



TRABALHO DE GRADUAÇÃO

ENGENHARIAS 2020

CELULOSE NANOFIBRILADA: ESTUDO DA OBTENÇÃO E APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA PAPELEIRA

Caroline Pereira dos Santos¹
Marcela Renata Zenni¹
Roberta Martins da Costa Bianchi²
Universidade São Francisco
santospereiracarol@gmail.com

¹Aluna do Curso de Engenharia Química, Universidade São Francisco; Campus Bragança Paulista

²Professora Dra. Orientadora, Curso de Engenharia Química, Universidade São Francisco; Campus Bragança Paulista

Resumo. A obtenção da celulose nanofibrilada pode ser por meio de processos mecânicos, químicos ou enzimáticos. E as mesmas apresentam boas propriedades, tais como: baixa expansão térmica, alta resistência mecânica e uma fibra com maior rigidez. Este trabalho tem como objetivo estudar a celulose nanofibrilada obtida pelo processo de desfibrilação mecânica, utilizando como equipamento o moinho Masuko. Analisar a influência da aplicação das mesmas na produção de papel, por meio da comparação das propriedades mecânicas, tais como, índice de resistência à tração, ao rasgo e ao arrebentamento. Foram utilizadas fibra celulósica branqueada e celulose deslignificada de *Eucalyptus sp.*, e o moinho Super Masscolloider Masuko Sangyo para obter as CNF. Foi obtido celulose nanofibrilada com diâmetros inferiores a 100 nm e verificou que o número de passes não influencia no diâmetro médio das mesmas. Ao adicionar celulose nanofibrilada deslignificada de *Eucalyptus sp.* nas quantidades de 2 e 9% verificou que ela atuou positivamente nas propriedades mecânicas do papel, dessa forma, pode-se dizer que a celulose nanofibrilada é um potencial aditivo na produção dos mesmos. Importante destacar que nos papéis de fibras curtas a adição de CNF foi o que apresentou os melhores resultados.

Palavras-chave: celulose nanofibrilada, moinho, desfibrilação, aplicação.

Abstract. The obtaining of the nanofibrilated cellulose can be through mechanical, chemical or enzymatic processes. And they have good properties, such as: low thermal expansion, high mechanical resistance and a fiber with greater rigidity. This work aims to study a cellulose nanofibrilate obtained by the mechanical defibrillation process, using the Masuko mill as equipment. Analyze the influence of their application on paper production, by comparing the mechanical properties, such as the tensile strength, tear and burst index. Bleached cellulosic fiber and delignified cellulose from *Eucalyptus sp.*, And the Super Masscolloider Masuko Sangyo mill were used to obtain CNF. There was too much nanofibrilated cellulose with diameters less than 100 nm and found that the number of passes does not influence their average diameter. When adding delignified nanofibrilated cellulose from *Eucalyptus sp.* in the quantities of 2 and 9% it was verified that it acted positively in the mechanical properties of the paper, thus, it can be said that the nanofibrilated cellulose is a potential additive in their production. It is important to highlight that in the short fiber papers the addition of CNF was the one that presented the best results.

Key-words: nanofibrilated cellulose, mill, defibrillation, application.

Introdução

No Brasil, segundo as Estatísticas da Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ), no ano de 2018 foram produzidas aproximadamente 21 milhões de toneladas de celulose. Além disso, esse segmento encontra-se na quarta posição em relação às maiores indústrias mundiais em volume de produção (ABTCP, 2019). Pode-se

observar que esse ramo industrial vem crescendo, sendo que no ano de 2017 para 2018 houve um aumento de 8,0% na produção de celulose (Cenários Ibá, 2019).

A celulose é um carboidrato polissacarídeo formado por monômeros de glicose ligados entre si, além disso é um material renovável e encontrado em abundância na natureza (LAVORATTI, 2015). As indústrias produtoras de celulose vêm buscando inovações em seus processos industriais, a fim de agregar mais valor ao seu produto final comercializado (POTULSKI, 2016). Diante disso, as mesmas vêm desenvolvendo pesquisas e utilizando a nanotecnologia para obtenção de uma celulose em escala nanométrica que possibilite diversas outras aplicações.

A nanotecnologia se refere ao estudo de dispositivos e materiais que estão em dimensões nanométricas (PASCHOALINO et al., 2010). Os nanomateriais apresentam tamanhos entre 1 e 100 nanômetros (POTULSKI, 2016). Os mesmos têm potencial de melhorar a qualidade de vida beneficiando diversos segmentos como o alimentício, eletrônico, farmacêutico, biotecnológico, cosmético, médico-hospitalar, agrícola e de segurança nacional. A nanotecnologia é um dos ramos que mais se desenvolve atualmente, fruto dos altos investimentos em pesquisa (PASCHOALINO et al., 2010). Com base na nanotecnologia, as indústrias de celulose vêm colocando esforços no desenvolvimento e produção de uma nanocelulose, que tem como característica principal, capacidade de formar maior quantidade de ligações de hidrogênio, além de um peso molecular menor e conferindo maior propriedade quanto à rigidez e à resistência à tração, se comparada à celulose convencional (POTULSKI, 2016). Além da aplicação da celulose convencional como matéria-prima para fabricação de papéis em geral, a nanocelulose pode ser utilizada em outros mercados de maior valor agregado, tais como: membranas anti-microbiais, cimento dentário, implantes médicos, materiais iridescentes, biosensores e diagnóstico, além do próprio segmento de fabricação de papel (PEREIRA, 2017).

A nanocelulose pode ser encontrada como nanofibrilas ou nanocristais e são obtidas da própria celulose (PEREIRA, 2017). A celulose nanofibrilada (CNF) pode ser alcançada através do processo de desfibrilação mecânica de polpas celulósicas ou de fibras de madeira que podem conter ou não pré-tratamentos. No segmento de produção de papel, ganha destaque por aumentar a resistência mecânica do produto final, pois a mesma apresenta propriedade de aumentar as ligações de ponte de hidrogênio e, com isso uma retenção maior das fibras de celulose durante o processo produtivo (POTULSKI, 2016). A celulose em escala nanométrica apresenta propriedades e utilizações diferentes que a mesma em escala *bulk* (LENGOWSKI, JÚNIOR, 2019). O principal diferencial da escala nanométrica é a potencialização das propriedades físicas e/ou químicas possibilitando maior eficiência e desempenho de materiais já conhecidos. No caso da nanocelulose, características como elevada cristalinidade, rigidez, resistência à tração, e o fato de ser um material renovável e biodegradável, conferem a ela maiores opções de aplicação e vantagens se comparada à celulose (NUNES, 2014). Com isso, na indústria de papel e celulose elas estão sendo estudadas com o intuito de reduzir o consumo de produtos químicos que conferem resistência e rigidez ao papel (NUNES, 2014).

Este trabalho tem como objetivo estudar a celulose nanofibrilada obtida pelo processo de desfibrilação mecânica, utilizando como equipamento o moinho Masuko. Analisar a influência da aplicação das mesmas na produção de papel, por meio da comparação das propriedades mecânicas, tais como, índice de resistência à tração, ao rasgo e ao arrebitamento.

Celulose

A parede celular das fibras vegetais é composta por uma parede primária e uma parede secundária, e o espaço entre as mesmas são ocupados por uma matriz de lenhina, conhecido como lamelas médias (NUNES, 2014). Além disso, a parede secundária é dividida em três camadas que são denominadas como S1, S2 e S3 (Figura 1). O que as diferenciam é a orientação e organização das microfibrilas em relação ao eixo longitudinal da célula. E essas individualidades concede elasticidades e resistência à tração e compressão para as células (POTULSKI, 2016).

A celulose é um polímero e está localizada na camada S2 da parede celular secundária, é um componente de estrutura (LAVORATTI, 2015). O polímero de celulose é apresentado através da seguinte fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n é o grau de polimerização (NUNES, 2014). Além disso, é um polímero orgânico natural e mais abundante na terra, sendo aproximadamente 40% da biomassa das plantas (LAVORATTI, 2015; POTULSKI, 2016). A mesma, em grande parte são produzidas fisiologicamente por plantas, e também pode ser sintetizada por alguns fungos, bactérias e criaturas marinhas, como tunicados, ou, até mesmo sintetizada *in vitro* (LENGOWSKI, JÚNIOR, 2019; NUNES, 2014).

O monômero da celulose é a celobiose, que é composta pela junção de dois anéis de anidroglicose que se ligam através da ligação β -1,4, desta maneira, formando um polímero linear com elevado peso molecular (Figura 2). Os grupos de hidroxilas presente na celobiose possibilitam que o componente faça ligações de hidrogênio que podem ser intermoleculares ou intramoleculares (NUNES, 2014).

As ligações intramoleculares, ou seja, aquela ligação que ocorre entre as unidades de glicose da mesma molécula, ocasiona a rigidez das cadeias unitárias. Enquanto isso, as ligações intermoleculares, que são aquelas que ocorrem entre unidades de glicose de moléculas adjacentes, promovem a formação das microfibrilas, que se

alinham e formam as fibrilas, e por fim, organizam-se em camadas resultando na formação da fibra vegetal (Figura 3) (CERRO, 2016; POTULSKI, 2016).

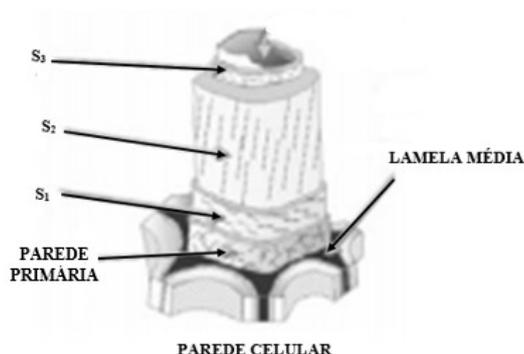


Figura 1. Estrutura da parede celular das fibras vegetais. Fonte: (KIRK, CULLEN, 1998 apud adaptada de CERRO, 2016. p.29).

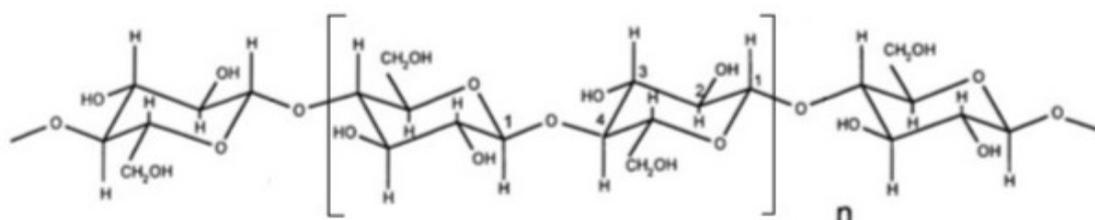


Figura 2. Estrutura da celulose. Fonte: (HON, SHIRAISHI, 2001 apud SAVIGNON, GONCALVES, 2016, p. 27).

Com isso, essas redes de ligações fazem que a celulose seja um polímero parcialmente estável, e confere às fibrilas rigidez na direção axial (LAVORATTI, 2015). Além disso, a celulose é classificada como um polímero semicristalino, pois suas fibras são formadas de duas partes, sendo uma parte cristalina, na qual, as microfibrilas estão arranjadas em uma elevada organização, e outra parte amorfa, onde as microfibrilas estão arranjadas irregularmente, como pode ser ilustrado na Figura (3), (POTULSKI, 2016). As proporções dessas partes vão variar de acordo com a fonte que foi extraída a celulose (DAMASIO, 2015). As áreas cristalinas apresentam maior alongamento e resistência à tração contraposto as áreas amorfas (POTULSKI, 2016).

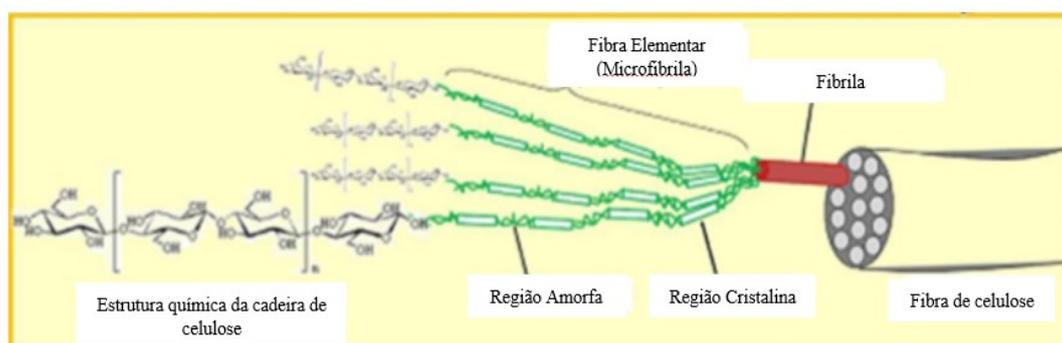


Figura 3. Estrutura da fibra de celulose. Fonte: (LAVOINE et al., 2012 apud adaptada de POTULSKI, 2016, p. 21).

O grau de polimerização da celulose pode variar de 10.000 até 15.000 (CERRO, 2016). E em cada celobiose apresenta três grupos de hidroxilas, o que possibilita a formação de ligações de hidrogênio, resultando à celulose propriedade hidrofílicas. A mesma, confere resistências a soluções alcalinas e agente oxidantes (LAVORATTI, 2015).

A celulose é utilizada na área automobilística e de construção como reforço para polímeros sintético, pois apresentam inúmeras propriedades, tais como: baixa densidade, não é tóxica, são isolantes e baixo desgaste

mecânico e alta biodegradabilidade. Porém, por ser hidrofílica acaba prejudicando em algumas aplicações, com isso, um dos materiais mais estudados que conferem alta resistência mecânica e rigidez, mais cristalina em relação à celulose são as nanocelulose (SAVIGNON, GONCALVES, 2016).

Nanocelulose

As nanoceluloses podem ser obtidas diante de qualquer fonte de biomassa lignocelulósica, como por exemplo, madeira de reflorestamento, resíduos agrícolas (bagaço de cana-de açúcar, cascas de coco e arroz), fibras de vegetais, resíduos florestais, matéria-prima para a fabricação de papel, entre outras. Com isso, as mesmas vêm ganhando destaque nas indústrias pelas tantas possibilidades de obtenção por meio de matérias-primas renováveis e biodegradáveis, que acabam gerando processos e produtos mais sustentáveis e que agredem menos o meio ambiente (Figura 4). E também, apresentam ótimas propriedades físico-mecânicas como alta resistência e rigidez e baixo peso molecular (MAGALHÃES et al., 2017; CERRO, 2016).

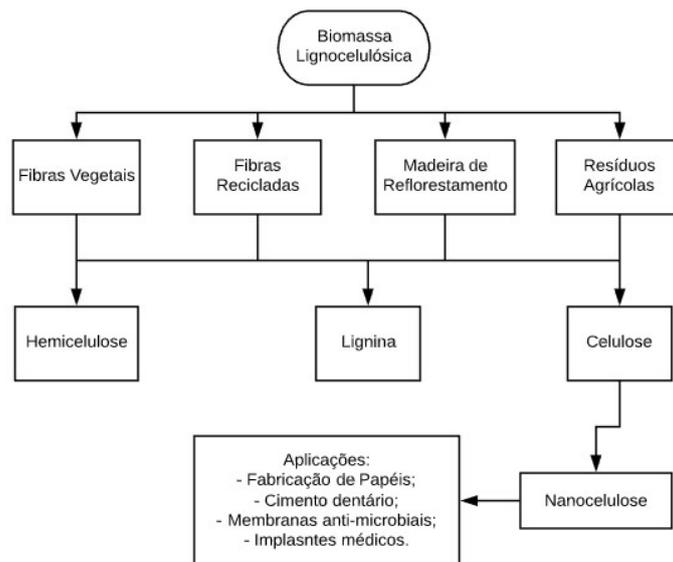


Figura 4. Fluxograma obtenção da nanocelulose.

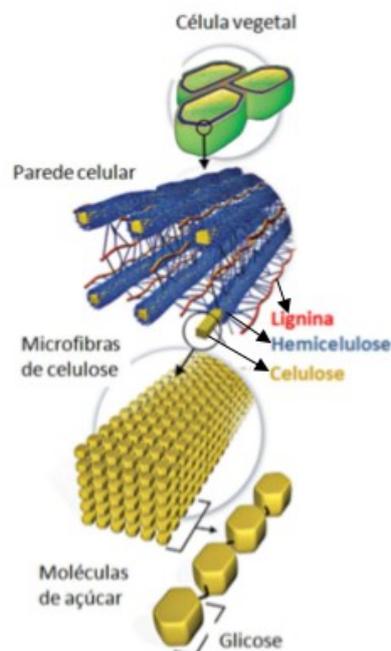


Figura 5. Estrutura da lignocelulose. Fonte: (SANDERSON, 2011 apud adaptada de SAVIGNON, GONCALVES, 2016, p. 24).

A lignocelulose é encontrada na parede celular da célula vegetal, e a mesma é formada pela interação entre celulose e hemicelulose, que são cadeias poliméricas de polissacarídeos, lignina e constituintes menores como pode ser observado na Figura 5 (SAVIGNON, GONCALVES, 2016). A lignina proporciona dureza e rigidez à parede celular, e atua como aderente entre as células. Além disso, a celulose é o principal componente de sustentação da parede celular, enquanto as hemiceluloses conferem estrutura para as fibras de celulose (MACHADO, et al., 2016).

Os nanomateriais podem ser obtidos a partir de dois métodos sendo eles *top-down* e *bottom-up* (Figura 6). O método *top-down* ou estratégia de construção de cima para baixo, consiste em obter nanomateriais por meio da miniaturização de estruturas em escala macroscópica. O método *bottom-up* ou construção de baixo para cima, se baseia no crescimento de átomos ou moléculas, por meio da automontagem ou auto-organização (BIANCHI, 2015; RIBES, et al., 2018). As nanoceluloses podem ser obtidas por ambos os métodos. O *top-down* pode ocorrer por meio de processos mecânicos dando origem às nanofibrilas ou pelo processo de hidrólise ácida resultando em nanocristais. O *bottom-up* pode ser alcançado através da biossíntese bacteriana no qual, a nanocelulose bacteriana é gerada pela atividade de bactérias em meios contendo açúcares e álcoois (RIBES, et al., 2018).

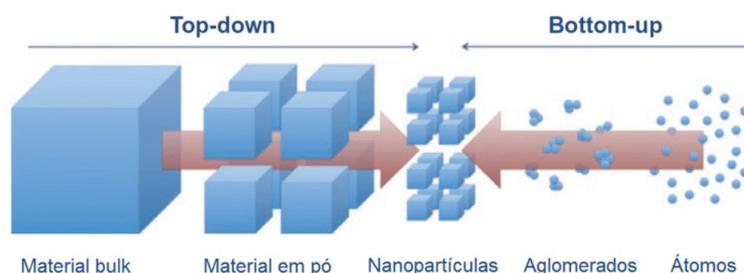


Figura 6. Abordagens de nanofabricação *top-down* e *bottom-up*. Fonte: (CHIRISCHON, 2016).

Celulose Nanocristalina (CNC)

A celulose nanocristalina também chamada de nanocristais de celulose ou *nanowhiskers* de celulose é composta pela união das regiões mais cristalinas e ordenadas das fibrilas de celulose, como pode ser visto Figura 7. Os nanocristais apresentam-se na forma de cilindros alongados e podem variar de 5 a 70 nm de diâmetro. (LAVORATTI, 2015). Esses nanocristais geralmente possuem fibras de menor dimensão que os demais (NCF e BNC), mas com alto nível de cristalinidade (SAVIGNON, GONCALVES, 2016).

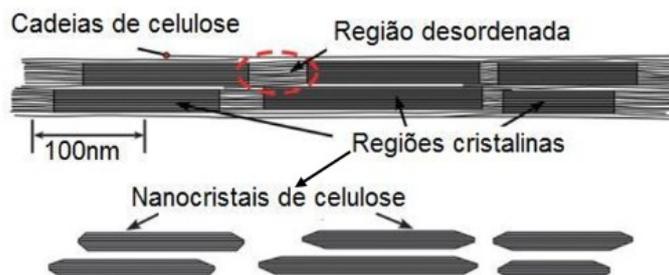


Figura 7. Ilustração nanocristais de celulose. Fonte: (MOON et al., 2011 apud adaptada de LAVORATTI, 2015, p.19).

A celulose nanocristalina pode ser obtida por hidrólise química ou enzimática, sendo que as dimensões geométricas, a morfologia e o nível de cristalinidade variam de acordo com o método utilizado (SAVIGNON, GONCALVES, 2016). Dentre esses dois métodos, o mais utilizado é a hidrólise ácida, um processo químico do tipo *top-down*, que consiste na quebra das regiões amorfas da estrutura cristalina da celulose (LAVORATTI, 2015). O ácido mais utilizado para quebra dessas regiões é o ácido sulfúrico, mas também pode ser utilizado o ácido fosfórico ou o ácido clorídrico (PEREIRA, 2017). O ataque do ácido nas fibras de celulose acontece nas regiões amorfas da celulose, pois essas possuem menor densidade em comparação às regiões cristalinas, além de serem de mais fácil acesso, como pode ser observado na Figura 8 (DAMASIO, 2015).

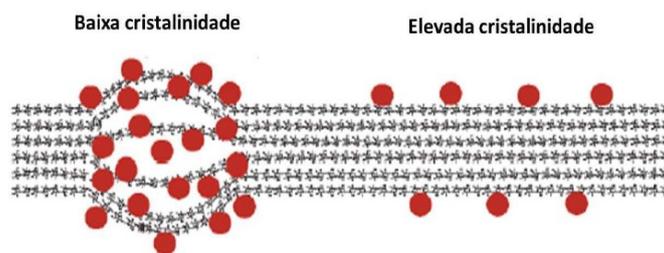


Figura 8. Hidrólise ácida em vermelho, em regiões cristalinas e amorfas. Fonte: (OKE, 2010 apud adaptada de DAMASIO, 2015, p.15).

Celulose Nanofibrilada (CNF)

A celulose nanofibrilada, também conhecida na literatura como nanofibras, microfibras, celulose nanofibrilar e celulose microfibrilar, compõe-se em nanofibras de celulose longas, flexíveis e emaranhadas (LAVORATTI, 2015; RIBES, et al., 2018). As microfibras (CMF) possuem um diâmetro entre 20 e 100 nm, e as celulosas nanofibriladas (CNF) possuem diâmetro entre 5 e 20 nm e comprimento entre 2 e 10 micrômetros. Ambas possuem regiões cristalinas e amorfas (NUNES, 2014). A sua obtenção pode ocorrer através de três processos, tais como, físico, químico e enzimático (MAGALHÃES et al., 2017). Além disso, possui um aspecto visual de um gel viscoso com uma coloração esbranquiçada (Figura 9) (LAVORATTI, 2015). E, apresenta propriedades específicas, tais como, a baixa expansão térmica e boas propriedades mecânicas e ópticas, alta resistência e rigidez e baixo peso (POTULSKI, 2016). Os processos mecânicos mais utilizados para a obtenção da CNF são de homogeneização, micromagem (desfibrilação mecânica), refinação ou microfluidização (POTULSKI, 2016; MAGALHÃES, et al., 2017). Os mesmos, têm a produção de um gel com alto teor de água, e se exposto ao um processo de secagem é transformado em pó. Além do mais, existem outros processos para obtenção da CNF, tais como, tratamentos enzimáticos, hidrólises ácidas e carboximetilação (POTULSKI, 2016).

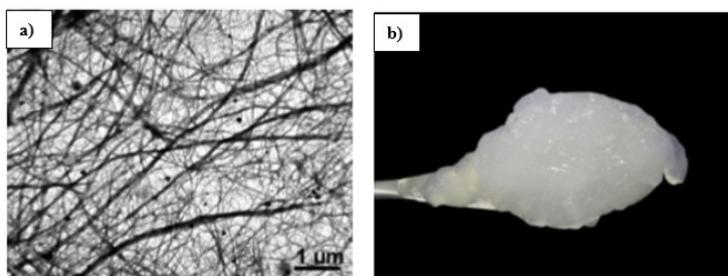


Figura 9. (a) Micrografia de transmissão da CNF obtida por fibrilação mecânica. (b) Aspecto visual do gel de CNF. Fonte: (DUFRESNE, 2013 apud adaptada de LAVORATTI, 2015, p. 23).

Na obtenção da nanocelulose fibrilada, o processo mecânico causa a desintegração da parede celular, desta forma, expondo as fibrilas e microfibrilas de celulose (POTULSKI, 2016). Além disso, este processo traz um aumento da superfície externa, proporcionando uma maior área de contato e aumento de ligação entre as fibrilas, o que resulta na melhora da resistência mecânica (MAGALHÃES, et al., 2017). E também, ocasiona uma redução no tamanho dos poros entre as nanofibrilas, desta forma, aumentando a densidade e a transparência (DAMASIO, 2015). O processo mecânico mais usual para a produção CNF é a micromagem, onde, as forças centrípetas fazem com que a polpa celulósica passe pelo espaço formado entre o disco de pedra rotativo e o disco de pedra estático (Figura 10). O contato entre a polpa e os discos de pedra causa a fibrilação das fibras, devido às forças de cisalhamento. A distância entre os discos de pedra pode ser ajustada (LAVORATTI, 2015; POTULSKI, 2016). Além do mais, o moinho de Masuko possui quatro parâmetros de processo que influenciam na obtenção da nanocelulose fibrilada, que são o número de passes da suspensão de celulose, a rotação e os distanciamento dos discos e a consistência da suspensão (POTULSKI, 2016). O número de passe consiste em uma etapa completa de passagem da suspensão de celulose pelo moinho (MAGALHÃES, et al., 2017). E para a redução de gasto de energia no processo é realizado a deslignificação das fibras celulósica, ou seja, é retirada a lignina das fibras de celulose (DAMASIO, 2015).

A nanocelulose fibrilada pode ser aplicada em vários setores industriais, tais como, indústria de papel, fármacos e cosméticos, alimentícias, eletrônica, setor têxtil etc. Na fabricação de papel, é aplicada na substituição de alguns aditivos químicos, ou também, na diminuição de na quantidade de fibras para formação de uma folha, pois a mesma confere aos papéis a porosidade e a resistência (POTULSKI, 2016).



Figura 10. (A) Moinho Super Masscolloider MKCA6-2J (Masuko Sangyo). (B) Pedra de moagem inferior móvel do Moinho Super Masscolloider. Fonte: (MAGALHÃES, 2017).

Nanocelulose Microbiana ou Bacteriana (NCB)

A nanocelulose bacteriana (NCB), celulose bacteriana, celulose microbiana ou biocelulose é produzida por microrganismos do gênero *Gluconacetobacter*, sendo o mais utilizado o microrganismo *Gluconacetobacter xylinus*. Seu processo de produção é classificado como *bottom-up*, ou seja, a celulose é sintetizada a partir de pequenas unidades, formando fibrilas em escala nanométrica (LAVORATTI, 2015; SAVIGNON, GONCALVES, 2016). As microfibrilas se juntam formando uma fita que se alonga além da célula formando uma película na interface ar-líquido da célula. O processo de formação das microfibrilas continua até depois da duplicação celular, quando a célula filha passa a produzir sua fita de celulose antes do fim do processo de divisão celular. Em seguida, a microfibrila produzida pela célula filha se encontra com a microfibrila produzida pela célula mãe formando uma única ramificação. A partir daí, a cada nova divisão celular novas ramificações vão sendo formadas, constituindo a rede de celulose microfibrilada (SAVIGNON, GONCALVES, 2016).

Aplicação da celulose nanofibrilada (CNF) na indústria papelreira

A principal matéria-prima na indústria papelreira são as fibras celulósicas que são extraídas de biomassa lignocelulósica por meio de processo mecânico ou químico. As mesmas podem ser classificadas como longas ou curtas, o que as diferenciam são os tamanhos das fibras e a origem do madeiramento que foi extraído. As fibras longas (*softwood*) podem ser oriundas de árvores de coníferas, como o gênero *Pinus* mais utilizado no Brasil. Elas possuem um comprimento médio entre 3 e 5 mm e também são estreitas e alongadas apresentando uma estrutura tubular (CERRO, 2016). São aplicadas nos segmentos de papéis para embalagem, tais como, papelão ondulado, papel cartão e *sack Kraft* (POTULSKI, 2016). Enquanto as fibras curtas (*hardwood*) podem ser oriundas de árvores de folhosas como o eucalipto, possuindo um comprimento variando entre 1 e 2 mm. São muito aplicadas em papéis para escrever e imprimir, e nos papéis *tissue*, como papel higiênico (CERRO, 2016). O processo de produção da celulose (Figura 11) se inicia com a extração das toras de madeira das florestas, em seguida, essas toras são descarregadas e processadas em descascadores, onde se transformam em cavaco. Esses cavacos são então submetidos a um processo químico conhecido como Kraft, que visa individualizar as fibras da madeira separando a lignina presente na fibra de celulose e transformando-a numa pasta celulósica (SAVIGNON, GONCALVES, 2016; LENGOWSKI, JÚNIOR, 2019).

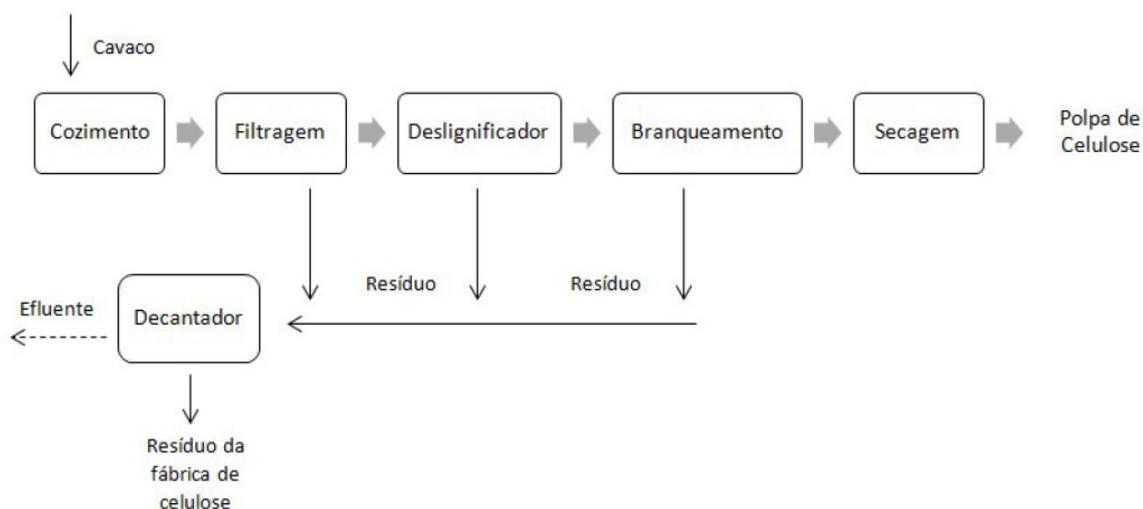


Figura 11. Processo de obtenção de celulose para fins comerciais. Fonte: (MORAES, BOJORGE et al., 2016 apud adaptada de SAVIGNON, GONCALVES, 2016, p.39).

O processo Kraft trata-se de uma ação química em que ocorre o cozimento da madeira com produtos químicos a altas temperaturas e altas pressões. É o processo mais utilizado no mundo todo, podendo variar a temperatura e pressão de acordo com a concentração dos reagentes utilizados em razão da deslignificação pretendida (CERRO, 2016). Após a etapa de deslignificação da celulose, a polpa celulósica é peneirada para remover as impurezas sólidas e em seguida é levada ao branqueamento (SAVIGNON, GONCALVES, 2016). O branqueamento da pasta celulósica tem como objetivo eliminar e/ou modificar resquícios de lignina após o cozimento, o mesmo consiste em uma série de torres com misturas diferentes de agente branqueadores, pelas quais a celulose deslignificada passa (SAVIGNON, GONCALVES, 2016). Os oxidantes utilizados para o branqueamento podem ser hipocloritos, oxigênio, peróxido de oxigênio, ozônio, perácidos ou hidróxido de sódio. Dependendo da natureza química, os reagentes podem fazer ataque nucleofílico ou eletrofílico e o meio deve ser alcalino ou ácido também dependendo do reagente. Sendo assim, pode-se ter uma sequência de torres com seus reagentes e combinações intercaladas de alcalinidade com diferentes condições operacionais (CERRO, 2016). O processo de branqueamento é opcional, visto que a polpa celulósica pode ser usada branqueada ou na coloração marrom (LENGOWSKI, JÚNIOR, 2019). Entretanto, para fins comerciais, as fibras branqueadas são as de maior interesse (CERRO, 2016).

Finalizada a etapa de branqueamento, há duas opções, (i) para a celulose ser comercializada em folhas é feita a secagem e nesta etapa, a água é retirada da polpa de celulose até se atingir o ponto de equilíbrio com a umidade relativa do ar. Em seguida, as folhas de celulose são cortadas em tamanho padrão para serem comercializadas (SAVIGNON, GONCALVES, 2016) e (ii) para o caso da produção de nanocelulose fibrilada, não ocorre a etapa de secagem, pois é feita a aplicação da polpa celulósica em um moinho, que irá convertê-la em nanofibrilas de celulose. Após o processo de produção, é importante que seja avaliada a qualidade da celulose produzida. Pois, a qualidade da celulose impacta diretamente na qualidade do papel que será produzido. O tipo de fibra, o processo de obtenção da polpa celulósica e o grau de refinação, além de fatores ligados à confecção do papel, como umidade, gramatura e pressão exercida são condições que interferem na qualidade final do mesmo (POTULSKI, 2016). A avaliação da qualidade do papel é feita com base em suas propriedades ópticas, físicas e de resistência mecânica. Nas propriedades ópticas deve ser observada a alvura, opacidade, brilho e cor do papel. Quanto às físicas podem-se observar a umidade, espessura, gramatura, densidade aparente, absorção e permeância. Já nos ensaios de resistência mecânica é feita a resistência à tração, arrebentamento e rasgo do papel (POTULSKI, 2016).

As propriedades ópticas têm maior destaque em papéis para imprimir e escrever. A opacidade está relacionada com a quantidade de luz que é transmitida através do papel e a alvura com a refletância do mesmo. Já a umidade, espessura, gramatura, densidade aparente, absorção e permeância podem influenciar diretamente nas propriedades de resistência mecânica do papel. Por isso, para papéis que estão sujeitos a esforços, como papéis para embalagem, as propriedades físicas e a resistência mecânica são as características de maior relevância (POTULSKI, 2016). É baseando-se nos resultados destas propriedades que a utilização da nanocelulose se torna tão vantajosa. Muitos estudos já comprovaram a eficiência da sua utilização como aditivo na fabricação do papel. Ela aumenta as propriedades de resistência do papel, com menor intensidade de refinação e redução na aplicação de agentes químicos e biológicos (LENGOWSKI, JÚNIOR, 2019; POTULSKI, 2016). Ou seja, ela melhora as propriedades do papel e reduz o consumo energético e de aditivos químicos na produção do mesmo.

Na indústria papelreira os benefícios da utilização da nanocelulose como aditivo na fabricação de papel incluem o aumento da resistência à tração e ruptura, baixa absorção de água, melhores propriedades de barreira para óleos, biodegradabilidade e redução de custos (LENGOWSKI, JÚNIOR, 2019; POTULSKI, 2016). Outra característica importante da nanocelulose é que ela se trata de um recurso renovável obtida através da celulose, que é encontrada abundantemente na natureza, tem baixo custo e é biodegradável (POTULSKI, 2016).

Metodologia

O presente trabalho refere-se a uma pesquisa bibliográfica baseando na pesquisa de três autores que foram Potulski (2016), Magalhães et al. (2017) e Cerro (2016).

A partir dos trabalhos de Potulski (2016) e Magalhães *et al.* (2017) pretende-se analisar a obtenção da celulose nanofibrilada, por meio do processo mecânico de desfibrilação utilizando o moinho Masuko Sangyo e a influência do número de passes no processo.

Por meio dos trabalhos de Potulski (2016) e Cerro (2016) pretende-se avaliar se a CNF possuem um potencial aditivo na produção de papel, mediante as propriedades físicas mecânicas dos papéis.

Resultados e Discussão

Processo de obtenção da nanocelulose

A celulose nanofibrilada (CNF) pode ser obtida por meio do processo mecânico de moagem utilizando como equipamento o Moinho Super Masscolloider (Masuko Sangyo). A autora Potulski (2016), usou como material de estudo a polpa de celulósica industrial de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.* obtidas pelo processo *Kraft* e fibras recicladas de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.*

A autora obteve CNF a partir da polpa celulósica virgem de *Eucalyptus sp.* primeiramente, essa polpa virgem passou pelo processo de deslignificação, na qual, o principal objetivo era deixá-la menos rígida e favorecer no processo de desfibrilação mecânica. O processo foi executado com 3% de Clorito (NaClO_2) 20 g/L a base polpa seca, e utilizou-se um volume igual de solução tampão (*Buffer*) em uma consistência de 10 g/kg por uma hora em banho-maria à uma temperatura de 90 °C. Foram executadas em quatro etapas de deslignificação nas mesmas condições e ao final de cada etapa a polpa celulósica foi lavada em água corrente, com intuito de retirar a lignina residual da polpa e resíduos da solução. O processo de deslignificação pode ser observado na Figura 12 (POTULSKI, 2016).



Figura 12. Processo de deslignificação. Fonte: (POTULSKI, 2016).

Após a realização do processo de deslignificação, as amostras foram desintegradas durante cinco minutos para se obter uma suspensão homogênea de fibras. Em seguida, essa suspensão de fibras e água à concentração de 1,0% base massa seca foi levada para o processo de desfibrilação mecânica no moinho microprocessador Super Masscolloider Masuko Sangyo e depois das passagens pelo equipamento a suspensão celulósica aderiu um aspecto de gel (POTULSKI, 2016).

O moinho é formado por dois discos de pedras que contém fissuras, de tal forma que, um disco de pedra é fixo e outro rotativo, e a abertura entre eles é ajustável. Desta maneira, o contato mecânico dos discos sobre a suspensão celulósica gera forças de cisalhamento, ocasionando fibrilamento das fibras, e conseqüentemente, reduzindo o seu tamanho. O equipamento possui quatro parâmetros de controle que podem ser ajustados e que influenciam na obtenção da celulose fibrilada, que são eles: consistência, rotação, número de passes e distância entre os discos. Os valores dos parâmetros utilizados podem ser observados na Tabela (1) (POTULSKI, 2016).

Tabela 1 - Parâmetros de controle para obtenção das nanofibrilas de celulose.

Parâmetro de controle	Condição
Consistência	1,0%
Rotação	1500 rpm
Número de passes	2, 10 e 20
Distância entre os discos	0,1 μ m

Fonte: (POTULSKI, 2016).

Em contrapartida, Magalhães e colaboradores (2017) utilizaram como material de estudo a polpa celulósica branqueada e o Moinho Super Masscolloider Masuko Sangyo modelo MKCA6-2J para a obtenção da celulose nanofibrilada. Primeiramente realizaram o ajuste da distância entre os discos de pedra do moinho com água, no qual, eles fecharam as roscas do moinho, evitando o vazamento da água e ligaram o equipamento. Os mesmos, foram ajustando a distância dos elementos de moagem através da rosca que fica na parte frontal do equipamento. A regulagem foi realizada até que corrente elétrica máxima consumida no motor foi de 3 Ampère. Essa amperagem não pode ultrapassar de 3, pois pode ocorrer o contato entre os discos, causando desgaste nos mesmos e contaminação da amostra. Após este ajuste, foi realizado o preparo da celulose em um liquidificador laboratorial, onde, em 2 litros de água destilada atingiram uma concentração de 2-3% em massa de celulose. Em seguida, inseriram essa suspensão no moinho Super Masscolloider, sob uma frequência de 1500 rpm e realizaram de 15 a 20 passes até que a amostra ficou com um aspecto de gel. Os autores após passarem a suspensão de polpa de celulósica pelo moinho obtiveram uma suspensão com aspecto gelatinoso esbranquiçado, como pode ser observado na Figura 13.

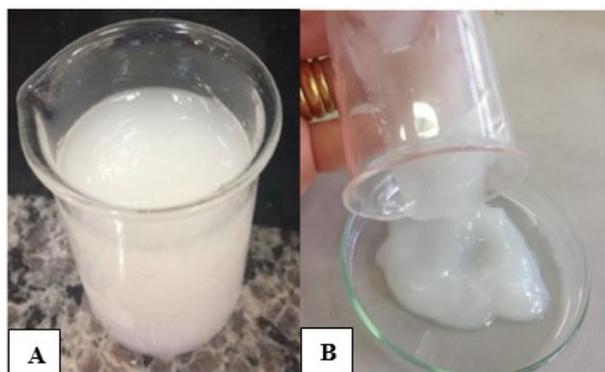


Figura 13. A) Suspensão de celulose nanofibrilada obtida pelo Magalhães et. al. (2017). B) Suspensão de celulose nanofibrilada obtida pela Potulski (2016). Fonte: (POTULSKI, 2016; MAGALHÃES et. al., 2017).

Celulose Nanofibrilada

O processo de desfibrilação mecânica provoca a degradação da celulose ocasionando a exposição e abertura das fibras, como consequência acarreta a diminuição no tamanho e um aumento da área específica das mesmas. As celuloses são desfibriladas no moinho por forças de cisalhamento provocado pelo contato mecânico entre a suspensão de celulose e os discos de pedras (CERRO, 2016). A celulose nanofibrilada possui hidroxilas em sua estrutura que fazem ligações de hidrogênio com outras nanoceluloses formando uma rede de nanofibrilas emaranhadas e desordenadas. Por esse motivo, existe uma dificuldade de isolar somente uma nanofibra (POTULSKI, 2016). Ambos autores utilizaram a microscopia eletrônica de transmissão (MET) para analisar as estruturas e as dimensões das celuloses nanofibriladas obtidas pelo processo de desfibrilação mecânica.

Por meio do processo de desfibrilação mecânica, podem ser observados quatro eventos que alteram a estrutura da fibra. O primeiro evento é a fibrilação interna, no qual os feixes de fibras ficam afrouxados, desta forma, gerando o inchamento e o aumento da flexibilidade das fibras. Como consequência desse inchamento, a reatividade da celulose irá aumentar, pois ficará mais fácil para os reagentes entrarem na mesma. Este evento é mais difícil de ser observado em microscopia. O evento seguinte é a fibrilação externa que acontece na superfície da fibra, ou seja, ocorre o processo de desfibrilação das fibrilas, porém nem todas elas se desprendem por completo. O mesmo, pode ser observado por microscopia. Quando as fibrilas se desprendem por completo da fibra, têm-se a geração das nanofibrilas como a terceira alteração. E por último há a redução dimensional da

própria fibra ocasionada pelo desgaste mecânico. Na Figura 14 é possível observar um esquema dos quatro efeitos pelas quais a estrutura da fibra passar até formar as nanofibrilas (POTULSKI, 2016).

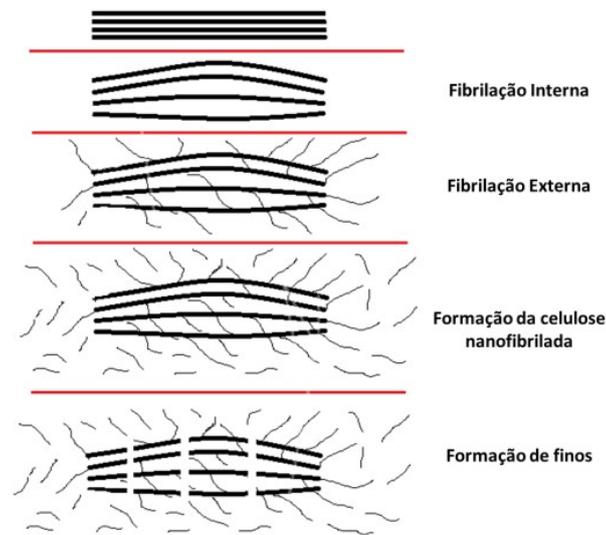


Figura 14. Possíveis alterações da estrutura da fibra devido ao tratamento mecânico. Fonte: (POTULSKI, 2016).

Potulski (2016) observou que a o processo de desfibrilação mecânica provocou a fibrilação externa das fibras, de tal forma, que delaminou a parede primária e a camada S1 expondo assim a camada S2 da parede celular. Com isso, foi possível reduzir o diâmetro das fibrilas e gerar nanocelulose fibrilada com diâmetros na escala nanométrica e comprimento na escala micrométrica. A mesma, obteve celulose nanofibrilada com diâmetro médio de aproximadamente de 30 nm. Na Figura 15 é possível notar a fibrilação gerada e os eventos que ocorrem na fibra por meio da comparação entre a imagem da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

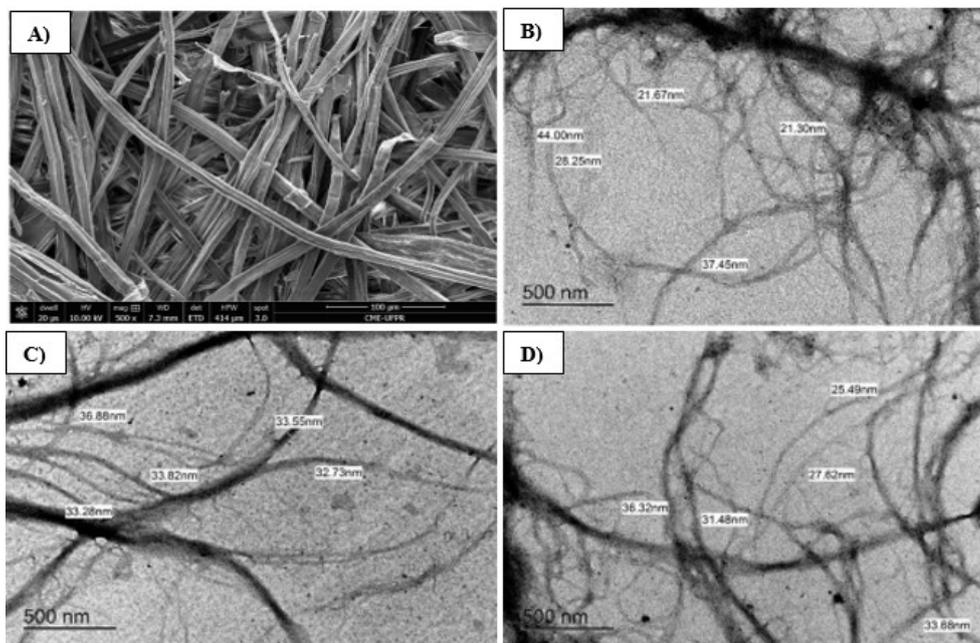


Figura 15. MEV: (A) Fibras virgens de Eucalyptus sp. MET: (B) celulose nanofibrilada obtida após 2 passes; (C) celulose nanofibrilada obtida após 10 passes; (D) celulose nanofibrilada obtida após 20 passes. Fonte: (adaptada POTULSKI, 2016).

Magalhães et al. (2017) também utilizou a microscopia eletrônica de transmissão (MET) para avaliar as dimensões das nanofibrilas de celulose produzidas após o processo mecânico (Figura 16). O mesmo observou

que o processo de desfibrilação mecânica ocasionou a fibrilação da parede celular das fibras da polpa celulósica, o que resultou na formação de nanofibras com diâmetros a partir de 4nm. Além disso, foi constatado também que a largura das fibras diminuiu de micrômetros para nanômetros.

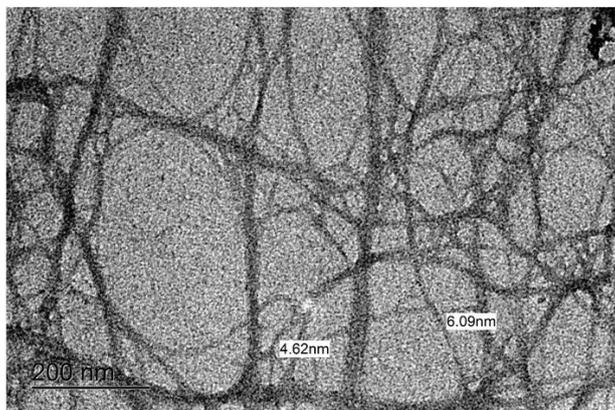


Figura 16. Microscopia de transmissão eletrônica de nanocelulose de *Eucalyptus sp.* obtida por desfibrilação mecânica. Fonte: (MAGALHÃES, et. al. 2017).

Como pode ser observado na Figura 16, obtiveram nanofibrilas de celulose com diâmetros menores de 100 nm, característica necessária para ser considerado um nanomaterial. Portanto, constatou-se que o método de obtenção de celulose nanofibrilada por meio do processo de desfibrilação mecânica foi eficiente. Quanto ao estudo referente a influência do número de passes no tamanho da nanocelulose obtida, Magalhães et al. (2017) não fez nenhuma análise, visto que ele pretendia apenas comprovar a eficiência do processo. Diferentemente dele, Potulski (2016) realizou o processo mecânico com 2, 10 e 20 passes e comparou-os. Entretanto, não foram encontradas grandes diferenças entre os diâmetros das nanoceluloses, o que comprova assim que para uma mesma consistência, o número de passes não influencia no tamanho das nanoceluloses produzidas. Contudo, a diferença notada entre os diâmetros obtidos por Magalhães e colaboradores (2017) e pela Potulski (2016) é possivelmente devido a diferença na consistência da suspensão de celulose utilizada no moinho, pois o primeiro autor utilizou uma consistência mais alta e isso faz com que tenha mais celulose e ocorra mais atrito entre as mesmas e com os discos de pedra.

Aplicação da celulose nanofibrilada no papel

De acordo com o trabalho de Potulski (2016), as folhas de papel foram confeccionadas com incorporação de celulose nanofibrilada nas fibras virgens de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.* e fibras recicladas de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.* (Figura 17). A incorporação de celulose nanofibrilada foi de 2 passes na proporção de 9%, totalizando 8 tratamentos. Para atingir a gramatura seca objetiva de $60 \pm 3 \text{ g/m}^2$, as adições de celulose nanofibrilada foram feitas com base na massa seca da folha. Para cada tratamento foram confeccionadas cinco folhas, conforme os parâmetros de confecção e secagem descritos na Tabela 2. Após confecção e secagem, as folhas de papel foram climatizadas e seguiram para os ensaios físicos e mecânicos.

Tabela 2 - Parâmetros de controle confecção e secagem das folhas.

Parâmetro de controle	Condição
Gramatura seca objetiva	$60 \pm 3 \text{ g/m}^2$
Temperatura de secagem	$90 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$
Pressão de secagem	80 kPa
Umidade final	$8 \pm 1\%$

Fonte: (POTULSKI, 2016).

Cerro (2016) utilizou dois processos, sendo um mecânico e um químico para obter celulose nanofibrilada a partir da pasta de Kraft de eucalipto branqueada (PKEB). Primeiramente, ele realizou o processo de desfibrilação mecânica com o moinho Super Massocolloider Masuko Sangyo (MKCA6-3) na suspensão de

celulose, com os parâmetros de controle de obtenção conforme a Tabela 3. O material obtido deste processo foi chamado de celulose microfibrilada (MCF).

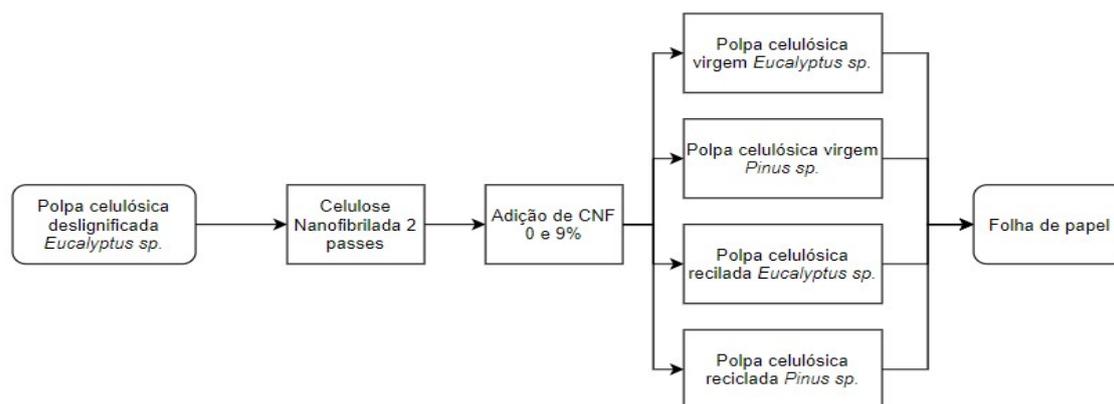


Figura 17. Fluxograma da adição de celulose nanofibrilada (CNF) na produção de papéis, conforme a Potulski (2016).

Tabela 3 - Parâmetros de controle para obtenção de celulose microfibrilada.

Parâmetro de controle	Condição
Consistência	1,0%
Rotação	1500 rpm
Número de passes	10
Distância entre os discos	0,1 mm

Fonte: (CERRO, 2016).

Posteriormente foi realizado um processo químico de oxidação mediada por TEMPO para obter as celuloses nanofibriladas. Esse processo baseia-se na oxidação das fibras de celulose por meio de um sistema reacional composto por 2,2,6,6- tetramethylpiperidine-1-oxyl radical (TEMPO), brometo de sódio (NaBr) e hipoclorito de sódio (NaClO). No qual, este mecanismo fundamenta-se em oxidar de forma extremamente seletiva o carbono que está localizado na posição 6 (C6) dos grupos hidroxilos primários da celulose em meio aquoso colocando grupos funcionais carboxílicos e grupos aldeídos com carga iônica. Com isso, são geradas repulsões eletrostáticas fortes entre as fibrilas o que fazem elas se separarem. Após esse processo químico, a suspensão de celulose nanofibrilada foi homogeneizada em uma pressão de 500 bar e em seguida a 1000 bar, a uma temperatura ambiente (CERRO, 2016). Após o processo de obtenção, a celulose nanofibrilada foi incorporada na pasta de Eucalipto branqueada (PKEB) para a produção de pape. A mesma foi adicionada em uma proporção de 2% em relação ao peso total da folha, na qual possuía uma gramatura de 90 g/m² seguindo o que descreve na norma ABNT NBR ISO 5269-: Pastas celulósicas - Preparação de folhas em laboratório para ensaios físicos. A Figura 18 representa por meio através de um fluxograma, a adição de celulose nanofibrilada na produção dos papéis.

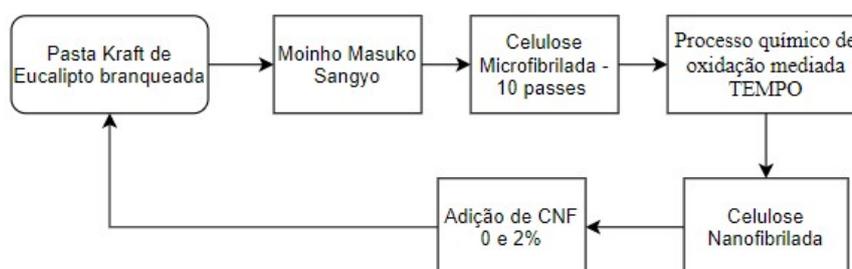


Figura 18. Fluxograma da adição de celulose nanofibrilada (CNF) na produção de papéis, conforme o Cerro (2016).

Papel com CNF

Para analisar a efetividade da aplicação de celulose nanofibrilada na produção de papel foi preciso entender o comportamento da interação entre as fibras e nanofibras, sendo assim, foram analisadas as propriedades mecânicas, tais como, índice a resistência à tração, ao arrebentamento (estouro) e ao rasgo. Segundo Potulski (2016) as propriedades foram definidas com base nas Normas Tappi, tais como, T494-om01, T403-om02 e T414-om98, respectivamente. Enquanto isso, o Cerro (2016) se baseou nas Normas da ABNT NBR NM ISO, tais como, 1924:2:2012, 2758:2007 e 2471:2001, respectivamente, para realizar os testes das propriedades mecânicas.

A interação entre as fibras do papel e as nanofibrilas podem aumentar a quantidade de ligações inter e intrafibras, ocasionando um aumento na capacidade dos elementos fibrosos de suportarem esforços de resistência, como à tração e ao arrebentamento. Isso ocorre devido ao processo mecânico de desfibrilação gerar exposição dos sítios ativos da CNF, acarretando em um maior número de ligações com a celulose do papel. Além disso, esse aumento das ligações contribui também na retenção e na formação das folhas, o que resulta em maior densidade e menor absorção de água pelo papel. Na Figura 19, pode-se observar a comparação entre uma possível interação das fibras com a celulose nanofibrilada.

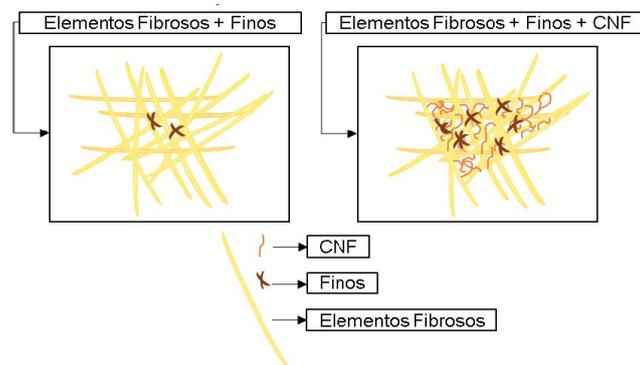


Figura 19. Possível interação entre as fibras e a celulose nanofibrilada. Fonte: (POTULSKI, 2016).

Para determinar a resistência à tração, Potulski (2016) utilizou um dinamômetro, e seu índice foi calculado por meio da relação entre a resistência à tração e a gramatura, expresso em $N.m.g^{-1}$. A Figura 20 mostra os índices de tração para as folhas produzidas de fibras virgens e recicladas de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. com adição de celulose nanofibrilada obtida de 2 passes na proporção de 9%. Cerro (2016) também obteve o mesmo comportamento com adição na pasta celulósica de 2% de celulose nanofibrilada obtida de 10 passes, como pode ser observado na Figura 21.

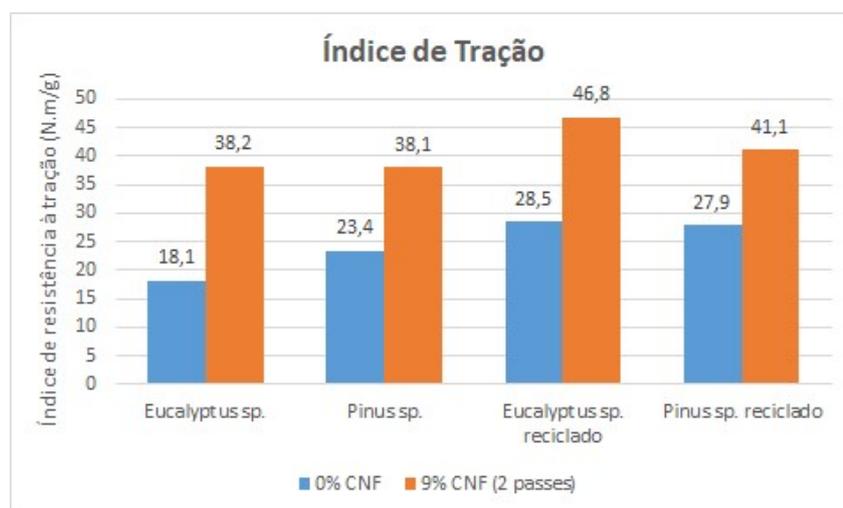


Figura 20. Índice de tração para os papéis de fibras virgens e recicladas de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. sem e com adição de celulose nanofibrilada. Fonte: (adaptada POTULSKI, 2016).

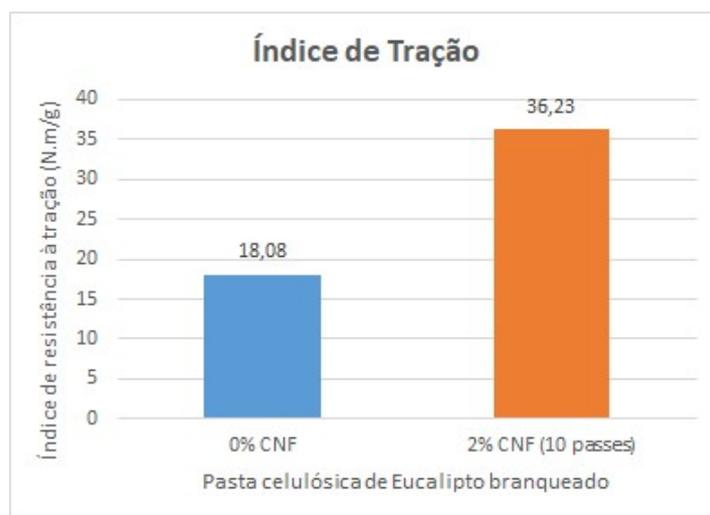


Figura 21. Índice de tração para o papel de pasta celulósica de Eucalipto branqueada sem e com adição de celulose nanofibrilada. Fonte: (adaptada CERRO, 2016).

Como pode ser observado na Figura 20, o índice de tração dos papéis aumentou com a adição de celulose nanofibrilada. Sendo, que o maior índice apresentado foi 46,8 N.m.g⁻¹ no papel de *Eucalyptus sp.* com adição de 9% de CNF obtida após 2 passes pelo equipamento. Segundo Potulski (2016), esse aumento no índice pode ser justificado pela elevada formação de ligações entre fibras e nanofibras, pois o processo de desfibrilação expõe as microfibrilas. Além disso, a mesma explica que a propriedade mecânica de tração está relacionada com as ligações interfibras que ocorrem na área específica da fibra, deste modo, o tamanho das fibras influenciam diretamente, pois quanto menor o tamanho das fibras, maior será o potencial de ligações interfibrilares e a área de ligação entre elas. Dessa forma, pode-se concluir que a CNF é um potencial aditivo para o papel, pois pelos os dois autores apresentaram um aumento no índice de tração com adição de celulose nanofibrilada.

Além disso, os papéis utilizados para embalagens são muitas vezes fabricados com celulose de fibras longas, como por exemplo, fibras de *Pinus sp.*, e os mesmos exigem que possuam boa resistência mecânica. Dessa forma, os estudos apontam que papéis de Eucalipto com adição de CNF, seja uma outra alternativa favorável para a fabricação de papéis para embalagens, levando em consideração que a produção média anual das fibras de *Eucalyptus sp.* é de 44 m³/ha/ano, sendo maior quando comparado com a produção das fibras *Pinus sp.*, que é em média 38 m³/ha/ano (POTULSKI, 2016).

Outra propriedade mecânica analisada foi a resistência ao arrebentamento (estouro) e foi calculado por meio da relação entre a resistência ao arrebentamento e a gramatura, expresso em kPa.m²/g⁻¹. A Figura 22 apresenta os resultados de Potulski (2016) com adição de celulose nanofibrilada (2 passes) em proporção de 9% nas fibras virgens e recicladas de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.* A Figura 23 apresenta os resultados alcançados por Cerro (2016) com o incremento de 2% de CNF (10 passes) na pasta celulósica de eucalipto branqueada.

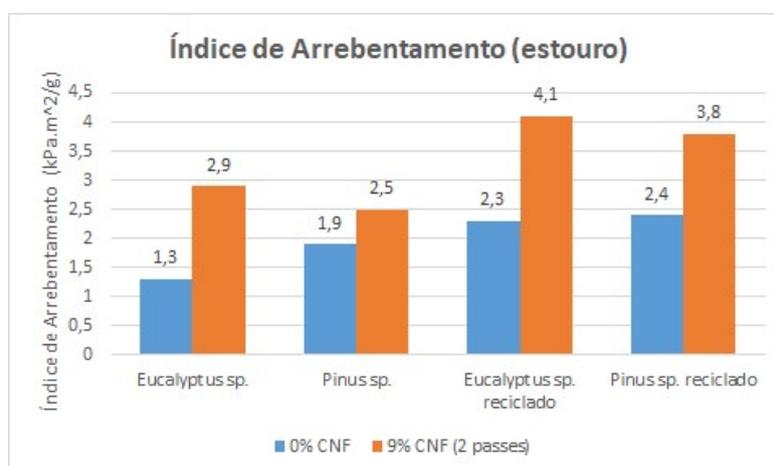


Figura 22. Índice de arrebentamento para os papéis de fibras virgens e recicladas de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.* sem e com adição de celulose nanofibrilada. Fonte: (adaptada POTULSKI, 2016).

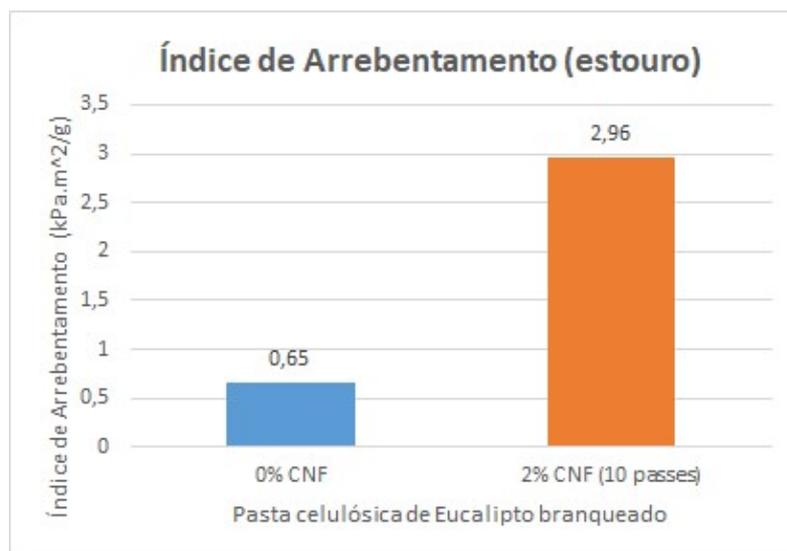


Figura 23. Índice de arrebetamento para o papel de pasta celulósica de Eucalipto branqueada sem e com adição de celulose nanofibrilada. Fonte: (adaptada CERRO, 2016).

É possível observar que houve um aumento do índice de arrebetamento com a adição da celulose nanofibrilada. As mesmas fazem com que aumente o número de ligações de hidrogênio entre elas e as fibras, ocasionando uma densa rede, de tal forma, que se resulte em mais resistência e rigidez ao papel. A variação do índice nas folhas de Eucalipto com CNF em relação a sem nanofibras foram maiores que nas folhas de Pinus, a explicação para isso é que as fibras de Eucaliptos são curtas sendo assim conseguem fazer mais ligações químicas com as nanofibras.

A última propriedade mecânica a ser analisada foi a resistência ao rasgo, o seu índice foi calculado por meio da razão entre a resistência ao rasgo e gramatura, sendo expressão $\text{mN.m}^2.\text{g}^{-1}$. A Figura 24 mostra os resultados obtidos por Potulski (2016) e a Figura 25 apresenta os resultados alcançados por Cerro (2016). Diferentemente do índice de tração e do arrebetamento, o índice de rasgo não apresentou resultados positivos para todos os níveis de tratamento. Ao analisar as duas figuras é possível ver que o incremento de celulose nanofibriladas nas fibras de Eucalipto resultou em um aumento significativo no índice de rasgo. Porém, nas fibras de *Pinus sp.* a adição não influenciou muito o índice. Dentre os fatores que podem atuar sobre a resistência ao rasgo são o comprimento das fibras, ligações entre elas e a integridades das mesmas. Dessa forma pode-se explicar porque as fibras de *Pinus sp.* não sofreram influência positiva na adição de CNF, pois as mesmas são fibras longas e o tamanho da fibra está relacionada diretamente com o potencial de ligação interfibrilares.

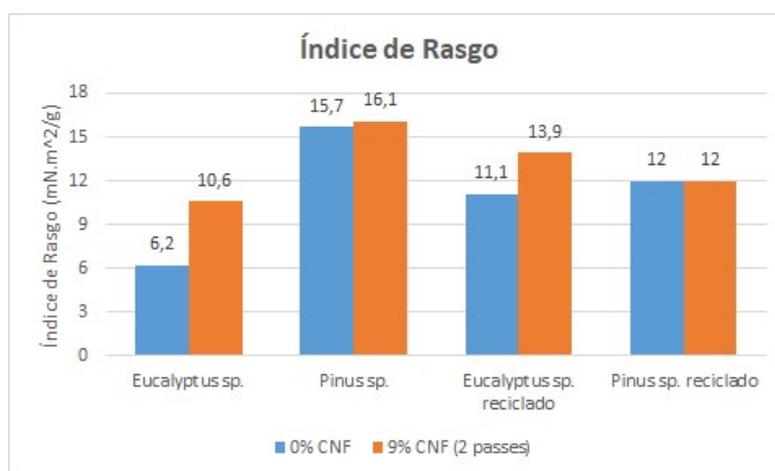


Figura 24. Índice de rasgo para os papéis de fibras virgens e recicladas de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.* sem e com adição de celulose nanofibrilada. Fonte: (adaptada POTULSKI, 2016).

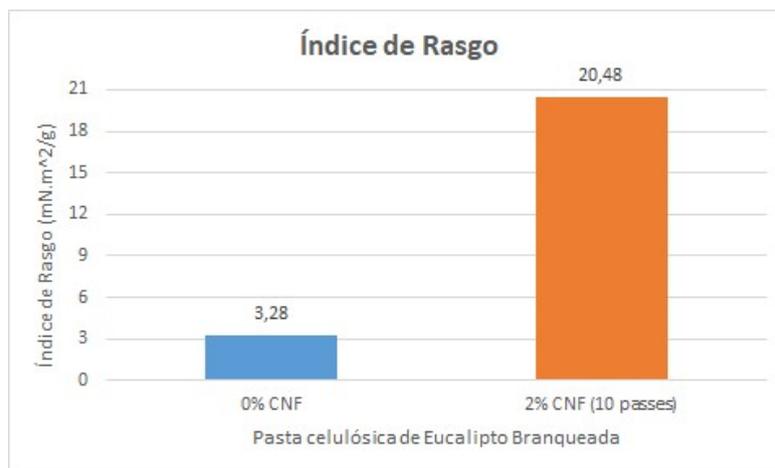


Figura 25. Índice de rasgo para o papel de pasta celulósica de Eucalipto branqueada sem e com adição de celulose nanofibrilada. Fonte: (adaptada CERRO, 2016).

Conclusões

A utilização do processo de desfibrilação mecânica pelo moinho Masuko Sangyo para obtenção de celulose nanofibrilada mostrou ser eficiente, pois as mesmas obtiveram diâmetros médios inferiores a 100 nm, desta forma, podem ser classificadas como um material nanométrico. Além disso, foi possível observar que a consistência da suspensão celulósica influencia no diâmetro final das nanofibras, porém, para uma mesma consistência de suspensão o número de passes não altera significativamente o diâmetro das nanofibras.

A adição de celulose nanofibrilada nos papéis de fibras virgens e recicladas resultou em melhora para as três propriedades mecânicas estudadas, como a resistência à tração, ao arrebentamento e ao rasgo. Ainda que com este último não tenham sido obtidos ganhos tão significativos quando comparados aos dois primeiros.

Os papéis de fibras de Eucalipto apresentaram os maiores aumentos nas propriedades mecânicas quando comparados com os papéis de fibras de Pinus, isso ocorre porque as fibras curtas apresentam maior potencial de ligações interfibrilares, resultando dessa forma maiores ligações com as celuloses nanofibriladas.

Com isso, pode-se dizer que as CNF são um potencial aditivo para o papel, principalmente para a produção de papéis de embalagens que demandam ter altas propriedades mecânicas.

Referências Bibliográficas

Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel - ABTCP. **Quem somos: O setor.** Disponível em: <<https://www.abtcp.org.br/quem-somos/osetor/o-setor>>. Acesso em: 09/05/2020.

BIANCHI, R. M. C. **Compostos Peptídicos Nanoestruturados Funcionalizados com Polianilina para Direta Imobilização da Urease.** 2015. 123 f. Tese (Programa de Pós-Graduação em nanociência e Materiais Avançados). Centro de Ciência naturais e Humanas, Universidade Federal ABC, Santo André. 2015.

CERRO, J. C. **Aplicação de nanocelulose em fibras não branqueadas para obtenção de papéis.** 2016. 178 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Departamento em Engenharia Química, São Paulo, 2016.

CHRISCHON, D. da S. **Nanotubos Magnéticos Sintetizados Por Eletrodeposição em Alumina Anódica Porosa.** 2016. 145 p. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, Santa Maria, 2016.

DAMASIO, R. A. P. **Caracterização e Aplicações de Celulose Nanofibrilada (CNF) e Nanocristalina (CNC).** 2015. 88 f. Dissertação (Pós-graduação em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

DUFRESNE, A. **Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial.** Materials Today, 2013.

GUIMARÃES, M. et al. **Estudo Prospectivo e Tecnológico da Celulose com Ênfase em Nanocelulose e Catálise: Prospective Study on the Process of Extraction of Agricultural Waste Grain Material With Simultaneous Biodiesel Production.** Cadernos de Prospecção, Salvador, v. 12, n. 3, p. 576-589, set. 2019.

- HON, D. N.-S.; SHIRAIISHI, N. (Eds.). **Wood and cellulosic chemistry**. Marcel Dekker. Inc, 2001.
- KIRK, T. K.; CULLEN, D. **Enzymology and Molecular Genetics of Wood Degradation by White-Rot Fungi**. Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry. 1998.
- LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. **Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review**. Carbohydrate Polymers, 2012.
- LAVORATTI, A. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos poliéster/nanocelulose**. 2015. 79 f. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, Caxias do Sul, 2015.
- LENGOWSKI, E. C.; JÚNIOR, E. A. B. **Sustentabilidade de Recursos Florestais**, v. 2, 155-164 p. Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2019.
- MAGALHÃE, W. L. E. et al. **Produção de nanofibrilas de celulose por desfibrilação mecânica em moinho coloidal**. Comunicado Técnico 404. Colombo, PR. Outubro, 2107.
- MACHADO, G. O. et al. **Química da Madeira no Contexto Energético**. São Carlos: EESC/USP, 2016.
- MOON, R.J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 3941-3994, 2011.
- NUNES, T. F. G. **Produção, caracterização e aplicação de nanofibras de celulose**. 2014. 73 f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química) - Universidade de Coimbra, Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.
- OKE, I. Nanoscience in nature: cellulose nanocrystals. **Studies by Undergraduate Researchers at Guelph**, v. 3, n. 2, p. 77-80, 2010.
- PASCHOALINO, M.; MARCONE, G.; JARDIM, W. **Os nanomateriais e a questão ambiental**. Quim. Nova, v. 33, n. 2, 421-430, 2010.
- PEREIRA, F. **Alternativas de uma fibra vegetal**. Revista Pesquisa FAPESP. São Paulo: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, ano 18, n. 253, mar. 2017. 70-73 p.
- POTULSKI, D. C. **Influência da nanocelulose nas propriedades físicas e mecânicas de papel primário e reciclado de pinus e eucalyptus**. 2016. 97 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Defesa: Curitiba, 16/03/2016.
- RIBES, D. D. et. al.. **Produção de suspensões nanofibrilares de celulose vegetal por meio de processo combinado - Avaliação do gasto energético**. Revista Matéria, v. 23, n.4, 2018.
- SANDERSON, K. **Lignocellulose: A Chewy Problem**. Nature, Junho, 2011.
- SAVIGNON, L. T.; GONÇALVES, V. L. **Estudo de viabilidade técnica e econômica da produção de nanocelulose**. 2016. 81 f. Trabalho (Conclusão de Curso) - Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Niterói, 2016.
- SERRA, M. **Cenários Ibá**. Indústria Brasileira de Árvores (Ibá). Disponível em: <https://iba.org/datafiles/e-mail-marketing/cenarios/56-cenarios_2.pdf>. Acesso em: 09/05/2020.
- YAMANAKA, S.; WATANABE, K.; KITAMURA, N.; IGUCHI, M.; MITSUHASHI, S.; NISHI, Y.; URYU, M. **The structure and mechanical properties of sheets prepared from bacterial cellulose**. Journal of Materials Science, v. 24, p. 3141-3145, 1989.
- ZIMMERMANN, T., PÖHLER, E., GEIGER, T. **Cellulose Fibrils for Polymer Reinforcement**. Advanced Engineering Materials, 2004.