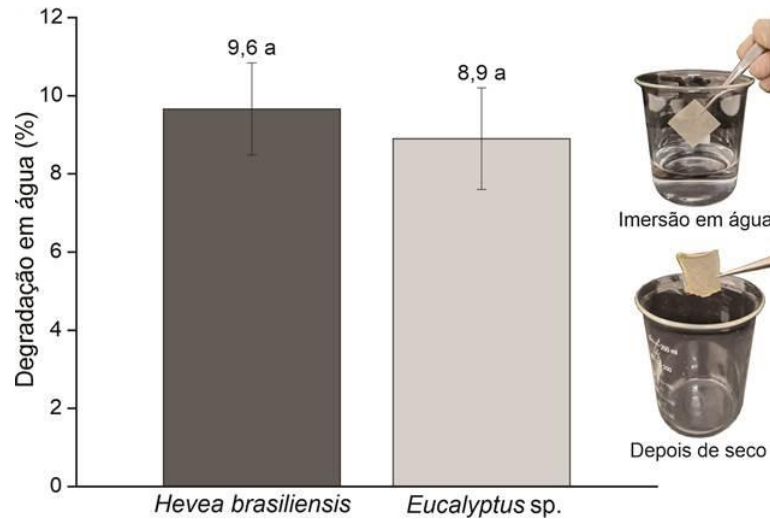


Fig. 9 Degradação em água dos filmes de MFC/NFC. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

De acordo com Lavers et al. (2019), aproximadamente 30% da produção mundial de plástico é de uso único, sem potencial viável para reciclagem ou reutilização. Dessa forma, os biopolímeros surgiram como alternativa de substituição aos derivados de petróleo, principalmente através de filmes celulósicos nanorreforçados, que possuem propriedades mecânicas e de barreira adequadas para aplicação em embalagens industriais. Além disso, a elevada degradação hídrica desses filmes facilita o processo de degradação natural, devido à exposição das cadeias de celulose à ação de processos enzimáticos e bioquímicos de agentes bióticos quando descartados no meio ambiente.

A utilização desses filmes para produção de embalagens secundárias ou terciárias também é uma opção viável para as indústrias de papel e embalagens, considerando aquelas com menor degradação hídrica, que normalmente ficam expostas a condições de alta umidade, seja no armazenamento ou no transporte. Ou seja, filmes com alta resistência à degradação pela água devem ser aplicados como revestimento, agregando melhorias às propriedades do papelão ou cartão (Mascarenhas et al. 2022a). Além disso, considerando o contexto das embalagens ativas, a utilização de filmes de nanocelulose com maior ou menor degradação em água pode modular a velocidade de solubilização dos compostos ativos encapsulados em sua estrutura tridimensional (antioxidantes, catalisadores, fungicidas, bactericidas) das embalagens primárias (Aydogdu et al. 2019, Shi et al. 2022).

Barreira ao vapor de água e gorduras

Os maiores valores médios de TPVA e PVA foram observados para *Hevea brasiliensis* (Tabela 4). Esses valores estão próximos aos valores relatados por outros autores para filmes obtidos a partir de diferentes matérias-primas (Hassan et al. 2018; Lopes et al. 2018; Dias et al. 2022; Rosenbloom e Zhao 2021). Filmes de MFC/NFC produzidos por *casting* tendem a apresentar valores de permeabilidade ligeiramente maiores, devido à maior heterogeneidade da espessura e entre a composição das camadas (Aydogdu et al. 2019).

Tabela 4. Valores médios e desvio padrão de barreira ao vapor de água e gordura

Films	TPVA (g/m ² day)	PVA (g.mm/kPa ⁻¹ day m ²)	Graxa (n° Kit óleo)
<i>H. brasiliensis</i>	1351.0 ± 90.1 b*	9.5 ± 0.5 b	12
<i>Eucalyptus</i> sp.	1234.6 ± 59.8 a	6.4 ± 0.2 a	12

*Desvio padrão. Médias seguidas de mesma letra na mesma coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p > 0,05).

Valores altos de permeabilidade a vapor de água nos filmes de *Hevea brasiliensis* também podem ser explicados pela existência de maiores proporções de poros nas microestruturas. Isso pode ser observado no alto valor de porosidade, mostrados na Tabela 3, pois com o aparecimento de regiões com espaços vazios, pode ter facilitado a passagem do vapor de água (Li et al. 2019). De acordo com Hassan et al. (2018), o aumento da penetração de vapor de água em filmes, deve-se à presença dos grupos carboxílicos mais hidrofílicos na superfície das MFC/NFC, além dos grupos hidroxilas.

A resistência da graxa foi medida de acordo com o teste do kit, com base em 12 soluções de graxa diferentes numeradas de 1 a 12. Os filmes de MFC/NFC de *Hevea brasiliensis* e *Eucalyptus* sp. apresentaram elevada resistência à penetração de gorduras (45% de tolueno e 55% de n-heptano), o mesmo resultado também foi encontrado em outros trabalhos com diferentes materiais lignocelulósicos (Tayeb et al. 2020; Dias et al. 2022; Scatolino et al. 2022), indicando que esses materiais têm potencial para ser utilizados como materiais de embalagens. De acordo com Lavoine et al. (2014), um material é considerado resistente a graxa quando atinge o número do kit 8 ou superior. Estes resultados ainda indicam que o processo de desconstrução da parede celular foi satisfatório, uma vez que quanto maior o grau de fibrilação maior será a redução dos poros na estrutura dos filmes de MFC/NFC, tornando-os mais eficazes no bloqueio de moléculas de água e gorduras (Wang et al. 2021; Dias et al. 2022).

Transmissão de luz e transparência dos filmes

Os filmes de MFC/NFC de *Hevea brasiliensis* apresentaram menor transparência (26.4%) em relação ao *Eucalyptus sp.* (52.4%) no comprimento de onda de 600 nm (Fig. 10). Essa transparência está ligada aos elementos de dispersão de luz, pois entre as MFC/NFC existem fragmentos de fibras que dispersam a luz. À medida que os tamanhos dos fragmentos diminuem, os filmes/suspensões tornam-se cada vez mais transparentes (Qing et al. 2015; Okahisa et al. 2018).

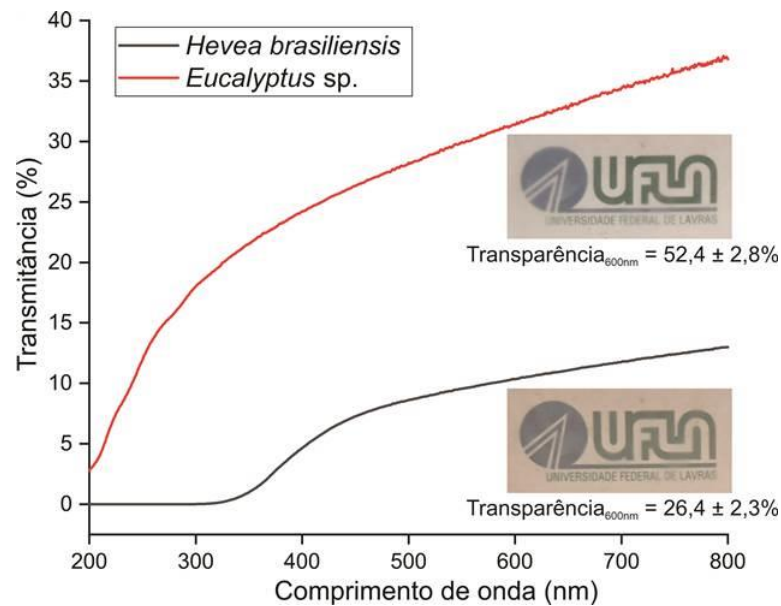


Fig. 10 Transmitância e transparência dos filmes de MFC/NFC

No estudo de Kumar et al. (2014), foi destacado que em filmes inteiramente formados com NFC foi observada maior transparência em relação aos filmes formados somente com MFC. Esses resultados podem ser explicados na fig. 4 e 5, pois foi observado maior número de NFC nas suspensões de *Eucalyptus sp.*. Os filmes de MFC/NFC de *Hevea brasiliensis* também apresentaram menor transmitância de luz na região do visível do que relatado por Kumar et al. (2014), Srivastava et al. (2021) e Guimarães et al. (2021), para diferentes materiais lignocelulósicos. Isso pode estar relacionado ao tipo da matéria-prima, método de produção ou técnica de preparação de filmes diferentes utilizadas nestes estudos. Os filmes com alta transparência podem tornar o material mais adequado para aplicações na indústria de embalagens ou como substrato para eletrônicos impressos (Banvillet et al. 2021; Dias et al. 2023).

Ângulo de contato, molhabilidade e energia de superfície

Os valores médios do ângulo de contato dos filmes não diferiram estatisticamente, apesar dos maiores valores de molhabilidade de 0,24 °/s para *Hevea brasiliensis* e 0,12°/s para *Eucalyptus sp.* (Fig. 11a). Ambos exibiram comportamento hidrofóbico, com valores médios de ângulo de contato acima de 90° (Sahraee et al. 2017; Abbasi et al. 2021).

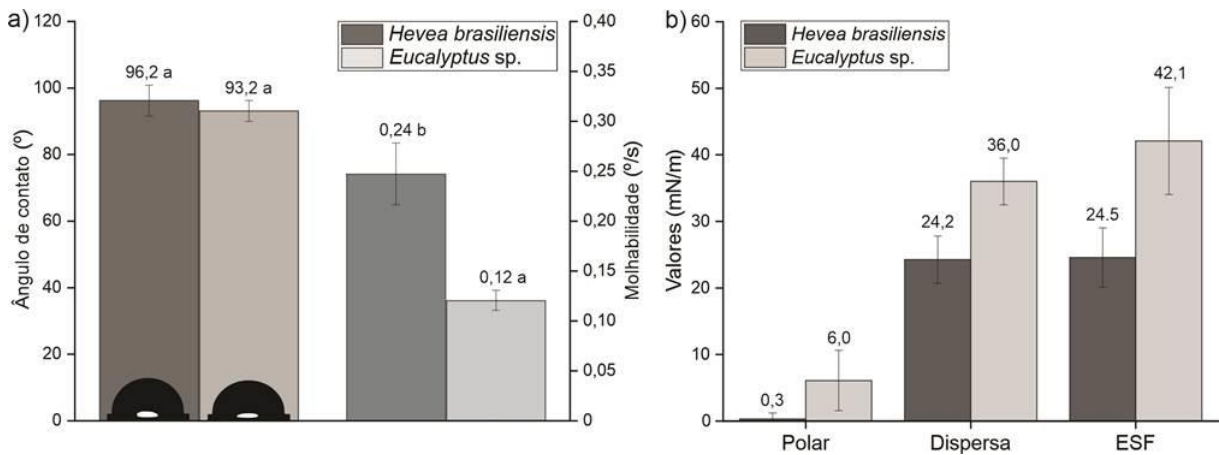


Fig. 11 (a) Ângulos de contato e Molhabilidade; (b) Energia de superfície dos filmes de MFC/NFC. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

Esses resultados podem ser explicados pela granulosidade da superfície dos filmes (Fig. 7). À medida que a granulosidade da superfície do filme diminui, ocorre o aumento do ângulo de contato e a molhabilidade (Dankovich e Gray 2011). Fato pode ser explicado pelo aumento da superfície de contato dos filmes com a água, proporcionando diferentes intensidades de forças de adesão que superam as forças de coesão entre as moléculas de água, favorecendo seu espalhamento (Grundke et al. 2015; Tang et al. 2016). Nos espectros observados no FTIR (ver Fig. 2), essa tendência também pode ser relacionada à baixa proporção de grupamentos OH livres, devido às fortes ligações de interação entre as MFC/NFC, o que limita sua interação com a água.

A aplicação desses materiais para embalagens exige, na maioria dos casos, um caráter mais hidrofóbico dos filmes MFC/NFC como demonstrado no presente estudo, para fins de conservação e proteção de alimentos. As embalagens produzidas com materiais de natureza hidrofílica ($<90^\circ$), podem acarretar algumas dificuldades no armazenamento de determinados tipos de produtos, principalmente alimentos e perecíveis (Oliveira et al. 2022). De acordo com Oun e Rhim (2015), a hidrofiliabilidade dos filmes de MFC/NFC pode ser resultado do grande

número de grupos hidroxilas presentes na camada superficial, razão pela qual apresenta alta disponibilidade de $-OH$.

A Fig. 11b mostra a energia livre de superfície total distinguindo as contribuições dispersivas e polares, que prevê quão bem um determinado solvente molha a superfície de uma matriz polimérica (Dias et al. 2022). O resultado apresentou maiores ângulos de contato com líquidos polares (água, glicerol e etilenoglicol) nos filmes de *Eucalyptus* sp. com valores dispersivos de $36,0 \pm 3,5$ mN/m e polares $6,0 \pm 4,5$ mN/m, levando a maiores valores de energia livre de superfície ($42,1 \pm 8,0$ mN/m).

Propriedades mecânicas e o índice de qualidade

Os resultados dos ensaios mecânicos mostraram que os filmes de MFC/NFC de *Eucalyptus* sp. apresentaram maior resistência à tração e Módulo de Young (Fig. 12a), demonstrando que as MFC/NFC das polpas possuem uma estrutura mais homogênea, com poucos espaços vazios; esta observação é corroborada pela sua maior densidade e menor porosidade, conforme a tabela 3.

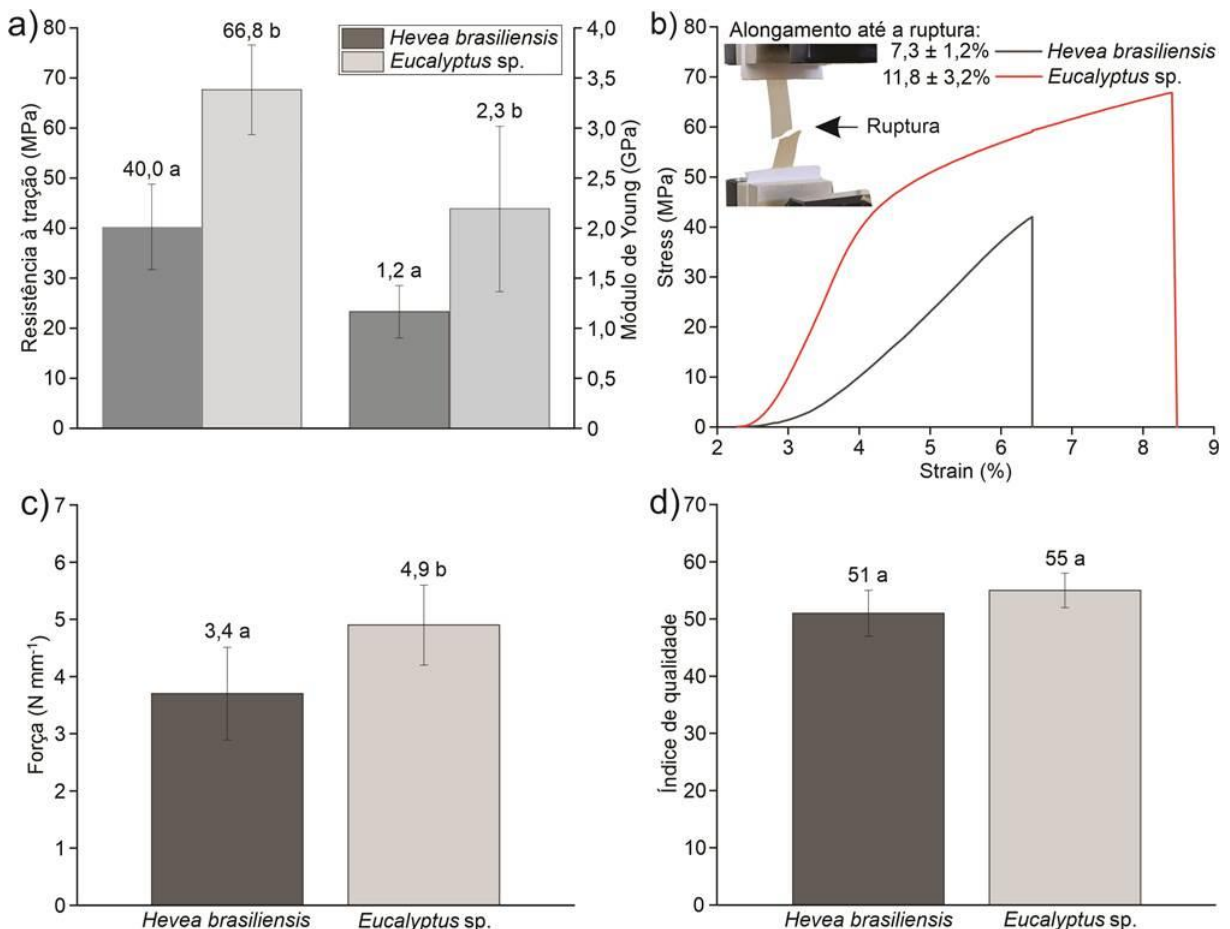


Fig. 12 Valores médios e desvio padrão de: (a) resistência à tração e módulo de Young; (b) alongamento na ruptura; (c) força de punção; e (d) Índice de qualidade. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

As curvas de tensão-deformação destacaram essa superioridade da resistência mecânica para os filmes de *Eucalyptus* sp. (Figura 12b). O alongamento na ruptura representa a flexibilidade dos filmes ou o ponto até o qual os filmes podem ser esticados. Quanto maior a inclinação da curva tensão-deformação, maior a elasticidade à tração dos filmes, resultando em uma textura mais rígida (Mirzaei-Mohkam et al. 2020).

Em relação à força de punctura o maior valor médio foi para *Eucalyptus* sp. ($4,9 \pm 0,7$ N mm⁻¹), enquanto a *Hevea brasiliensis* foi de $3,7 \pm 0,8$ N mm⁻¹ (Fig. 12c). Estes resultados são consistentes aos obtidos no ensaio resistência à tração e Módulo de Young, provavelmente devido à uma maior presença de aglomerados de MFC/NFC, que podem ter levado a uma concentração de tensão em pontos específicos dos filmes de *Hevea brasiliensis* e prejudicado a sua resistência mecânica (Santana et al. 2017).

As MFC/NFC produzidas neste estudo também foram caracterizadas quanto ao índice de qualidade a partir do tamanho médio de micropartículas, homogeneidade das partículas, turbidez, transmitância, módulo de Young e porosidade. Os valores de índice de qualidade para as MFC/NFC de *Hevea brasiliensis* foi de $51 \pm 4,7$ e $55 \pm 3,9$ para *Eucalyptus* sp. (Fig. 12d). Esses resultados podem ser explicados pelo elevado grau de fibrilação, pois a suspensão de MFC/NFC de *Eucalyptus* sp. apresentou maiores quantidades de partículas na classe de menores dimensões (Fig. 5a). No entanto, a agregação de MFC/NFC de *Hevea brasiliensis* foi comprovada pela alta turbidez (Fig. 5b) e porosidade (Tabela 3), facilitando a baixa resistência ao rasgo dos filmes que pode ter influenciado para o menor índice de qualidade. Mesmo assim, o QI obtido das MFC/NFC de *Hevea brasiliensis* mostrou-se potencial para uso na indústria de embalagens, reforço em materiais compósitos, ou mesmo, para aplicações de alto valor agregado.

Conclusão

A obtenção de MFC/NFC a partir de madeira de *Hevea brasiliensis* é viável do ponto de vista tecnológico, e o tratamento alcalino com NaOH seguido de cinco passagens no desfibrilador foram eficazes para desconstrução da parede celular e obtenção de material com consumo energético reduzidos e alto rendimento, com índice de qualidade de $51 \pm 4,7$. Os filmes produzidos neste estudo apresentaram potencial para uso na indústria de embalagens ou

para aplicações de alto valor agregado, em relação as suas características físicas, ópticas e de barreira. Conclui-se que os resultados obtidos com o pré-tratamento alcalino para a madeira de *Hevea brasiliensis* são promissores e competitivos com estudos focados em polpas Kraft de *Eucalyptus* para a mesma finalidade, evidenciando o potencial dessa madeira para a produção de MFC/NFC mesmo em processo químico-mecânico. Novos estudos são sugeridos a fim de reduzir ainda mais o consumo energético e melhorar as propriedades mecânicas dos filmes.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira (PPGCTM) e Engenharia de Biomateriais (PPGBIOMAT), ambos da Universidade Federal de Lavras (UFLA), e a Rede de Nanotecnologia de Pesquisa Agropecuária - Rede AgroNano/Embrapa Instrumentação pelo fornecimento de material de estudo e infraestrutura. Agradecemos também ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq: 141301/2021-0), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro e bolsa de pesquisa.

Referências

- Abbasi H, Fahim H, Mahboubi M (2021) Fabrication and characterization of composite film based on gelatina and electrospun cellulose acetate fibers incorporating essential oil. *Journal of Food Measurement and Characterization* 15:2108-2118. <https://doi.org/10.1007/s11694-020-00799-1>
- Aguado R, Lourenço AF, Ferreira PJ, Tijero, A (2019) The relevance of the pretreatment on the chemical modification of cellulosic fibers. *Cellulose* 26:5925–5936. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02517-7>
- Alila S, Besbes I, Vilar MR, Mutjé P, Boufi S (2013) Non-woody plants as raw materials for production of micribrillated cellulose (MFC): a comparative study. *Industrial Crops and Products*, 41:250-259. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.028>
- American Society for Testing and Materials - ASTM (2014) Standard Test Method for Determination of Oxygen Gas Transmission Rate, Permeability and Permeance at Controlled Relative Humidity Through Barrier Materials Using a Coulometric Detector; ASTM F1927, West Conshohocken.
- American Society for Testing and Materials – ASTM (2015) Standard Test Method for Transparency of Plastic Sheeting. ASTM D1746-15. West Conshohocken.
- American Society for Testing and Materials – ASTM (2016) Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. ASTM E96. West Conshohocken.

American Society for Testing and Materials – ASTM (2018) Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting.

Amini E, Hafez I, Tajvidi M, Bousfield DW. (2020) Cellulose and lignocellulose nanofibril suspensions and films: a comparison, *Carbohydrate Polymers* 250:117011, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117011>

Aydogdu A, Yildiz E, Ayhan Z, Aydogdu Y, Sumnu G, Sahin S (2019) Nanostructured poly (lactic acid)/soy protein/HPMC films by electrospinning for potential applications in food industry. *European Polymer Journal* 112:477-486. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.006>

Banvillet G, Depres G, Belgacem N, Bras J (2021) Alkaline treatment combined with enzymatic hydrolysis for efficient cellulose nanofibrils production. *Carbohydrate Polymers* 255: 117383. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117383>

Bardet R, Reverdy C, Belgacem N, Leirset I, Syverud K, Bardet M, Bras J (2015) Substitution of nanoclay in high gas barrier films of cellulose nanofibrils with cellulose nanocrystals and thermal treatment. *Cellulose* 22:1227–1241, <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0547-9>

Belbekhouche S, Bras J, Siqueira G, Chappey C, Lebrun L, Khelifi B, Marais S, Dufresne A (2011) Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films. *Carbohydrate Polymers* 83:1740-1748. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.10.036>

Bhattacharjee S (2016) Review article DLS and Zeta potential – what they are and what they are not? *J. Control. Release* 235:337–351, <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>.

Browning BL (1963) *The chemistry of wood*. Warrenvile: Interscience, 689 p.

Bruel C, Tavares JR, Carreau PJ, Heuzey MC (2019) The structural amphiphilicity of cellulose nanocrystals characterized from their cohesion parameters. *Carbohydrate Polymers* 205: 184-191. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.026>

Chaker A, Sabrina A, Mutjé P, Vilar MR, Boufi S (2013) Key role of the hemicellulose content and the cell morphology on the nanofibrillation effectiveness of cellulose pulps. *Cellulose* 20:2863–2875. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0036-y>

Chen L, Dou J, Ma Q, Li N, Wu R, Bian H, Yelle DJ, Vuorinen T, Fu S, Pan X, Zhu J (2017) Rapid and near-complete dissolution of wood lignin at $\leq 80^{\circ}\text{C}$ by a recyclable acid hydrotrope. *Science advances* 3:e1701735. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1701735>

Chotikhun A, Kittijaruwattana J, Arsyad WOM, Salca EA, Hadi YS, Hiziroglu S (2022) Some Properties of Wood Plastic Composites Made from Rubberwood, Recycled Plastic and Silica. *Forests* 13:427. <https://doi.org/10.3390/f13030427>

Claro P, Campos A, Corrêa A, Rodrigues V, Luchesi B, Silva L, Tonoli G, Mattoso L, Marconcini, J (2019). Curaua and eucalyptus nanofiber films by continuous casting: mixture of cellulose nanocrystals and nanofibrils. *Cellulose* 26:2453-2470. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02280-9>

Corrêa AC, de Morais Teixeira E, Pessan LA, Mattoso LHC (2010) Cellulose nanofibers from curaua fibers. *Cellulose* 17:1183–1192. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9453-3>

Cruz TM, Mascarenhas ARP, Scatolino MV, Faria DL, Matos LC, Duarte PJ, Moreira Neto J, Mendes LM, Tonoli GHD (2022) Hybrid films from plant and bacterial nanocellulose: mechanical and barrier properties. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 37: 159-174. <http://dx.doi.org/10.1515/npprj-2021-0036>

Dankovich TA, Gray DG (2011) Contact Angle Measurements on Smooth Nanocrystalline Cellulose (I) Thin Films. *Journal of Adhesion Science and Technology* 25:699-708. <https://doi.org/10.1163/016942410X525885>

Desmaisons J, Boutonnet E, Rueff M, Dufresne A, Bras J (2017) A new quality index for benchmarking of different cellulose nanofibrils. *Carbohydrate Polymers* 174:318-329. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.032>

Dias MC, Belgacem MN, Resende JV, Martins MA, Damásio RAP, Tonoli GHD, Ferreira SR (2022) Eco-friendly laccase and cellulase enzymes pretreatment for optimized production of high content lignin-cellulose nanofibrils. *International Journal of Biological Macromolecules* 209:413-425. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.04.005>

Dias MC, Mendonça MC, Damásio RA, Zidanes UL, Mori FA, Ferreira SR, Tonoli, GH (2019). Influence of hemicellulose content of Eucalyptus and Pinus fibers on the grinding process for obtaining cellulose micro/nanofibrils. *Holzforschung* 73:1035-1046. <https://doi.org/10.1515/hf-2018-0230>

Dias MC, Zidanes UL, Mascarenhas ARP, Setter C, Scatolino MV, Martins MA, Mori FA, Belgacem MN, Tonoli GHD, Ferreira SR (2023) Mandacaru cactus as a source of nanofibrillated cellulose for nanopaper production. *International Journal of Biological Macromolecules*, 123850. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123850>

Ditzel FI, Prestes E., Carvalho BM, Demiate, IM, Pinheiro, LA (2017) Nanocrystalline cellulose extracted from pine wood and corncob. *Carbohydrate Polymers* 157, 1577-1585. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.036>

Faria DL, Eugênio TMC, Lopes DE, Protásio TP, Mendes LM, Guimarães Junior J (2021) Particleboards produced with different proportions of *Hevea brasiliensis*: Residual wood valorization in higher value added products. *Ciência e Agrotecnologia* 45: e021420. <http://dx.doi.org/10.1590/1413-7054202145021420>

Ferreira DF (2019) SISVAR: A computer analysis system to fixed effects split plot type designs. *Brazilian Journal of Biometrics* 37:529–535. <https://doi.org/10.28951/rbb.v37i4.45>

Fonseca AS, Panthapulakkal S, Konar SK, Sain M, Bufalino L, Raabe J, Miranda IPA Tonoli GHD (2019) Improving cellulose nanofibrillation of non-wood fiber using alkaline and bleaching pre-treatments. *Industrial Crops and Products* 131:203-212. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.01.046>

Foster EJ, Moon RJ, Agarwal UP, et al (2018) Current characterization methods for cellulose nanomaterials. *Chemical Society Reviews* 47:2609-2679. <https://doi.org/10.1039/C6CS00895J>

Fox J, Castella JC (2013) Expansion of rubber (*Hevea brasiliensis*) in Mainland Southeast Asia: what are the prospects for smallholders? *The Journal of Peasant Studies* 40: 155-170. <https://doi.org/10.1080/03066150.2012.750605>

French AD. (2014) Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose* 21:885-896. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0030-4>

Gomes KMA, Soares AAV, Andrade DFCD, Gama JRV, Protásio TDP (2019) Abandoned plantations of *Hevea guianensis* Aubl. in natural forest in the Brazilian Amazon: Methods for revitalization. *Revista Agroecossistemas* 11:102-128. <http://dx.doi.org/10.18542/ragros.v11i2.8662>

Grundke K, Pöschel K, Synytska A, Frenzel R, Dreschsler A, Nitschke M, Cordeiro AL, Uhlmann P, Welzel PB (2015) Experimental studies of contact angle hysteresis phenomena on polymer surfaces — Toward the understanding and control of wettability for different applications. *Advances in Colloid and Interface Science* 222:350-376. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.10.012>

Guimarães IC, Reis KC, Menezes EGT, Rodrigues AC, Silva TF, Oliveira IRN, Vilas Boas EVB (2015) Cellulose microfibrillated suspension of carrots obtained by mechanical defibrillation and their application in edible starch films. *Industrial Crops and Products* 70:285–294. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.014>

Guimarães M, Botaro VR, Novack KM, Flauzino Neto WP, Mendes LM, Tonoli GH (2015) Preparation of cellulose nanofibrils from bamboo pulp by mechanical defibrillation for their applications in biodegradable composites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 15:6751-6768. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10854>

Guimarães MRG, Scatolino MV, Martins MA Ferreira SR, Mendes LM, Lima JT, Guimarães Junior M, Tonoli GHD (2021) Bio-based films/nanopapers from lignocellulosic wastes for production of added-value micro-/nanomaterials. *Environmental Science and Pollution Research* 29:8665-8683. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16203-4>

Hassan EA, Fadel SM, Hassan ML (2018) Influence of TEMPO-oxidized NFC on the mechanical, barrier properties and nisin release of hydroxypropyl methylcellulose bioactive films. *International journal of biological macromolecules* 113:616-622. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.140>

Hassan ML, Mathew AP, Hassan EA, El-Wakil NA, Oksman K (2012) Nanofibers from bagasse and rice straw: process optimization and properties. *Wood science and technology* 46:193-205. <https://doi.org/10.1007/s00226-010-0373-z>

Herrera M, Thitiwutthisakul K, Yang X, Rujitanaroj PO, Rojas R, Berglund L (2018) Preparation and evaluation of high-lignin content cellulose nanofibrils from eucalyptus pulp. *Cellulose* 25:3121–3133. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1764-9>

Hubbell CA, Ragauskas AJ (2010). Effect of acid-chlorite delignification on cellulose degree of polymerization. *Bioresource technology* 101:7410-7415. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.029>

Iwakiri S, Trianoski R, Raia RZ et al (2018) Production of particleboard of *Hevea brasiliensis* (Clone RRIM 600) in mixture with three species of *Eucalyptus* used by Sao Paulo's industries. *Scientia Forestalis*, 46:31-39.

Iwamoto S, Nakagaito A, Yano H (2007) Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Applied Physics A* 89:461–466. <https://doi.org/10.1007/s00339-007-4175-6>

Kennedy F, Phillips GO, Willians PA (1987) *Wood and cellulose, industrial utilization, biotechnology, structure and properties*. Ellis Horwood, Chichester.

Kim UJ, Eom SH, Wada M (2010). Thermal decomposition of native cellulose: influence on crystallite size. *Polymer Degradation and Stability* 95:778-781. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.009>

Kumar AK, Sharma S (2017) Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review. *Bioresources and bioprocessing* 4:1-19. <https://doi.org/10.1186/s40643-017-0137-9>

Kumar V, Bollström R, Yang A, Chen Q, Chen G, Salminen P, Bousfield D, Toivakka M (2014) Comparison of nano- and microfibrillated cellulose films. *Cellulose* 21:3443-3456. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0357-5>

Lago RC, Oliveira ALM, Dias MC, Carvalho EEN, Tonoli GHD, Boas EVDBV (2020) Obtaining cellulosic nanofibrils from oat straw for biocomposite reinforcement: mechanical and barrier properties. *Industrial Crops and Products* 148:112264. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112264>

Lago RC do, Oliveira ALM, Santos A de A dos, et al (2021) Addition of wheat straw nanofibrils to improve the mechanical and barrier properties of cassava starch – based bionanocomposites. *Ind Crops Prod* 170:113816. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113816>

Lavers JL, Dicks L, Dicks MR, Finger A. (2019) Significant plastic accumulation on the Cocos (Keeling) Islands, Australia. *Sci. Rep.* 9:7102. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43375-4>.

Lavoine N, Desloges I, Khelifi B, Bras J (2014) Impact of different coating processes of microfibrillated cellulose on the mechanical and barrier properties of paper. *Journal of Materials Science* 49:2879-2893. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7995-0>

Leiviskä T, Rämö J, Nurmesniemi H, Pöykiö R, Kuokkanene T (2009) Size fractionation of wood extractives, lignin and trace elements in pulp and paper mill wastewater before and after biological treatment. *Water Res* 43:3199–3206. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.04.051>

Liu DY, Sui GX, Bhattacharyya D (2014) Synthesis and characterisation of nanocellulose-based polyaniline conducting films. *Composites Science and Technology* 99:31-36. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.05.001>

Li M, Yi L, Bin L, Zhang Q, Song J, Jiang H, Chen C, Wang S, Min D (2020) Comparison of nonproductive adsorption of cellulose onto lignin isolated from pretreated lignocellulose. *Cellulose* 27:7911-7927. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03357-6>

Li W, Wang S, Wang W, Qin C, Wu M (2019) Facile preparation of reactive hydrophobic cellulose nanofibril film for reducing water vapor permeability (WVP) in packaging applications. *Cellulose* 26:3271–3284. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02270-x>

Lopes TA, Bufalino L, Claro PIC, Martins MA, Tonoli GHD, Mendes LM (2018) The effect of surface modifications with corona discharge in *Pinus* and *Eucalyptus* nanofibril films. *Cellulose* 25:50-17. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1948-3>

Martins CCN, Dias MC, Mendonça MC, Durães AFS, Silva LE, Felix JR, Damásio RAP, Tonoli GHD (2021) Optimizing cellulose microfibrillation with NaOH pretreatments for unbleached *Eucalyptus* pulp. *Cellulose* 28:11519-11531. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04221-x>

Mascarenhas ARP, Scatolino MV, Dias MC, Martins MA, Melo RR, Mendonça MC, Tonoli GHD (2022a) Association of cellulose micro/nanofibrils and silicates for cardboard coating: Technological aspects for packaging. *Ind. Crops Prod.* 188:115667. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115667>

Mascarenhas ARP, Scatolino MV, Santos ADA, Norcino LB, Duarte PJ, Melo RR, Dias MC, Faria CET, Mendonça MC Tonoli GHD (2022b) Hydroxypropyl methylcellulose films reinforced with cellulose micro/nanofibrils: study of physical, optical, surface, barrier and mechanical properties. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* <https://doi.org/10.1515/npprj-2022-0006>

Mirzaei-Mohkam A, Garavand F, Dehnad D, Keramat J, Nasirpour A (2020) Physical, mechanical, thermal and structural characteristics of nanoencapsulated vitamin E loaded carboxymethyl cellulose films. *Progress in Organic Coatings* 138:105383. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105383>

Mondal S (2017) Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials. *Carbohydrate polymers* 163:301-316. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.12.050>

Nguyen SV, Lee BK (2021) Microfibrillated cellulose film with enhanced mechanical and water-resistant properties by glycerol and hot-pressing treatment. *Cellulose* 28: 5693-5705. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03894-8>

Okahisa Y, Furukawa Y, Ishimoto K, Narita C, Intharapichai K, Ohara H (2018) Comparison of cellulose nanofiber properties produced from different parts of the oil palm tree. *Carbohydrate Polymers* 198:313–319. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.089>

Oliveira MLC, Mirmehdi S, Scatolino MV, Júnior MG, Sanadi AR, Damasio RAP, Tonoli GHD (2022) Effect of overlapping cellulose nanofibrils and nanoclay layers on mechanical and barrier properties of spray-coated papers. *Cellulose* 29:1097–1113. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04350-3>

Onkarappa HS, Prakash GK, Pujar GH, Kumar CR, Latha MS, Betageri VS (2020) *Hevea brasiliensis* mediated synthesis of nanocellulose: Effect of preparation methods on morphology and properties. *International Journal of Biological Macromolecules* 160:1021-1028. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.188>

Oun AA, Rhim JW (2015) Effect of post-treatments and concentration of cotton linter cellulose nanocrystals on the properties of agar-based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers* 134:20–29. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2015.07.053>

Petroudy SRD, Chabot B, Loranger E, Naebe M, Shojaeirani J, Gharekhani S, Ahvazi B, Hu J, Thomas S (2021) Recent Advances in Cellulose Nanofibers Preparation through Energy-Efficient Approaches: A Review. *Energies* 14:1–31. <https://doi.org/10.3390/en14206792>

Potulski DC, Viana LC, Muniz GIB, Andrade AS, Klock U (2016) Characterization of fibrillated cellulose nanofilms obtained at different consistencies. *Scientia Forestalis*, 44:361–372.

Qing Y, Sabo R, Wu Y, Zhu JY, Cai Z (2015) Self-assembled optically transparent cellulose nanofibril films: effect of nanofibril morphology and drying procedure. *Cellulose* 22:1091–1102. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0563-9>

Rajala S, Siponkoski T, Sarlin E, Mettänen M, Vuoriluoto M, Pammo A, Juuti J, Rojas OJ, Franssila S, Tuukkanen S (2016) Cellulose nanofibril film as a piezoelectric sensor material *ACS applied materials & interfaces* 8:15607–15614. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03597>

Rol F, Belgacem, MN, Gandini A, Bras J (2019) Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils. *Progress in Polymer Science* 88: 241–264. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.09.002>

Rosenbloom RA, Zhao Y (2021) Hydroxypropyl methylcellulose or soy protein isolate-based edible, water-soluble, and antioxidant films for safflower oil packaging. *Journal of Food Science* 86:129–139. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.15543>

Rueden CT, schindelin J, hiner MC, dezonia BE, walter AE, arena ET, eliceiri KW (2017) ImageJ2: ImageJ for the next generation of scientific image data. *BMC Bioinformatics* 18:1–26. <https://doi.org/10.1186/s12859-017-1934-z>

Sahraee S, Milani JM, Ghanbarzade B, Hamishekar H (2017) Effect of corn oil on physical, thermal, and antifungal properties of gelatin-based nanocomposite films containing nano chitin. *LWT - Food Science and Technology* 76:33–39. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.10.028>

Salem KS, Starkey RH, Pal L, Lucia L, Jameel H (2019) The topochemistry of cellulose nanofibrils as a function of mechanical generation energy. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8:1471–1478. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05806>

Santana JS, Rosário JM, Pola CC, Otoni CG, Soares, NFF, Camilloto GP, Cruz RS (2017) Cassava starch-based nanocomposites reinforced with cellulose nanofibers extracted from sisal. *Journal of applied polymer science* 134:44637. <https://doi.org/10.1002/app.44637>

Scatolino MV, Bufalino L, Dias MC, Mendes LM, Silva MS, Tonoli GHD (2022) Copaiba oil and vegetal tannin as functionalizing agents for açai nanofibril films: valorization of forest wastes from Amazonia. *Environmental Science and Pollution Research* 1–16. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20520-7>

Scatolino MV, Bufalino L, Mendes LM, Guimarães Júnior M, Tonoli GHD (2017) Impact of nanofibrillation degree of eucalyptus and Amazonian hardwood sawdust on physical properties of cellulose nanofibril films. *Wood Science and Technology* 51:1095-1115. <https://doi.org/10.1007/s00226-017-0927-4>

Scatolino MV, Fonseca CS, Gomes MS, Rompa VD, Martins MA, Tonoli GHD, Mendes LM (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. *European Journal of Wood and Wood Products* 76: 1581-1594. <https://doi.org/10.1007/s00107-018-1343-7>

Silva LE, Santos AA, Torres L, McCaffrey Z, Klamczynski A, Glenn G, Sena Neto AR, Wood D, Williams T, Orts W, Damásio RAP, Tonoli GHD (2021) Redispersion and structural change evaluation of dried microfibrillated cellulose. *Carbohydrate Polymers* 252:117165. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117165>

Siqueira G, Bras J, Dufresne A (2010) *Luffa cylindrica* as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose and cellulose nanocrystals. *Bioresources* 5:727–740.

Shi Y, Cao X, Zhu Z, Ren J, Wang H, Kong B (2022) Fabrication of cellulose acetate/gelatin-eugenol core-shell structured nanofiber films for active packaging materials. *Colloids Surf. B: Biointerfaces* 218:112743. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2022.112743>

Srivastava KR, Dixit S, Pal DB, Mishra PK, Srivastava P, Srivastava N, Hashem A, Alqarawi AA, Abd_Allah EF (2021) Effect of nanocellulose on mechanical and barrier properties of PVA–banana pseudostem fiber composite films. *Environmental Technology & Innovation* 21:101312. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101312>

Tang Z, Li H, Hess DW, Breedveld V (2016) Effect of chain length on the wetting properties of alkyltrichlorosilane coated cellulose-based paper. *Cellulose* 23:1401-1413. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0877-2>

Tayeb AH, Tajvidi M, Bousfield D (2020) Paper-based oil barrier packaging using lignin-containing cellulose nanofibrils. *Molecules* 25:1344. <https://doi.org/10.3390/molecules25061344>

Technical Association of the Pulp and Paper Industry – TAPPI (2007). solvent extractives of wood and pulp. T 204 om-97. Press, Norcross.

Technical Association of the Pulp and Paper Industry – TAPPI (2002a). acid-insoluble lignin in wood pulp. T 222 om-02. Press, Norcross.

Technical Association of the Pulp and Paper Industry – TAPPI (2002b). Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 °C. T 211 om-02.

Technical Association of the Pulp and Paper Industry – TAPPI (2013) Grammage of paper and paperboard (weight per unit area) (Revision of T 410 om-08).

Technical Association of the Pulp and Paper Industry – TAPPI (2014) Surface wettability of paper (angle of contact method). T 458 cm-14. TAPPI Press, Norcross.

Technical Association of the Pulp and Paper Industry – TAPPI (2015) Thickness (Caliper) Of Paper, Paperboard And Combined Board, T 411 om-15. Phys. Prop. Comm. Process Prod. Qual. Div., 3–6

Technical Association of the Pulp and Paper Industry – TAPPI (2012) Grease resistance test for paper and paperboard. T 559 cm-12. Press, Norcross.

Tonoli GHD, Rodrigues Filho UP, Savastano Júnior H, Bras J, Belgacem MN, Lahr FAR, (2009) Cellulose modified fibres in cement based composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 40: 2046-2053. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.09.016>

Tonoli GHD, Holtman KM, Glenn G, Fonseca AS, Wood D, Williams T, Sa VA, Torres L, Klamczynski A, Orts WJ (2016) Properties of cellulose micro/nanofibers obtained from eucalyptus pulp fiber treated with anaerobic digestate and high shear mixing. *Cellulose* 23:1239–1256. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0890-5>

Tonoli GHD, Holtman K, Silva LE, Wood D, Torres L, Williams T, Oliveira JE, Fonseca AS, Klamczynski A, Glenn G, ORTS W (2021) Changes on structural characteristics of cellulose pulp fiber incubated for different times in anaerobic digestate. *Cerne* 27:e102647. <https://doi.org/10.1590/01047760202127012647>

Vanholme R, Demedts B, Morreel K, Ralph J, Boerjan, W (2010) Lignin biosynthesis and structure. *Plant physiology* 153:895-905. <https://doi.org/10.1104/pp.110.155119>

Wang W, Gu F, Deng Z, Zhu Y, Zhu J, Guo T, Song J, Xiao H (2021) Multilayer surface construction for enhancing barrier properties of cellulose-based packaging. *Carbohydrate Polymers* 255:117431. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117431>

Xu K, Shi Z, Lyu J, Zhang Q, Zhong T, Du G, Wang S (2020) Effects of hydrothermal pretreatment on nano-mechanical property of switchgrass cell wall and on energy consumption of isolated lignin-coated cellulose nanofibrils by mechanical grinding. *Industrial Crops and Products* 149:112317. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112317>

Yue Y, Han J, Han G, Aita GM, Wu Q (2015) Cellulose fibers isolated from energycane bagasse using alkaline and sodium chlorite treatments: Structural, chemical and thermal properties. *Industrial Crops and Products* 76:355-363. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.07.006>

**ARTIGO 2 – IMPACTO DA MINERALIZAÇÃO EM FIBRAS DE *HEVEA*
BRASILIENSIS NA PRODUÇÃO DE FIBROCIMENTOS EXTRUDADOS COM
MICRO/NANOFIBRILAS DE CELULOSE (MFC/NFC) E RESÍDUOS DE
QUARTZITO**

Artigo submetido à revista *Journal of Building Engineering*

Impacto da mineralização em fibras de *Hevea brasiliensis* na produção de fibrocimentos extrudados com micro/nanofibrilas de celulose (MFC/NFC) e resíduos de quartzito

Resumo

Novos processos e aplicações para os resíduos gerados nas atividades florestais e minerais favorecem a economia circular e diminuem as pressões sobre as matérias-primas convencionais, fomentando assim a sustentabilidade das atividades. O objetivo dessa pesquisa foi aplicar pó de quartzito em substituição ao calcário e fibras e micro/nanofibrilas de celulose (MFC/NFC) de *Hevea brasiliensis* como reforço em fibrocimentos extrudados. A fim de melhorar a compatibilidade fibra/matriz, também foram avaliados alguns tratamentos das fibras com NaOH e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Os fibrocimentos foram produzidos com cimento Portland CPV-ARI, pó de quartzito e 5% de reforço fibroso a partir do processo de extrusão. As propriedades físicas (densidade aparente, absorção de água e porosidade), mecânicas (módulo de ruptura, módulo de elasticidade, limite de proporcionalidade e tenacidade) condutividade térmicas e microestrutural dos fibrocimentos foram avaliadas após 28 dias de cura. Os tratamentos com 5% de fibras (ST_0 e SM_0) exibiram melhores desempenhos mecânicos. Os resultados mostraram que é possível melhorar a microestrutura e o desempenho físico-mecânico dos compósitos utilizando pequenas quantidades de MFC/NFC (0,5%). O quartzito afetou de forma positiva nas propriedades, além de proporcionar conforto térmico ($\sim 0,11 \text{ W/mK}$). Portanto, os materiais mostraram promissores para produção de compósitos fibrocimento extrudados.

Palavras-chave: Pó de quartzito, sulfato de alumínio, resíduos lignocelulósicos, processo de extrusão.

Introdução

As indústrias ao longo do tempo vêm gerando quantidade significativa de subprodutos/resíduos, o que tem causado sérios danos ao meio ambiente, havendo uma necessidade global de gerenciamento e reaproveitamento desses materiais. No Brasil, o setor de rochas ornamentais tem produzido cerca de 9 milhões de toneladas por ano, em que aproximadamente 30% desse volume total são resíduos (Fernandes et al. 2003; Vazzoler et al. 2018). Esse descarte motiva pesquisadores a estudar as possíveis aplicações desses resíduos em diversos tipos de produtos, como concreto, argamassa, telhas cerâmicas e compósitos fibrocimento (Gesoglu et al. 2012; Galetakis and Soutana 2016; Pereira et al. 2020).

Os resíduos de quartzito, compostos quase que inteiramente por grãos de quartzo, tem inúmeros minerais de interesse econômico. Sua composição química contém conteúdo apreciáveis de óxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de cálcio (CaO) e óxidos alcalinos (K_2O e Na_2O), que estão presentes em matérias-primas que fazem parte da composição de algumas massas cerâmicas, o que os tornam atrativos para uso como matéria-prima alternativa na fabricação de novos produtos, enfatizando também os aspectos relacionados à questão sustentável (Carreiro et al. 2016; Reis et al. 2020; Pereira et al. 2020).

Materiais de origem cimentícia apresentam baixa tenacidade, o que resulta em fratura e/ou fissuras quando expostos à carga elevada (Wei and Meyer 2015). Alternativas avaliadas para reduzir esses problemas é a utilização de fibras e MFC/NFC como reforço, que já vem apresentando resultados interessantes para minimizar esses impactos, fornecendo melhoria nas propriedades físico-mecânicas dos compósitos (Fonseca et al. 2021; Raabe et al. 2022). A produção das MFC/NFC pode ser facilitada por pré-tratamentos, que aumentam o rendimento e reduz o consumo de energia durante a fibrilação. O pré-tratamento alcalino com NaOH tem sido relatado na literatura para a remoção parcial ou total de componentes não celulósicos, como extrativos, lignina e hemiceluloses (Guimarães et al. 2021; Scatolino et al. 2022).

Além disso, diversos tratamentos químicos também são aplicados em fibras de madeira, como exemplo o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) (Balciunas et al. 2018) e ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) (Kastiukas et al. 2015), também chamados de agentes de mineralização e retardantes, que melhoram compatibilidade de materiais lignocelulósicos com a matriz cimentícia. A resistência à compressão e outras propriedades dos compósitos com fibras de madeira tratada mostram resultados superiores às das fibras não tratadas em diversos estudos (Kastiukas et al. 2015; Liu et al. 2016; Pantawee et al. 2017).

Diante da grande quantidade de fibras vegetais disponíveis, pode-se considerar que muitas espécies ainda precisam ter seus potenciais avaliados para utilização como reforço em compósitos cimentícios. A *Hevea brasiliensis* L. popularmente conhecida como seringueira, é uma espécie arbórea com ocorrência natural na Amazônia brasileira (Gomes et al. 2019). Esta espécie foi incluída em plantios florestais em diferentes países devido à sua importância econômica na produção de borracha látex (Fox and Castella 2013; Iwakiri et al. 2018). No entanto, a presença do látex limita o uso da madeira, fazendo com que não seja tradicionalmente utilizada nas indústrias, sendo direcionadas principalmente para atividades voltadas para a produção de energia. Esta matéria-prima pode ser utilizada para aplicações em estruturas primárias, secundárias, construção leve e indústria de móveis, além de ser uma opção no mercado brasileiro para diminuir a demanda de madeira por espécies florestais nativas.

Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da incorporação de pó de quartzito em compósitos cimentícios, com reforço de fibras ao efeito da mineralização e MFC/NFC produzidos a partir da madeira de *Hevea brasiliensis*.

Material e Métodos

Material

As árvores de *Hevea brasiliensis* L. foram coletadas de plantios experimentais da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, Minas Gerais, Brasil. Após o corte, as árvores foram seccionadas em toretes, posteriormente, esses foram laminados em torno laminador (Thoms e Benato - modelo Tb6 H9, Brasil), na sequência, as lâminas foram processadas para produção de partículas com auxílio de um moinho martelo (Lucato modelo ML-40 - São Paulo, Brasil). Para uniformização da granulometria, as partículas passaram por um conjunto de peneiras de 2,00 mm e 0,595 mm, sendo coletado o material que passou pela primeira peneira e ficou retido na segunda peneira.

O pó de quartzito branco (Pedra “São Thomé”) foi obtido de uma mineradora locada no município de Luminárias, Minas Gerais, Brasil. O cimento Portland utilizado foi o CPV-ARI (NBR 16697) com alta resistência inicial. Dois aditivos foram utilizados: o modificador reológico a base de HidroxyPropilMetilCelulose (CELOTEX 60, Aditex) e o superplastificante ácido poliéter carboxílico (ADVA 175, Tecnologias Aplicadas GCP), para garantir o comportamento pseudoplástico e melhorar a fluidez da pasta cimentícia na extrusão (Fonseca et al. 2016; Silva et al. 2021; Raabe et al. 2022).

Tratamento alcalino das partículas

O tratamento alcalino foi realizado de acordo com a metodologia adaptado por Aguado et al. (2019). Para cada 5 g de partículas de *Hevea brasiliensis*, foram utilizados 100 mL de solução de NaOH 5% (m/m). As partículas foram tratadas em banho-maria a 80 °C sob agitação de 650 rpm durante 3 h. Depois do tratamento, as amostras foram lavadas com água deionizada até o pH ~7.

Produção das fibras e micro/nanofibrilas de celulose (MFC/NFC)

Após o tratamento alcalino, as amostras passaram por 15 ciclos em moinho microfibrilador (ultrarefinador SuperMasscolloider Masuko Sangyo MKCA6-3 - Honcho, Japão) aberto com giro de 1500 rpm sem atrito entre os rebolos (200 a 1000 µm) para obtenção

das fibras. Na produção das MFC/NFC, as fibras produzidas passaram por 5 ciclos de processamento utilizando abertura entre os discos variando de 10 a 100 μm a 1500 rpm, seguindo procedimentos relatados em trabalhos anteriores (Martins et al. 2021; Oliveira et al. 2022). Ao final, as suspensões produzidas foram diluídas para 1,5% (m/m).

Caracterização das fibras e MFC/NFC

A densidade básica das fibras foi determinada de acordo com a metodologia mencionada na norma NBR 11941 (ABNT 2003). As fibras tratadas foram caracterizadas quanto aos teores de extrativos conforme a norma Tappi T 204 om-97 (TAPPI 2007), o teor de lignina foi obtido com base em Tappi T 222 om-02 (TAPPI 2002a), holocelulose (celulose + hemiceluloses foram obtidos de acordo com Browning (1963). Os teores de celulose foram determinados conforme apresentado por Kennedy et al. (1987) e os teores de hemiceluloses foram obtidos a partir da diferença entre os valores de holocelulose e celulose. O teor de cinzas foi calculado conforme apresentado em Tappi T 211 om-02 (TAPPI 2002b). Os valores médios para todas as análises foram obtidos em triplicata.

Um microscópio óptico de luz Motic BA210E (Xiamen, China) acoplado a uma câmera Moticam X3 foi utilizado para medições do comprimento e diâmetro médio dos feixes de fibras. As dimensões foram mensuradas diante ao valor médio de 200 medições com o auxílio do software Image J (Rueden et al. 2017). A homogeneidade das MFC/NFC foi obtida a partir da frequência relativa observada para partículas visíveis ($< 5 \mu\text{m}^2$, $5 - 10 \mu\text{m}^2$ e $> 10 \mu\text{m}^2$). Assim, quanto maior o número de partículas estiver compreendido na mesma classe de dimensões e menor o desvio padrão para cada classe, maior será a homogeneidade (Desmaisons et al. 2017).

Mineralização das fibras

A preparação da amostra consistiu em duas etapas. Primeiramente, as fibras passadas pelo processo químico-mecânico foram mineralizadas utilizando solução de 9% de sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) em um recipiente. A mistura durou 3 min e a massa foi então deixada por 15 min para que o sulfato de alumínio se fixasse nas fibras (Balciunas et al. 2015; Pantawee et al. 2017). A quantidade total de água para o processo de mineralização foi de 1,5x em relação a massa de fibras. Após isso, foi adicionado 2,5% de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) como retardante, conforme Cook et al. (2005).

Fourier transformed infrared spectrometry (FTIR)

Os espectros das fibras tratadas (químico-mecânicas) e mineralizadas ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) foram realizados em um espectrômetro FT-IR Varian 600-IR com transformada de Fourier (FTIR) com acessório GladiATR da Pike Technologies (Califórnia, EUA), acoplado para medidas por reflectância total atenuada (ATR) a 45° com cristal de seleneto de zinco. A faixa espectral analisada foi de 400 a 4.000 cm^{-1} , resolução de 2 cm^{-1} e 32 varreduras.

Produção dos compósitos fibrocimento

Os fibrocimentos foram produzidos em escala laboratorial por procedimento de extrusão, conforme o estudo de Silva et al. (2021). As amostras foram produzidas utilizando 66.5% de cimento Portland CPV-ARI como principal aglomerante e 28.5% de resíduo de quartzito em relação à massa total. Os tratamentos com 5% de fibras químico-mecânicas (ST) e mineralizadas (SM) com substituição parcial de MFC/NFC (0, 0,5 e 1%) foram adicionados gradativamente como reforço dos compósitos (Tabela 1).

Tabela 1. Plano experimental das placas de cimento extrudados com reforço fibroso.

Tratamentos	Fibras (%)	MFC/NFC (%)
ST ₀	5,0	-
ST _{0.5}	4,5	0,5
ST _{1.0}	4,0	1,0
SM ₀	5,0	-
SM _{0.5}	4,5	0,5
SM _{1.0}	4,0	1,0

ST = Tratamentos com fibras químico-mecânicas; SM = Tratamento com fibras mineralizadas ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$).

A mistura foi preparada com a adição de 1% (em massa) de modificadores de reologia (HPMC e ADVA 175). A relação água:cimento final foi em torno de 0,40. Os materiais foram misturados em um misturador planetário até obter a sua homogeneização. Em seguida, a massa foi introduzida na extrusora helicoidal para obtenção dos compósitos extrudados com dimensões nominais de 16 x 50 x 200 mm (Figura 1).



Fig. 1 Fluxograma das etapas de produção dos compósitos fibrocimentos

Difração de raios X (DRX)

A identificação das fases policristalinas dos componentes dos fibrocimentos foi realizada por difração de raios-X (DRX). Foi utilizado um difratômetro Bruker, modelo D8 Discover, de $Cu-K\alpha$ radiação. As condições de operação foram tensão de 40 kV, velocidade de varredura de 1°min^{-1} , com passo regular de $0,01^\circ$ para valores de 2θ entre 5° e 60° . A massa preparada de cada amostra moída foi aproximadamente 4g.

Caracterização física e mecânica dos fibrocimentos

A densidade aparente (DA), porosidade aparente (PA) e absorção de água (AA) dos fibrocimentos foram determinados conforme os procedimentos descritos pela norma ASTM C948/81 (2016a). Os ensaios mecânicos foram realizados em uma máquina universal de ensaios (Time-Shijin, modelo WDW-20E) equipada com célula de carga de 20 kN. Foi realizada flexão estática em quatro pontos. O módulo de ruptura (MOR), o módulo de elasticidade (MOE), limite de proporcionalidade (LOP) e tenacidade foram avaliados de acordo com a NBR 15498 (2021).

Condutividade térmica dos fibrocimentos

O ensaio de condutibilidade térmica dos fibrocimentos foi realizado conforme as configurações e procedimentos descritos por Terra et al. (2023) adaptado de JIS 1412-2 (2016). Foram usadas um conjunto de duas câmaras sobrepostas, revestidas interiormente por uma camada de isopor e mais internamente por uma manta térmica para que não haja interferência da temperatura ambiente na temperatura do interior das câmaras. O aquecimento das amostras

foi monitorado até a estabilização da temperatura e os valores foram coletados, tanto da face exposta à radiação da lâmpada quanto da face não exposta (Fig. 2).

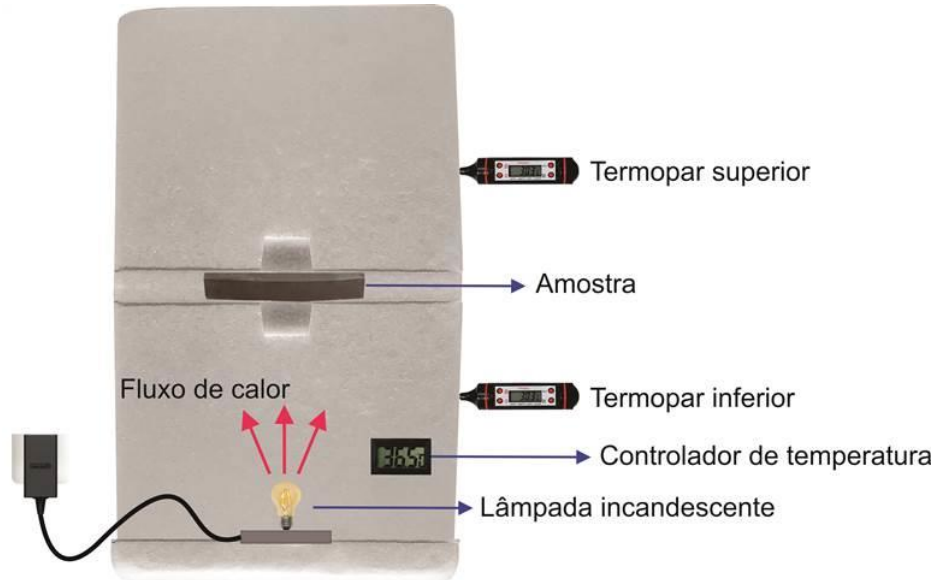


Fig. 2 Diagrama do equipamento utilizado para obter a condutividade térmica dos fibrocimentos

Diante os dados obtidos e das espessuras médias de cada amostra, foi utilizada a Equação 3, para determinação da condutividade térmica dos fibrocimentos.

$$K = \frac{P \cdot E}{\Delta T} \quad (3)$$

Onde o K é a condutividade térmica [W/mK]; P é a radiação por medida de área [200 W/m²]; E é a espessura do corpo de prova [m]; e ΔT é a variação de temperatura observada [°C].

Microestrutura dos fibrocimentos

Para avaliar a interação entre o cimento/quartzito e o material fibroso, microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada na região da fratura em amostras rompidas no ensaio de flexão estática. Para isso, um microscópio eletrônico de varredura modelo SEM Zeiss EVO 40 foi operado com uma tensão de 15 kV e uma corrente de sonda de 2 nA. As amostras utilizadas nesta análise foram revestidas com ouro. Elétrons secundários e detectores de retroespalhamento foram usados a uma distância de trabalho de 8,5 mm e sem qualquer inclinação.

Análise dos resultados

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com arranjo em esquema fatorial 2 x 6, sendo considerado o fator 1 os tratamentos das fibras químico-mecânicas e pré-mineralizadas e, o fator 2 a inserção das MFC/NFC. A avaliação da caracterização química das fibras e das propriedades físicas, mecânicas e condutividade térmicas dos fibrocimentos produzidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e teste de Scott-Knott ao nível de 5% de significância.

Resultados e Discussão

Caracterização das fibras e MFC/NFC de *Hevea brasiliensis*

O valor médio obtido para densidade básica das fibras de *Hevea brasiliensis* foi de 0,570 g/cm³, o que corresponde ao valor próximo ao descrito na literatura para mesma espécie (Eufrade Júnior et al. 2015; Faria et al. 2021), sendo ainda semelhante as espécies do gênero *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp., que são madeiras comerciais utilizadas principalmente para produção de lâminas, painéis de madeira e celulose destinada para os mais diversos usos, incluindo o uso como reforço em matrizes cimentícias (Matos et al. 2019; Souza et al. 2021; Santos et al. 2021; Villarruel et al. 2023). Conforme a classificação do Laboratório de Produtos Florestais (LPF 2023), a madeira de *Hevea brasiliensis* se enquadra como média densidade (entre 0,500 e 0,720 g.cm⁻³). Essa característica pode contribuir na produção dos fibrocimentos por extrusão. Uma vez que, média a baixa densidade pode facilitar a dispersão, contribuindo para a redução da densidade aparente dos compósitos, resultando em um material mais leve e dúctil, melhorando sua aplicabilidade em estruturas de menor peso (Teixeira et al. 2020), outra característica de madeiras de média densidade está relacionada a facilidade de processamento e impregnação com químicos, fatores de grande importância para a produção de polpas, sejam elas mecânicas, químico-termomecânicas e químicas. No entanto, a relação entre a densidade e o volume de fibras, também pode apresentar certa dificuldade na incorporação na matriz cimentícia, o que pode dificultar a homogeneização da mistura, resultando numa aglomeração de fibras em variados locais nos compósitos (Pereira et al. 2020).

Para as análises química, foi observado que o tratamento alcalino proporcionou alterações consideráveis nos teores de componentes químicos das fibras (Tabela 1). Houve aumento da proporção de celulose nas fibras tratadas em relação às não tratadas (~10,7%). No entanto, os teores relativos de extrativos, lignina e hemiceluloses das fibras tratadas foram reduzidos em ~2%, ~6% e ~12%, respectivamente.

Tabela 2. Constituição física e química das fibras de *Hevea brasiliensis*

Componente	Fibras <i>in natura</i>	Fibras tratadas
	-----%-----	
Extrativos totais	4,34 ± 0,24 a	2,56 ± 0,28 b
Lignina insolúvel	19,75 ± 2,03 b	13,79 ± 0,18 a
Cinzas	1,30 ± 0,01 a	1,64 ± 0,08 b
Holocelulose	74,61 ± 2,26 a	82,01 ± 0,11 b
-----	-----	-----
Celulose	59,01 ± 3,00 a	78,35 ± 0,36 b
Hemiceluloses	15,60 ± 0,81 b	3,66 ± 0,33 a
Densidade básica	0,570 ± 0,011 g/cm ³	

Médias seguidas da mesma letra entre colunas não diferem estatisticamente pelo teste de Scott-Knott ($p > 0,05$).

Esta modificação na composição química das fibras utilizando tratamento alcalino é esperado em diferentes fibras vegetais. Comportamento semelhantes também podem ser observados na literatura (Yue et al. 2015; Scatolino et al. 2018; Guimarães et al. 2021). Segundo Chaker et al. (2013), a redução do teor de hemiceluloses com uso do tratamento NaOH é recorrente, a depender da concentração do reagente e da fibra vegetal. Este constituinte químico e estrutural, por meio das ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals, é fortemente aderido as nanofibrilas de celulose, no entanto é hidrolisável em soluções alcalinas, no qual este tratamento também é aplicado na extração de componentes não celulósicos, como os extrativos totais (Hubbell and Ragauskas 2010).

A quantidade de extrativos presentes nos materiais lignocelulósicos pode interferir diretamente na cura do cimento e por consequência, afetar a interação entre as fibras e a matriz cimentícia, resultando em efeito negativo nas propriedades físicas e mecânica dos compósitos (Pereira et al. 2020). Desta forma, altos teores de extrativos são apontados como responsáveis por dificultar e retardar o processo de cura do cimento (Ferraz et al. 2012; Souza et al. 2021). As fibras de *Hevea brasiliensis* tratadas com NaOH apresentaram valor relativamente baixo (2,56%), o que é bastante desejável para a produção dos fibrocimentos.

Em relação à diminuição do teor relativo de lignina, alguns estudos mostraram que esse componente pode ser degradado, reduzindo as ligações entre fibras/matriz, prejudicando a vida útil dos compósitos (Bentur et al. 1989; Agopyan et al. 2005). No entanto, outros autores afirmam que a lignina aumenta a estabilidade dimensional e reduz o caráter higroscópico do material de reforço, melhorando o seu desempenho com a matriz cimentícia, inclusive aumentando a vida útil das fibras e conseqüentemente, do produto final (Nanko et al. 1991; Mohr et al. 2006).

A microscopia de luz revelou fibras individualizadas e predominantemente longas ($873 \pm 201 \mu\text{m}$), além de alguns fragmentos curtos (Fig. 3A). As dimensões médias das estruturas anatômicas são típicas de fibras individualizadas. Ao analisar a frequência da homogeneidade das partículas de MFC/NFC, foi observado que a maior quantidade de partículas está na classe de menores dimensões ($< 5 \mu\text{m}^2$) com 45,8% (Fig. 3B).

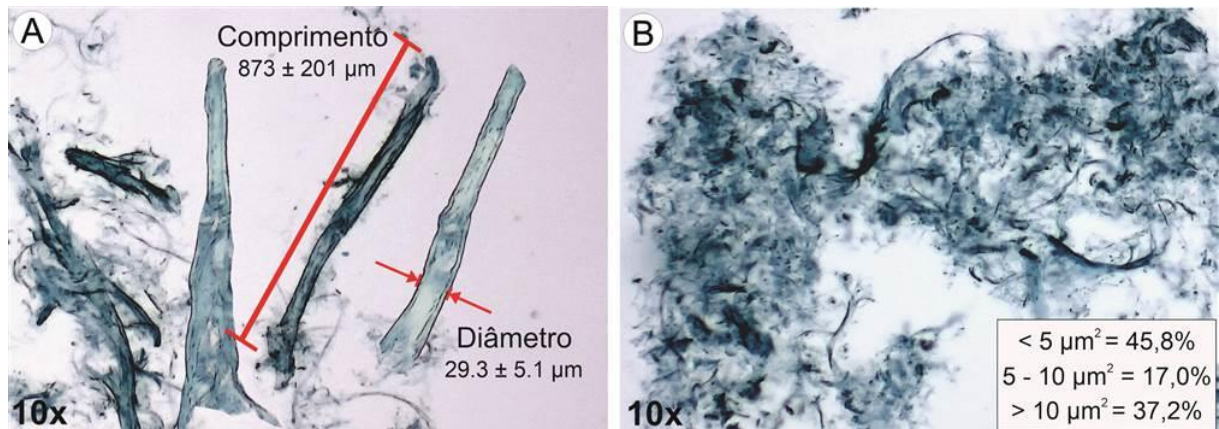


Fig. 3 Imagem típica de microscopia de luz utilizada para medições morfológicas: (A) fibras e (B) MFC/NFC.

Menores dimensões das MFC/NFC indicam que o pré-tratamento foi eficaz no processo de fibrilação das fibras. Isso permite um maior entrelaçamento das estruturas devido à maior área superficial, ou seja, maior número de NFC (Scatolino et al. 2022). Estudos mostram que as NFC atuam como um agente modificador na viscosidade das pastas de cimento, aumentando seu limite de escoamento com pequenas adições de NFC, atribuindo a sua capacidade de retenção de água e formação de redes (Hisseine et al. 2018; Nassiri et al. 2021).

Fourier transformed infrared spectrometry (FTIR)

Na Fig. 4 são apresentados os espectros de FTIR obtidos para as fibras químico-mecânica e mineralizadas. Observa-se que após a mineralização, os espectros das fibras exibiram leves modificações na transmitância, apesar da diferença não significativa.

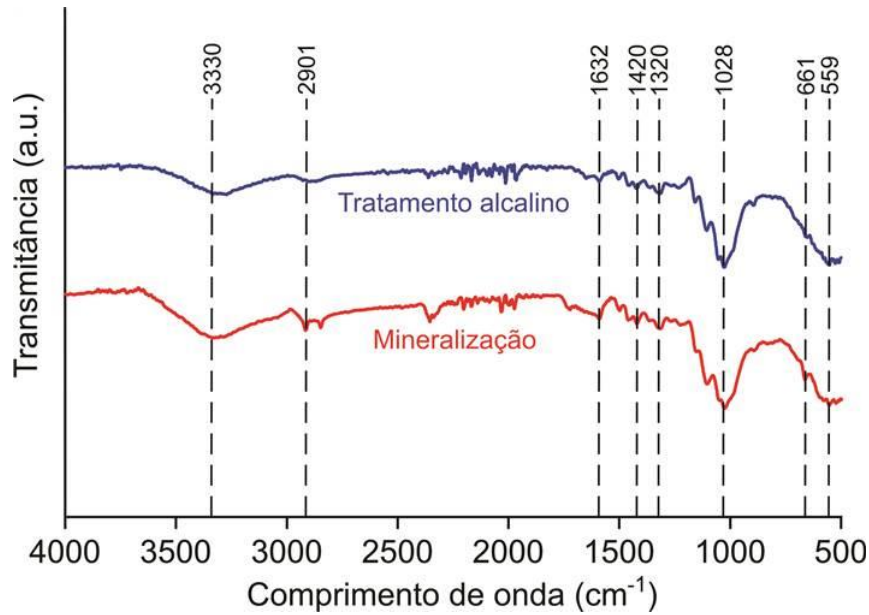


Fig. 4 Espectros típicos de FTIR das fibras químico-mecânica e mineralizadas.

Na faixa de onda 3330 cm^{-1} , a redução da transmitância é associada a vibração O-H das hidroxilas ligadas ao hidrogênio (Xu et al. 2020). Já na banda 2901 cm^{-1} atribui-se as ligação C-H e CH_2 (Onkarappa et al. 2020), enquanto o aumento da intensidade no comprimento de onda 1632 cm^{-1} está relacionado à maior deformação H-O-H da água absorvida aos grupos hidroxila e à vibração C=O conjugado (Chen et al. 2017; Onkarappa et al. 2020). O pico observado em 1420 cm^{-1} representa a vibração do anel aromático e deformação C-H da lignina (Ditzel et al. 2017).

A banda 1320 cm^{-1} refere-se ao modo de vibração de flexão no plano de metila e alongamento de C-O, respectivamente (Salem et al. 2019). No comprimento de onda próximo a 1028 cm^{-1} houve aumento significativo da intensidade de transmitância para os dois tratamentos, que corresponde à vibração C-O-C de anel de piranose (Guimarães et al. 2021). Isso é explicado pela maior exposição dos planos de celobiose em função do desempacotamento dos feixes de microfibrilas após a desconstrução da parede celular (Bruel et al. 2019).

Segundo Foster et al. (2018), a banda 661 cm^{-1} trata-se da vibração de torção fora do plano dos grupos O-H ligados ao hidrogênio, enquanto no comprimento de onda 559 cm^{-1} corresponde à vibração C-H aromática, indicando que o teor de lignina não foi totalmente eliminado após o tratamento alcalino e com a mineralização (Onkarappa et al. 2020).

Difração de raios X (DRX)

A fig. 5 ilustra os difratogramas de raios X da massa dos produtos de hidratação dos fibrocimentos com fibras químico-mecânica (após o tratamento alcalino com NaOH e fibrilação) e mineralizadas, ambos, após 28 dias de cura. Nos dois tratamentos, são observados produtos esperados de hidratação, como calcita, portlandita, etringita, silicato de dicálcico (C_2S) e tricálcico (C_3S) (Tonoli et al. 2016; Ballesteros et al. 2021). Os C_2S e C_3S sofrem hidratação para formar portlandita e silicato de cálcio hidratado, que é o principal contribuinte para a resistência do cimento.

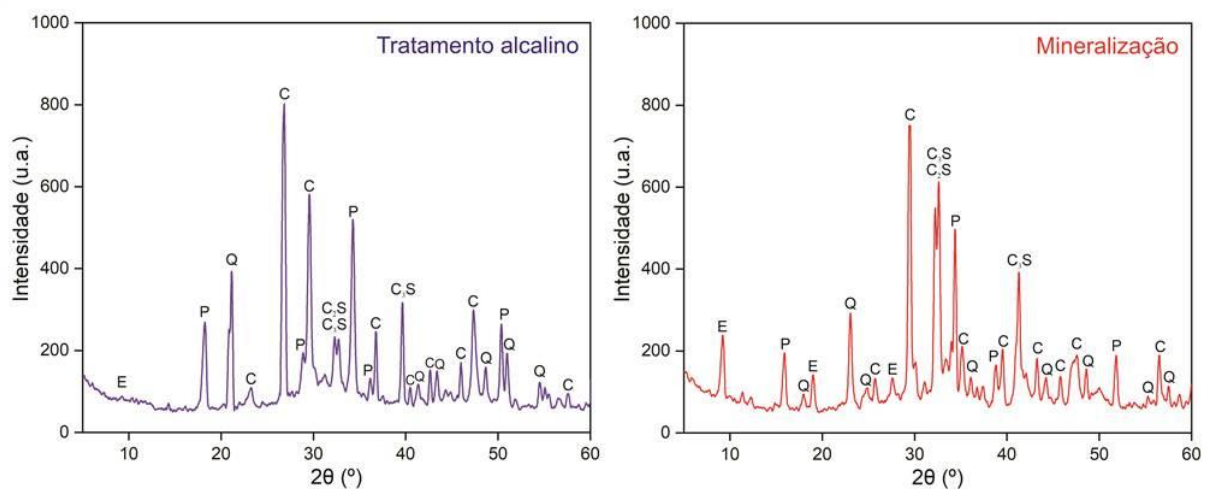


Fig. 5 Difratogramas de raios X dos compósitos fibrocimento com fibras químico-mecânicas e mineralizadas após os 28 dias de cura. C – Calcita; P – Portlandita; Q – Quartzo; E - Etringita; C_3S - Silicato tricálcico (alite); C_2S - Silicato dicálcico (belite).

Nos compósitos após a mineralização das fibras, podem-se ser detectados a presença de níveis de etringita. A formação desse componente é acelerada, pois o processo de formação é altamente dependente do pH. Quando o pH da solução diminui, a formação de etringita é inibida (Balčiūnas et al. 2018). O sulfato de alumínio é utilizado como acelerador de pega do cimento, justamente, porque aumenta a formação inicial da Etringita, a partir da reação com íons de cálcio, formando gesso derivado que apresenta maior reatividade com o aluminato tricálcico. O sulfato de alumínio também reage diretamente com a Portlandita, formando maiores teores de Etringita (Kan et al., 2013).

Em relação a utilização do pó de quartzito, na análise pode-se ser vistos picos bem definidos de quartzo, além da presença de banda amorfa no intervalo entre 20° e 30° , indicando que uma mistura de fases está presente no material, no entanto os compósitos com fibras

mineralizadas apresentaram menor reatividade ao quartzo (Carreiro et al. 2016; Vazzoler et al. 2018).

Propriedades físicas dos fibrocimentos

Nas propriedades físicas verificou-se que houve diferenças estatísticas entre os tratamentos (Fig. 6). Os maiores valores de densidade aparente foram obtidos nos tratamentos com reforço de fibras mineralizadas e inserção das MFC/NFC (0,5 e 1,0%) (Fig. 6a). Esse aumento da densidade aparente pode estar atrelado a maior formação de Etringita nos fibrocimentos com fibras mineralizadas (Fig. 5). Esses cristais de Etringita crescem entre si em uma grande rede, servindo de estrutura para a pasta de cimento de forma que o gel de CSH preenche os vazios entre os cristais resultando em uma estrutura mais densa (Kan et al. 2013). Outro aspecto relevante é o fato de o sulfato de alumínio estar aderido as fibras vegetais, resultando em maior compatibilidade na interface fibra/matriz, ou seja, apresentando regiões de interface fibra/matriz mais densas. Além disso, os MFC/NFC atuam como plastificantes, melhorando a coesão da mistura dos fibrocimentos (Fonseca et al. 2016).

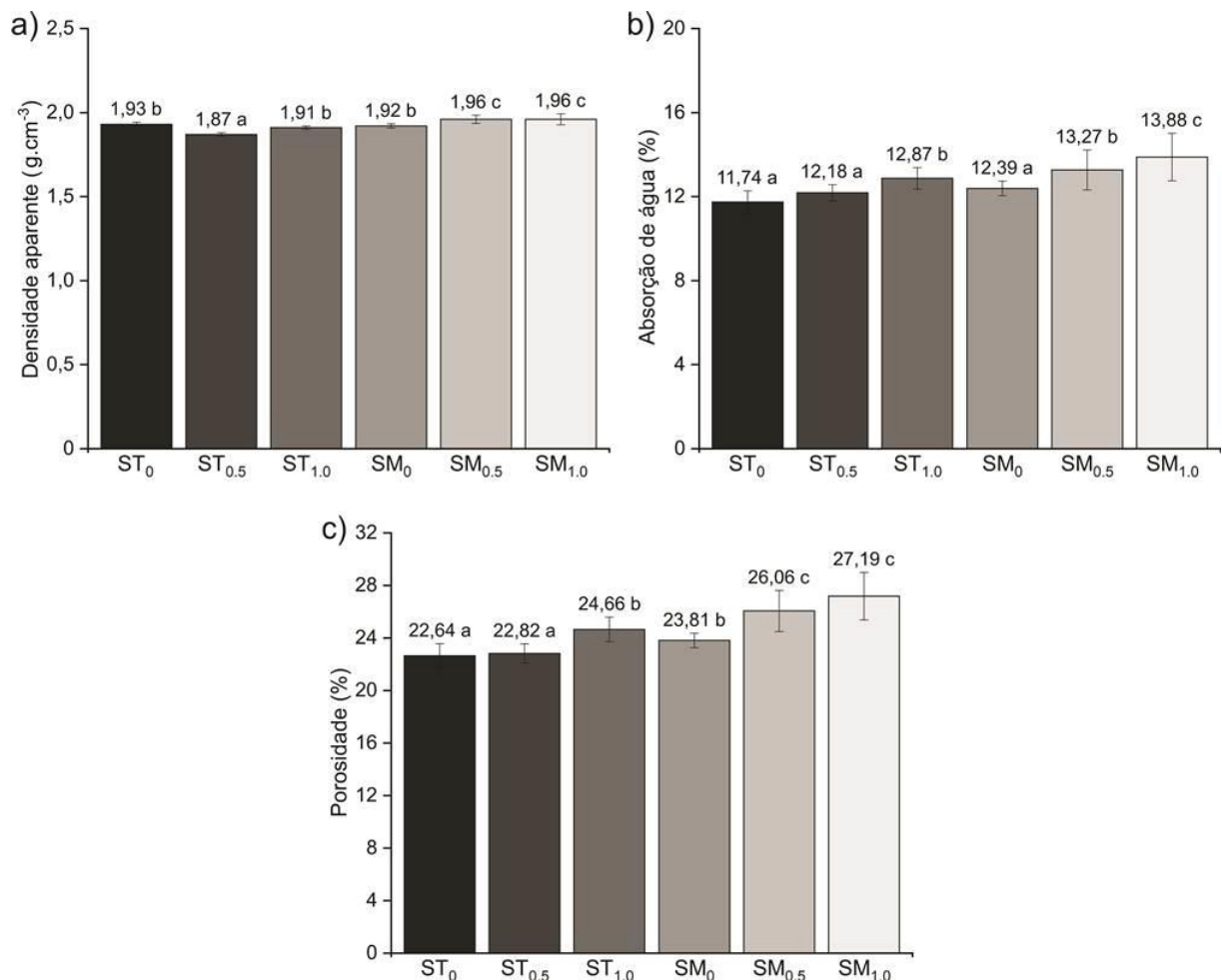


Fig. 6 Valores médios e desvio padrão das propriedades físicas dos fibrocimentos. (a) Densidade aparente; (b) Absorção de água; (c) Porosidade aparente. Médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Scott-Knott ($p > 0.05$).

Apesar do aumento da densidade, o tratamento $SM_{1.0}$ apresentou maior valor de absorção de água (Fig. 6b). Essa característica pode ser apresentada como aspecto negativo, que é consequência da hidrofiliabilidade das MFC/NFC ou da possível geração de uma rede tridimensional de MFC/NFC que aumenta a permeabilidade dos compósitos, ou seja, aumentando a quantidade de poros permeáveis nos compósitos (Tonoli et al. 2010). Os resultados mostram o efeito positivo nos tratamentos ST_0 , $ST_{0.5}$ e SM_0 nos fibrocimentos. Ao efeito da mineralização das fibras, estudos relatam que este tratamento impede a liberação de açúcar dos agregados orgânicos, contribuindo na redução da higroscopicidade e absorção de água, o que pode ter acontecido somente no tratamento com 5% de fibras (Bołtryk et al. 2014; Balciunas et al. 2015; Abed et al. 2021).

No entanto, todos os tratamentos observados foram inferiores a vários estudos abordando compósitos cimentícios extrudados (Silva et al. 2016; Teixeira et al. 2020; Silva et al. 2021), o que mostra ser resultados satisfatórios. De acordo com a norma NBR 7581-1 (ABNT 2014), estabelece um valor máximo de 37% de absorção de água para fibrocimentos sem amianto. Todos os tratamentos atenderam aos critérios determinados pela norma para essa propriedade, independente do tratamento de reforço utilizado.

Em relação a porosidade dos compósitos (Fig. 6c), pode-se observar que os tratamentos $SM_{0.5}$ e $SM_{1.0}$ apresentam maiores valores. Geralmente, um maior teor de fibras nos compósitos aumenta a probabilidade de formação de vazios, favorecendo em uma elevada absorção de água. Esses resultados podem ser devido à maior relação água/cimento dos compósitos com fibras mineralizadas reforçados com MFC/NFC. Uma alta relação água/cimento resulta na volatilização da água livre, causando alta porosidade nos compósitos (Liu et al. 2018). Além disso, uma maior quantidade de água na massa fresca dos compósitos implica em maior porosidade no interior do compósito endurecido, o que pode prejudicar na resistência mecânica dos compósitos (Eugênio et al. 2023a).

Propriedades mecânicas dos fibrocimentos

Os tratamentos ST_0 , $ST_{0.5}$ e SM_0 foram os que apresentaram maiores valores de MOR (Fig. 7a). Provavelmente uma maior quantidade de MFC/NFC não foi adequada para aumentar o MOR dos compósitos e propiciar um reforço mais eficiente para a matriz cimentícia. Pode ter

ocorrido uma má distribuição das MFC/NFC na matriz, ou mesmo, devido ao aumento da quantidade de água na matriz cimentícia em função da água presente nas MFC/NFC, o alinhamento das fibras no processo de extrusão pode ter sido prejudicado. Outro aspecto é a formação de microfissuras provenientes do excesso de água no momento da hidratação inicial do cimento que também prejudica as propriedades mecânicas dos fibrocimentos. Este mesmo comportamento pode ser visto em outros estudos utilizando o mesmo mecanismo de produção (Fonseca et al. 2016; Fonseca et al. 2021).

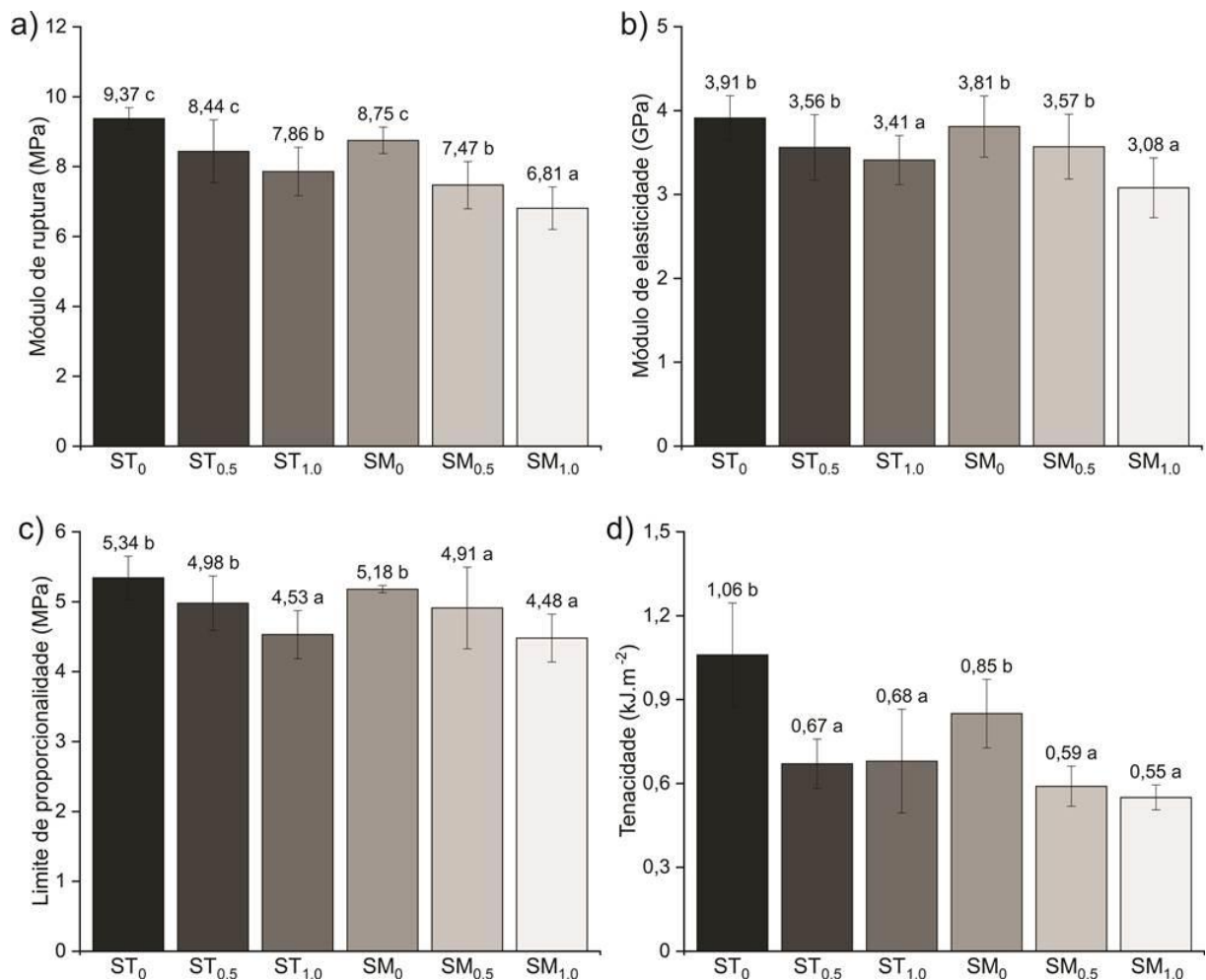


Fig. 7 Valores médios e desvio padrão das propriedades mecânicas. (a) Módulo de ruptura (MOR); (b) Módulo de elasticidade (MOE); (c) Limite de proporcionalidade (LOP); (d) Tenacidade. Médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Scott-Knott ($p > 0,05$).

Apesar disso, os valores do MOR dos fibrocimentos após os 28 dias estavam de acordo com as normas ASTM C 1186 (ASTM 2016b) e NBR 15498 (ABNT 2016), a exceção do tratamento SM_{1.0}. Ambas as normas definem o limite mínimo de 7 MPa para MOR de chapas

planas de fibrocimento sem amianto testadas em condição saturada aos 28 dias de cura (nível 2 conforme norma ASTM C 1186 e categoria 3 pela norma NBR 15498).

O MOE observado para as formulações com 1% de MFC/NFC é menor do que os demais tratamentos após 28 dias de cura (Fig. 7b). Esse resultado se deve à redução do comportamento frágil dos compósitos pela inserção de MFC/NFC como reforço. Espera-se um MOE menor porque o reforço com MFC/NFC garante maior deformação elástica do compósito. De acordo com Fonseca et al. (2021), as fibras atuam como um reforço em macroescala nos compósitos, evitando fraturas frágeis após o início das fissuras, distribuindo as microfissuras ao longo do material, enquanto as MFC/NFC atuam como reforços em micro/nanoescala, conectando diferentes partículas de diferentes tamanhos e formando uma rede de ligações que agem como pontes para transferência de tensões.

Geralmente, os compósitos cimentícios apresentam ligação positiva entre a densidade aparente e as propriedades mecânicas (MOR e MOE) (Silva et al. 2021). No entanto, os fibrocimentos com maiores densidades aparentes (SM_{0.5} e SM_{1.0}) não apresentaram maiores valores de MOR e MOE em relação aos demais tratamentos. Explicitamente, pode-se afirmar que as fibras com as MFC/NFC podem ter proporcionado uma barreira para a hidratação do cimento e com o aumento dessas barreiras (quantidade de MFC/NFC), ocorre a redução da hidratação do cimento e, conseqüentemente, uma redução inevitável das propriedades mecânicas (Xie et al. 2015). Além disso, estes resultados podem estar relacionados à dificuldade de dispersão das MFC/NFC na matriz, podendo formar aglomerações de fibras conhecidas como *balling effect* (Chakraborty et al. 2013). A microscopia eletrônica de varredura da fratura mostrou desprendimento do material fibroso na matriz cimentícia indicando certa redução do desempenho mecânico (Fig. 8).

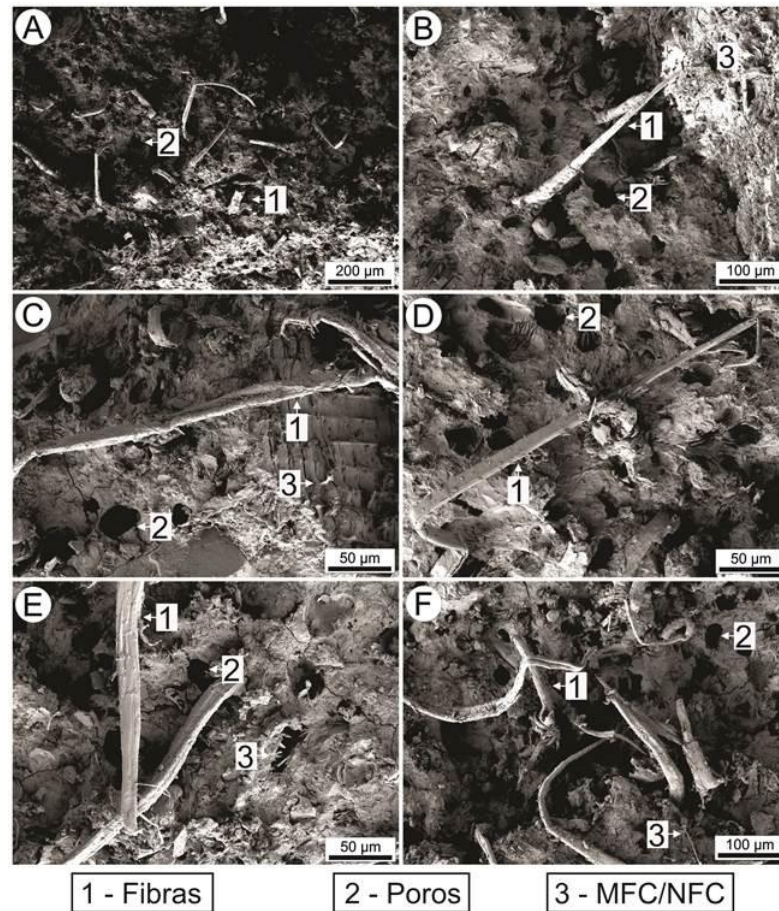


Fig. 8 MEV da fratura dos compósitos fibrocimento. (A) ST₀; (B) ST_{0.5}; (C) ST_{1.0}; (D) SM₀; (E) SM_{0.5}; (F) SM_{1.0}.

Outra hipótese que pode ter interferido na diminuição dos resultados, é alteração dos padrões de intensidade dos picos de C₂S e C₃S, principalmente nos tratamentos com a mineralização (ver Fig. 5). À medida que aumenta a intensidade de C₂S e C₃S ocorre a diminuição de Portlandita, consequentemente formando Etringita, na literatura é conhecido que a formação de Etringita em excesso promove aumento inicial das propriedades mecânicas (~7 dias de cura), mas com a hidratação contínua, diminui a quantidade de CSH e Calcita, que são produtos da hidratação do cimento com função de manutenção e ganho de resistência mecânica, consequentemente, esses compósitos apresentam menores valores de propriedades mecânicas no longo prazo. Os hidratos das fases iniciais do cimento também tendem a aumentar de volume, gerando tensões internas que posteriormente causam queda da resistência mecânica (Mejia-Ballesteros et al. 2019).

Em outros estudos, a utilização do Al₂(SO₄)₃ apresentou resultados de alta resistência a compressão em compósitos cimentícios reforçados com fibras vegetais (Balciunas et al. 2015; Pantawee et al. 2017; Balciunas et al. 2018). Por outro lado, essa mesma propriedade pode ser

reduzida após 28 dias de cura, indicando que a adição de $C_6H_8O_7$ também pode ter contribuído com o impedimento do processo de hidratação. (Kastiukas et al. 2015).

Em relação ao LOP, os tratamentos ST_0 , $ST_{0.5}$ e SM_0 apresentaram maiores valores (Fig. 7c). Tonoli et al. (2013), evidencia que os maiores valores de LOP contribuem na melhoria da aderência fibra-matriz, destacando-se também a potencialidade do resíduo de quartzito como “filler” nos fibrocimentos. Assim, esses resultados indicam que o material utilizado melhorou a hidratação do cimento na matriz e na interface fibra/matriz e, conseqüentemente, no preenchimento dos poros na interface entre o reforço e a matriz.

Além disso, os compósitos reforçados com 5% de fibras (ST_0 e SM_0), apresentados na Figura 7d, tiveram a maior tenacidade. Esse resultado ocorre devido ao efeito do processamento, geometria das partículas e a hidratação, o que gera melhores propriedades nos compósitos conforme relatado por Farrapo et al. (2017), Yu et al. (2018) e Mendes et al. (2021). Além disso, os resíduos de quartzito na matriz cimentícia com reforço de fibras contribuíram para retardar o início da propagação das trincas, aumentando a absorção de energia dos compósitos.

Os resultados observados, juntamente com a análise da literatura confirmam que o tratamento com $Al_2(SO_4)_3$ nas fibras pode trazer benefícios na propriedades físico-mecânicas, más em excesso pode acarretar a modificação excessiva dos hidratos de cimento e conseqüentemente prejudicar tais propriedades. Esses resultados demonstram a necessidade de avaliar novos tratamentos de mineralização com menores quantidades de sulfato de alumínio nas fibras, visando ganhos em propriedades mecânicas.

Condutividade térmica dos fibrocimentos

Na análise de condutividade térmica, mostrou-se diferença estatística equivalente aos valores médios entre os tratamentos, sendo $ST_{1.0}$, $SM_{0.5}$ e $SM_{1.0}$ com melhores desempenhos (Fig. 9).

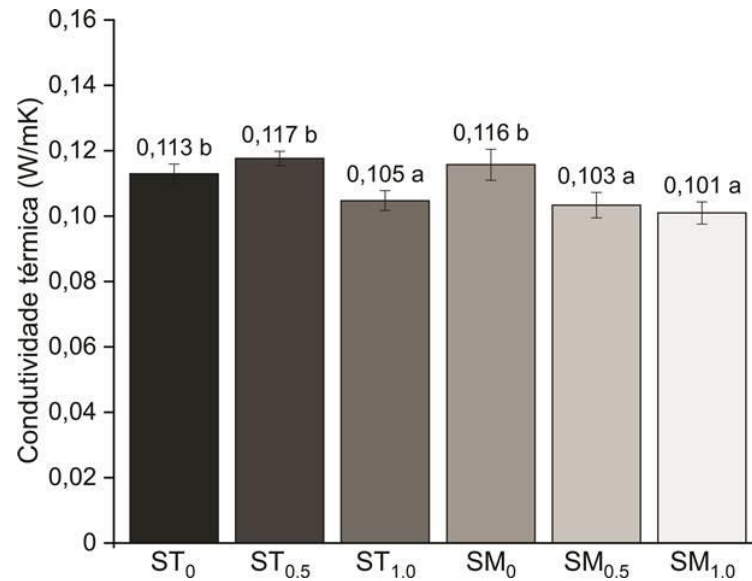


Fig. 9 Valores médios e desvio padrão da análise de condutividade térmica dos fibrocimentos. Médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Scott-Knott ($p > 0,05$).

Smith et al. (2013) relatam que a condutividade térmica de materiais de construção é inversamente proporcional à porosidade e quanto maior o volume dos poros, melhor o desempenho térmico causado pelo melhor isolamento. Neste caso, os tratamentos SM_{0.5} e SM_{1.0} obtiveram maiores valores de porosidade (ver 6c), conseqüentemente tiveram entre os menores valores térmicos, no entanto o tratamento ST_{1.0} também apresentou resultado semelhante. Khedari et al. (2001) utilizaram fibras orgânicas em argamassas e descobriu que o comprimento das fibras também influenciava a condutividade térmica resultante das argamassas. Embora a massa e a condutividade térmica das fibras fossem constantes, as fibras menores eram mais difíceis de alinhar e empacotar densamente e, portanto, geravam um maior número de vazios.

Essa propriedade física avalia a capacidade de um material conduzir calor de um lado sólido para o outro. Os valores de condutividade térmica encontrados neste estudo são menores que os apresentados por diferentes trabalhos utilizando compósitos cimentícios para coberturas em construções civis, provavelmente em função da sinergia entre os materiais e a densidade do pó de quartzito ser menor que a do calcário, filler comumente utilizado nesses materiais. Eugênio et al. (2023b) relataram um valor de condutividade térmica de 0,48 W/mK para telhas de concreto utilizando rejeito de mineração. Viana et. al. (2022) apresentou um valor de 0,68 W/mK para telhas de concreto produzidas com vermiculita.

A redução da condutividade térmica diminui a taxa de transferência de calor entre os ambientes interno e externo das edificações, permitindo maior conforto térmico. Com isso, o

aproveitamento dos resíduos estudados para produção de fibrocimentos pode ser melhor aproveitado com intuito de auxiliar na redução de gastos com energia empregada no condicionamento ao longo dos anos de operação da construção (Carabaño et al. 2017; Mendes et al. 2019).

Contudo, novas investigações podem ser realizadas, com intuito de aproveitar mais destes resíduos, principalmente com utilização de fibras e MFC/NFC como reforços, favorecendo na permeabilidade, autovedação e durabilidade em matrizes cimentícias, além do processo de extrusão de forma contínua, otimizada, econômica e versátil, sempre de forma sustentável e atrativa no desenvolvimento de novos materiais para construção civil.

Conclusão

O pré-tratamento alcalino se mostrou eficaz no processo de fibrilação. As MFC/NFC com a mineralização das fibras contribuíram para o aumento da densidade aparente dos compósitos. Embora as MFC/NFC melhorem o empacotamento e a coesão com matriz (cimento e quartzito), promoveram aumento da absorção de água e porosidade.

Nos compósitos contendo fibras mineralizadas, constataram-se que o teor de sulfato de alumínio nas fibras pode ter sido excessivo e a quantidade de aluminato tricálcico e Portlandita que reagiram com o alumínio acarretaram uma redução da resistência físico-mecânica dos fibrocimentos. Os tratamentos com 5% de fibras (ST₀ e SM₀) apresentaram melhores desempenhos mecânicos. Além disso, os resultados mostraram que é possível melhorar a microestrutura e o desempenho físico-mecânico de compósitos usando pequenas quantidades de reforço MFC/NFC (0,5%).

Contudo, neste estudo foi evidenciado que a utilização dos resíduos de quartzito e uso de fibras alternativas de *Hevea brasiliensis* também afetou de forma positiva as propriedades dos compósitos. Essa pesquisa apresenta um traço alternativo para produção de fibrocimentos que visa valorizar resíduos e fomentar a sustentabilidade do setor da construção civil, além de trazer alternativas como nano-reforço híbrido no processo extrudado para melhorar as propriedades mecânicas e conforto térmico das construções que utilizam desses materiais.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq; código de financiamento: 141301/2021-0). Agradecimentos à Coordenação de Aperfeiçoamento de

Pessoal de Nível Superior (CAPES; Código de Financiamento 001), ao programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira (DCF/UFLA, Brasil) e ao Núcleo de Estudos de Nanotecnologia Florestal (NENF) da Universidade Federal de Lavras pelo fornecimento de equipamentos e apoio financeiro.

Referências

Abed MJ, Khaleel OR, Fayyadh MM (2021) Effect of aluminium sulphate $Al_2(SO_4)_3$ treatment on paper waste as a fine aggregate partial replacement in lightweight cement mortar. *Materials Today: Proceedings*, 42:1152-1159. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.529>

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 11941 (2003) madeira: determinação da densidade básica. 6 p. Rio de Janeiro.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 15498 (2021) Chapas cimentícias reforçadas com fios, fibras, filamentos ou telas: Requisitos e métodos de ensaio.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15498 (2016) Non-asbestos fibre-cement flat sheets — Specification and test methods. ABNT:1–24.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7581-1 (2014) Fiber cement corrugated sheet Part 1: classification and requirements. ANBT 17.

Agopyan V, Savastano Junior H, John VM, Cincotto MA (2005) Developments on vegetable fibre–cement based materials in São Paulo, Brazil: an overview. *Cement and Concrete Composites* 27:527–536. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.09.004>

Aguado R, Lourenço AF, Ferreira PJ, Tijero, A (2019) The relevance of the pretreatment on the chemical modification of cellulosic fibers. *Cellulose* 26:5925–5936. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02517-7>

ASTM. American Society for Testing and Materials, ASTM C948/81 (2016a) Standard test method for dry and wet bulk density, water absorption, and apparent porosity of thin sections of glass-fiber reinforced concrete.

ASTM. American Society for Testing and Materials, ASTM C1186-08 (2016b), PA West Conshohocken, Standard Specific. Flat Fiber-Cement Sheets. <https://doi.org/10.1520/C1186-08R16>

Balčiūnas G, Pundienė I, Boris R, Kairyte A, Žvironaitė J, Gargasas J (2018) Long-term curing impact on properties, mineral composition and microstructure of hemp shive-cement composite. *Construction and Building Materials* 188:326-336. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.126>

Balčiūnas G, Pundienė I, Lekūnaitė-Lukošiūnė L, Vėjelis S, Korjakins A (2015) Impact of hemp shives aggregate mineralization on physical–mechanical properties and structure of composite with cementitious binding material. *Industrial Crops and Products* 77:724-734. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.09.011>

- Ballesteros JEM, Rodier L, Filomeno R, Savastano Junior, H, Fiorelli J, Rojas MF (2021) Influence of the fiber treatment and matrix modification on the durability of eucalyptus fiber reinforced composites. *Cement and Concrete Composites* 124:104280. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104280>
- Bentur A, Akers SAS (1989) The microstructure and ageing of cellulose fibre reinforced cement composites cured in a normal environment. *Cement Composites and Lightweight Concrete* 11:99–109. [https://doi.org/10.1016/0262-5075\(89\)90120-6](https://doi.org/10.1016/0262-5075(89)90120-6)
- Boltryk M, Pawluczuk E (2014) Properties of a lightweight cement composite with an ecological organic filler. *Construction and Building Materials* 51:97-105. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.065>
- Browning BL (1963) *The chemistry of wood*. Warrenvile: Interscience, 689 p.
- Bruel C, Tavares JR, Carreau PJ, Heuzey MC (2019) The structural amphiphilicity of cellulose nanocrystals characterized from their cohesion parameters. *Carbohydrate Polymers* 205:184-191. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.026>
- Carabaño R, Hernando SM, Ruiz D, Bedoya C (2017) Life Cycle Assessment (LCA) of building materials for the evaluation of building sustainability: the case of thermal insulation materials. *Revista de la Construcción* 16:22-32. <https://doi.org/10.7764/RDLC.16.1.22>
- Carreiro MEA, Santos RC, Silva VJ, Lira HL, Neves GA, Menezes RR, Santana LNL (2016) Resíduo de quartzito-matéria-prima alternativa para uso em massas de cerâmica estrutural. *Cerâmica* 62:170-178. <https://doi.org/10.1590/0366-69132016623621990>
- Chaker A, Alila S, Mutjé P, Vilar MR, Boufi S (2013) Key role of the hemicellulose content and the cell morphology on the nanofibrillation effectiveness of cellulose pulps. *Cellulose* 20:2863-2875. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0036-y>
- Chakraborty S, Kundu SP, Roy A, Basak RK, Adhikari B, Majumder SB (2013) Improvement of the mechanical properties of jute fiber reinforced cement mortar: a statistical approach. *Construction and Building Materials* 38:776-784 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.067>
- Chen L, Dou J, Ma Q, Li N, Wu R, Bian H, Yelle DJ, Vuorinen T, Fu S, Pan X, Zhu J (2017) Rapid and near-complete dissolution of wood lignin at $\leq 80^{\circ}\text{C}$ by a recyclable acid hydrotrope. *Science advances* 3:e1701735. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1701735>
- Cook JT, Schoggen HL, Bell RI, Smith DJ, Morton GH (2005) U.S. Patent No. 6,942,726. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Desmaisons J, Boutonnet E, Rueff M, Dufresne A, Bras J (2017) A new quality index for benchmarking of different cellulose nanofibrils. *Carbohydrate Polymers* 174:318-329. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.032>
- Ditzel FI, Prestes E., Carvalho BM, Demiate, IM, Pinheiro, LA (2017) Nanocrystalline cellulose extracted from pine wood and corncob. *Carbohydrate Polymers* 157, 1577-1585. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.036>

Eufrade Junior HJ, Ohto, JM, Silva, LL, Lara Palma HA, Ballarin AW (2015) Potential of rubberwood (*Hevea brasiliensis*) for structural use after the period of latex extraction: A case study in Brazil. *Journal of Wood Science* 61:384-390. <https://doi.org/10.1007/s10086-015-1478-7>

Eugênio TMC, Narciso CRP, Fagundes JF, Henriques AB, Mendes RF (2023a) Study on the use of mining waste as raw material for extruded fiber cement production. *Journal of Building Engineering* 63:105547. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.105547>

Eugênio TMC, Narciso CRP, Oliveira FF, Fagundes JF, Mendes RF (2023b) Study on the feasibility of partial replacement of cement with IOT in extruded concrete roof tiles production. *Construction and Building Materials* 393:132129. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132129>

Faria DL, Eugênio TMC, Lopes DE, Protásio TDP, Mendes LM, Guimarães Junior JB (2021) Particleboards produced with different proportions of *Hevea brasiliensis*: Residual wood valorization in higher value added products. *Ciência e Agrotecnologia*, 45. <https://doi.org/10.1590/1413-7054202145021420>

Farrapo CL, Fonseca CS, Pereira TGT, Tonoli GHD, Savastano H, Mendes RF (2017) Cellulose associated with pet bottle waste in cement based composites. *Materials Research* 20:1380–1387. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0183>

Fernandes TMG, Godoy AM, Fernandes NH (2003) Aspectos geológicos e tecnológicos dos quartzitos do centro produtor de São Thomé das Letras (MG). *Geociências* 22:129-141.

Ferraz JM, Del Menezzi CHS, Souza MR, Okino EYA, Martin SA (2012) Compatibility of pretreated coir fibres (*Cocos nucifera* L.) with Portland cement to produce mineral composites. *International Journal of Polymer Science* 4:1–7. <https://doi:10.1155/2012/290571>

Fonseca CS, Scatolino MV, Silva LE, Martins MA, Guimaraes Junior M, Tonoli GHD (2021) Valorization of Jute Biomass: Performance of Fiber–Cement Composites Extruded with Hybrid Reinforcement (Fibers and Nanofibrils). *Waste and Biomass Valorization* 12:5743-5761. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01394-1>

Fonseca CS, Silva TF, Silva MF, Oliveira IRC, Mendes RF, Hein PRG, Mendes LM, Tonoli GHD (2016) *Eucalyptus* cellulose micro/nanofibers in extruded fibercement composites. *Cerne* 22:1–9. <https://doi.org/10.1590/01047760201622012084>

Foster EJ, Moon RJ, Agarwal UP, et al (2018) Current characterization methods for cellulose nanomaterials. *Chemical Society Reviews* 47:2609-2679. <https://doi.org/10.1039/C6CS00895J>

Fox J, Castella JC (2013) Expansion of rubber (*Hevea brasiliensis*) in Mainland Southeast Asia: what are the prospects for smallholders? *The Journal of Peasant Studies* 40:155-170. <https://doi.org/10.1080/03066150.2012.750605>

Galetakis M, Soutana A. (2016) A review on the utilization of quarry and ornamental stone industry fine by-products in the construction sector. *Construction and Building Materials* 102:769-781. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.204>

Gesoğlu M, Güneyisi E, Kocabağ ME, Bayram V, Mermerdaş K (2012) Fresh and hardened characteristics of self compacting concretes made with combined use of marble powder, limestone filler, and fly ash. *Construction and Building Materials* 37:160-170. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.092>

Gomes KMA, Soares AAV, Andrade DFCD, Gama JRV, Protásio TDP (2019) Abandoned plantations of *Hevea guianensis* Aubl. in natural forest in the Brazilian Amazon: Methods for revitalization. *Revista Agroecossistemas* 11:102-128. <http://dx.doi.org/10.18542/ragros.v11i2.8662>

Guimarães MRG, Scatolino MV, Martins MA Ferreira SR, Mendes LM, Lima JT, Guimarães Junior M, Tonoli GHD (2021) Bio-based films/nanopapers from lignocellulosic wastes for production of added-value micro-/nanomaterials. *Environmental Science and Pollution Research* 29:8665-8683. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16203-4>

Hisseine OA, Basic N, Omran AF, Tagnit-Hamou A (2018) Feasibility of using cellulose filaments as a viscosity modifying agent in self-consolidating concrete. *Cement and Concrete Composites* 94:327-340. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.09.009>

Hubbell CA, Ragauskas AJ (2010) Effect of acid-chlorite delignification on cellulose degree of polymerization. *Bioresource technology* 101:7410-7415. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.029>

Iwakiri S, Trianoski R, Raia RZ, Keinert AC, Paula CRP, Protzek GR, Kobilarz RR, Schweitzer VR (2018) Production of particleboard of *Hevea brasiliensis* (Clone RRIM 600) in mixture with three species of *Eucalyptus* used by Sao Paulo's industries. *Scientia Forestalis*, 46:31-39.

Jaramillo CM, Gutiérrez TJ, Goyanes S, et al (2016) Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. *Carbohydr Polym* 151:150–159. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.025>

JIS. Japanese Standards Association. JIS 1412–2 (2016) Test method for thermal resistance and related properties of thermal insulations-Part 2: heat flow meter apparatus.

Kan CY, Lan MZ, Kong LM, Yang JB (2013) Effect of aluminium sulfate on cement properties. In *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications Ltd. 743: 285-291. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.743-744.285>

Kastiukas G, Zhou X, Castro-Gomes J, Huang S, Saafi M (2015) Effects of lactic and citric acid on early-age engineering properties of Portland/calcium aluminate blended cements. *Construction and Building Materials* 101:389-395. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.054>

Kennedy F, Phillips GO, Willians PA (1987) *Wood and cellulose, industrial utilization, biotechnology, structure and properties*. Ellis Horwood, Chichester.

Khedari J, Suttisonk B, Pratinthong N, Hirunlabh J (2001) New lightweight composite construction materials with low thermal conductivity. *Cement and Concrete Composites* 23:65-70. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(00\)00072-X](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00072-X)

Liu M, Meyer AS, Fernando D, Silva DAS, Daniel G, Thygesen A (2016) Effect of pectin and hemicellulose removal from hemp fibres on the mechanical properties of unidirectional hemp/epoxy. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 90:724-735. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.08.037>

Liu R, Xiao H, Li H, Sun L, Pi Z, Waqar GQ, Du T, Yu L (2018) Effects of nano-SiO₂ on the permeability-related properties of cement-based composites with different water/cement ratios. *Journal of materials science* 53:4974–4986. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1906-8>

LPF. Laboratório de Produtos Florestais (2023) Sistema Nacional de Informações Florestais. Serviço Florestal Brasileiro. Database of brazilian woods. Brasília. <https://snif.florestal.gov.br/>. 14 mai. 2023.

Martins CCN, Dias MC, Mendonça MC, Durães AFS, Silva LE, Felix JR, Damásio RAP, Tonoli GHD (2021) Optimizing cellulose microfibrillation with NaOH pretreatments for unbleached *Eucalyptus* pulp. *Cellulose* 28:11519-11531. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04221-x>

Matos AC, Guimarães Júnior JB, Borges CC, Matos LC, Ferreira JC, Mendes LM (2019) Influência de diferentes composições de lâminas de *Schizolobium parahyba* var. *amazonicum* (Huber ex Ducke) Barneby e *Pinus oocarpa* var. *oocarpa* (Schiede ex Schldtl) para produção de compensados multilaminados. *Scientia Forestalis* 47(124):799-810. <https://doi.org/10.18671/scifor.v47n124.21>

Mejia-Ballesteros JE, Savastano Jr H, Fiorelli J, Rojas MF (2019) Effect of mineral additions on the microstructure and properties of blended cement matrices for fibre-cement applications. *Cement and Concrete Composites* 98:49-60. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.02.001>

Mendes JC, Barreto RR, Paula ACB, Fonseca Eloi, FP, Brigolini GJ, Peixoto RAF (2019) On the relationship between morphology and thermal conductivity of cement-based composites. *Cement and Concrete Composites* 104:103365. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103365>

Mendes RF, Viana QS, Eugênio TMC, Mendes JF, Narciso CRP, Vilela AP (2021) Study of the use of polymeric waste as reinforcement for extruded fiber-cement. *Environmental Science and Pollution Research* 28:42737-42749. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13707-x>

Mohr BJ, Biernacki JJ, Kurtis KE (2006) Microstructural and chemical effects of wet/dry cycling on pulp fiber–cement composites. *Cement and Concrete Research*. 36:1240–1251. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.03.020>

Nanko H, Asano S, Ohsawa J (1991) Shrinkage behavior of pulp fibers during drying. In: *Proceedings of the first Tappi International Paper Physics Conference, Kona* 365–374.

Nassiri S, Chen Z, Jian G, Zhong T, Haider MM, Li H, Fernandez C, Sinclair M, Varga T, Fifield LS, Wolcott M (2021) Comparison of unique effects of two contrasting types of cellulosenanomaterials on setting time, rheology, and compressive strength of cement paste. *Cement and Concrete Composites* 123:104201. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104201>

Oliveira MLC, Mirmehdi S, Scatolino MV, Júnior MG, Sanadi AR, Damasio RAP, Tonoli GHD (2022) Effect of overlapping cellulose nanofibrils and nanoclay layers on mechanical and barrier properties of spray-coated papers. *Cellulose* 29:1097–1113. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04350-3>

Onkarappa HS, Prakash GK, Pujar GH, Kumar CR, Latha MS, Betageri VS (2020) *Hevea brasiliensis* mediated synthesis of nanocellulose: Effect of preparation methods on morphology and properties. *International Journal of Biological Macromolecules* 160:1021-1028. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.188>

Pantawee S, Sinsiri T, Jaturapitakkul C, Chindaprasirt P (2017) Utilization of hemp concrete using hemp shiv as coarse aggregate with aluminium sulfate [$Al_2(SO_4)_3$] and hydrated lime [$Ca(OH)_2$] treatment. *Construction and Building Materials* 156:435-442. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.181>

Pereira TGT, Silva DW, Eugênio TMC, Scatolino MV, Carvalho Terra IC, Fonseca CS, Bufalino L, Mendes RF, Mendes LM (2020) Coconut fibers and quartzite wastes for fiber-cement production by extrusion. *Materials Today: Proceedings* 31:309-314. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.394>

Raabe J, Silva DW, Del Menezzi, CHS, Tonoli GHD (2022) Impact of nanosilica deposited on cellulose pulp fibers surface on hydration and fiber-cement compressive strength. *Construction and Building Materials* 326:126847. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126847>

Reis FMD, Ribeiro RP, Reis MJ (2020) Physical-mechanical properties of soil-cement bricks with the addition of the fine fraction from the quartzite mining tailings (State of Minas Gerais–Brazil). *Bulletin of Engineering Geology and the Environment* 79:3741-3750. <https://doi.org/10.1007/s10064-020-01765-3>

Rueden CT, schindelin J, hiner MC, dezonia BE, walter AE, arena ET, eliceiri KW (2017) ImageJ2: ImageJ for the next generation of scientific image data. *BMC Bioinformatics* 18:1-26. <https://doi.org/10.1186/s12859-017-1934-z>

Salem KS, Starkey RH, Pal L, Lucia L, Jameel H (2019) The topochemistry of cellulose nanofibrils as a function of mechanical generation energy. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8:1471-1478. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05806>

Scatolino MV, Bufalino L, Dias MC, Mendes LM, Silva MS, Tonoli GHD (2022) Copaiba oil and vegetal tannin as functionalizing agents for açai nanofibril films: valorization of forest wastes from Amazonia. *Environmental Science and Pollution Research* 1-16. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20520-7>

Scatolino MV, Fonseca CS, Gomes MS, Rompa VD, Martins MA, Tonoli GHD, Mendes LM (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. *European Journal of Wood and Wood Products* 76:1581-1594. <https://doi.org/10.1007/s00107-018-1343-7>

Silva DW, Bufalino L, Martins MA, Savastano Júnior H, Tonoli GHD, Mendes LM (2021) Superabsorbent ability polymer to reduce the bulk density of extruded cement boards. *Journal of Building Engineering* 43:103130. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103130>

Silva DW, Mendes RF, Freire C, Vilela BL, Tonoli GHD, Teixeira RS, Santos SF, Savastano Junior H (2016) Cementitious composites reinforced with Kraft pulping waste. In *Key Engineering Materials* 668:390-398. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.668.390>

Smith DS, Alzina A, Bourret J, Nait-Ali B, Pennec F, Tessier-Doyen N, Otsu K, Matsubara H, Elser P, Gonzenbach UT (2013) Thermal conductivity of porous materials. *Journal of Materials Research* 28:2260-2272. <https://doi.org/10.1557/jmr.2013.179>

Souza MJC, Melo RR, Guimarães Junior JB, Carnaval TKBDA, Pimenta AS, Mascarenhas ARP (2021) Wood–cement boards with addition of coconut husk. *Wood Material Science & Engineering* 17:1-10. <https://doi.org/10.1080/17480272.2021.1914722>

TAPPI. Technical Association of the Pulp and Paper Industry – TAPPI (2007) solvent extractives of wood and pulp. T 204 om-97. Press, Norcross.

TAPPI. Technical Association of the Pulp and Paper Industry – TAPPI (2002a) acid-insoluble lignin in wood pulp. T 222 om-02. Press, Norcross.

TAPPI. Technical Association of the Pulp and Paper Industry – TAPPI (2002b) Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 °C. T 211 om-02.

Teixeira JN, Silva DW, Vilela AP, Savastano Junior H, Siqueira BVLEV, Mendes, RF (2020) Lignocellulosic materials for fiber cement production. *Waste and Biomass Valorization* 11:2193-2200. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0536-y>

Terra ICDC, Batista FG, Silva DW, Scatolino MV, Alves Júnior FT, Martins MA, Mendes LM (2023) Mining waste and coconut fibers as an eco-friendly reinforcement for the production of concrete blocks. *Environmental Science and Pollution Research* 30:62641–62652. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-26493-5>

Tonoli GHD, Mendes RF, Siqueira G, Bras J, Belgacem MN, Savastano H (2013) Isocyanate-treated cellulose pulp and its effect on the alkali resistance and performance of fiber cement composites. *Holzforschung* 67:853-861.

Tonoli GHD, Pizzol VD, Urrea G, Santos SFD, Mendes LM, Santos V, João VM, Frías M, Savastano H (2016) Rationalizing the impact of aging on fiber–matrix interface and stability of cement-based composites submitted to carbonation at early ages. *Journal of Materials Science* 51:7929-7943. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0060-z>

Tonoli GHD, Santos SF, Joaquim AP, Savastano Junior H (2010) Effect of accelerated carbonation on cementitious roofing tiles reinforced with Lignocellulosic fibre. *Construction and Building Materials* 24:193-201. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.11.018>

Vazzoler JS, Vieira GL, Teles CR, Degen MK, Teixeira RA (2018) Investigation of the potential use of waste from ornamental stone processing after heat treatment for the production of cement-based paste. *Construction and Building Materials* 177:314-321. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.098>

Viana QS, Eugênio TMC, Sabino TPF, Scolforo JRS, Mendes RF (2022) Physical, mechanical, and thermal properties of concrete roof tiles produced with vermiculite. *Environmental Science and Pollution Research* 29:48964–48974. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19337-1>

Villarruel DCV, Novais Miranda, EH, Gomes DAC, Furtini ACC, Santos CA, Mendes LM, Guimarães Júnior JB (2023) Evaluation of the addition of wheat residues in the production of *Pinus oocarpa* agglomerated panels. *Clean Technologies and Environmental Policy* 1-8. <https://doi.org/10.1007/s10098-023-02467-6>

Xie X, Zhou Z, Jiang M, Xu X, Wang Z, Hui D (2015) Cellulosic fibers from rice straw and bamboo used as reinforcement of cement-based composites for remarkably improving mechanical properties. *Compos Part B* 78:153-161. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.03.086>

Xu K, Shi Z, Lyu J, Zhang Q, Zhong T, Du G, Wang S (2020) Effects of hydrothermal pretreatment on nano-mechanical property of switchgrass cell wall and on energy consumption of isolated lignin-coated cellulose nanofibrils by mechanical grinding. *Industrial Crops and Products* 149:112317. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112317>

Wei J, Meyer C (2015) Degradation mechanisms of natural fiber in the matrix of cement composites. *Cement and Concrete Research* 73:1-16. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.019>

Yue Y, Han J, Han G, Aita GM, Wu Q (2015) Cellulose fibers isolated from energycane bagasse using alkaline and sodium chlorite treatments: Structural, chemical and thermal properties. *Industrial Crops and Products* 76:355-363. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.07.006>

Yu J, Yao J, Lin X, Li H, Lam JYK, Leung CKY, Sham IML, Shih K (2018) Tensile performance of sustainable strain-hardening cementitious composites with hybrid PVA and recycled PET fibers. *Cement and Concrete Research* 107:110–123. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.02.013>