

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
FLORESTAL

Marina Gentil

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOCELULÓSICOS
A PARTIR DE POLPA DE *Acacia mearnsii* De Wild. COM
DIFERENTES TEORES DE LIGNINA RESIDUAL**

Santa Maria, RS

2019

Marina Gentil

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOCELULÓSICOS A
PARTIR DE POLPA DE *Acacia mearnsii* De Wild. COM DIFERENTES
TEORES DE LIGNINA RESIDUAL**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Florestal**.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Cristiane Pedrazzi

Santa Maria, RS
2019

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com o(s) dado(s) fornecido(s) pelo(a) autor(a).

Gentil, Marina

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOCELULÓSICOS A PARTIR DE POLPA DE *Acacia mearnsii* De Wild. COM DIFERENTES TEORES DE LIGNINA RESIDUAL / Marina Gentil.- 2019.

73 p.; 30 cm

Orientadora: Cristiane Pedrazzi

Coorientador: Darci Alberto Gatto

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós Graduação em Engenharia Florestal, RS, 2019

1. nanocelulose 2. filmes nanocelulósicos 3. lignina residual 4. gasto energético 5. resistência mecânica I. Pedrazzi, Cristiane II. Gatto, Darci Alberto III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo

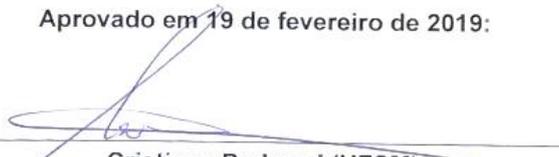
autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Marina Gentil

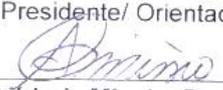
**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOCELULÓSICOS A
PARTIR DE POLPA DE *Acacia mearnsii* De Wild. COM DIFERENTES
TEORES DE LIGNINA RESIDUAL**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Florestal**.

Aprovado em 19 de fevereiro de 2019:



Cristiane Pedrazzi (UFSM)
(Presidente/ Orientadora)



André Luiz Missio, Dr. (UFSM)



Washington Luiz Esteves Magalhães, Dr. (Embrapa)

Santa Maria, RS
2019

DEDICATÓRIA

Dedico esta obra àquela que me cobriu de amor durante a vida. Que foi a causa inicial da minha dedicação aos estudos e a inspiração para a etapa final deste trabalho. Àquela que continuará sua assistência através do Plano Espiritual, emanando todo amor e força que uma mãe é capaz de enviar a seus filhos. A ti, minha mãe, Ilena Marlene Gentil (in memoriam), dedico minha Dissertação e todo o significado que a sua conclusão representa.

AGRADECIMENTOS

À espiritualidade, que me guia e protege.

Aos meus pais, Ilena (*In memoriam*) e Claudio, pela vida, por toda dedicação, incentivo e amor.

À Universidade Federal de Santa Maria, por fazer parte da minha vida acadêmica, representando um sonho realizado em cada etapa aqui vivida.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal e a todo corpo docente pelo aprendizado.

Ao Laboratório de Química da Madeira pela estrutura compartilhada e pela troca de conhecimentos com os colegas e amigos: André, Bruna, Camila, Carline, Fernanda, Guilherme, Henrique, Paulo, Rodrigo, Ronan e Rossana.

À Embrapa Florestas, pela sua importância na realização deste trabalho, disponibilizando auxílio e estrutura; e à sua equipe de estudantes e funcionários.

Ao CNPq, pela bolsa fornecida para realização desta pesquisa.

À prof^a. Dr^a. Cristiane Pedrazzi, pela confiança, orientação e delicadeza de sua amizade.

Ao pesquisador prof. Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães, pela orientação, confiança e ensinamentos.

Aos meus familiares e amigos, em especial ao meu irmão Alex, aos meus tios Ilse e Telmo e aos amigos Bruna D., Estéfane, Pacheco e Rafaela.

À Missi, minha pequena felina que me transmite paz e, sem nem saber, tem papel fundamental na minha dedicação a este trabalho.

Ao meu afilhado Matheus e às minhas afilhadas Bruna e Valentina, por trazerem cor e esperança aos meus dias.

A todos os professores, colegas e laboratórios que foram de extrema importância neste trabalho. Em especial ao prof. Ivo Demiate, da UEPG/ PR, por disponibilizar o viscosímetro; e ao amigo e colega André Missio, pelo incansável auxílio.

A gratidão é um dos mais honrados sentimentos.

A todos que participaram e deram força nesta trajetória,

Muito obrigada!

“Faça o seu melhor, na condição que você tem, enquanto você não tem condições melhores para fazer melhor ainda!” (Mário Sérgio Cortella)

RESUMO

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOCELULÓSICOS A PARTIR DE POLPA DE *Acacia mearnsii* De Wild. COM DIFERENTES TEORES DE LIGNINA RESIDUAL

AUTORA: Marina Gentil

ORIENTADORA: Cristiane Pedrazzi

A preocupação com o meio ambiente tem impulsionado pesquisas sobre a elaboração de materiais sustentáveis e biodegradáveis que reduzam os impactos ao ecossistema. No setor de celulose e papel, a nanotecnologia surge com esta responsabilidade, agregando valor à matéria-prima em escala nanométrica e conferindo ótimas propriedades à chamada nanocelulose e seus derivados. A utilização de polpa celulósica não-branqueada expande o uso da matéria-prima e evita a formação de rejeitos químicos, formados na etapa de branqueamento. Este trabalho teve por objetivo a produção de géis para formação de filmes nanocelulósicos, avaliando a influência da lignina residual nas propriedades químicas, físicas e mecânicas destes. Foram utilizadas polpas celulósicas de *Acacia mearnsii* com diferentes números kappa: 0,5 (amostra branqueada); 11,5 e 16,7. O gasto energético para a produção dos géis nanocelulósicos foi verificado durante diferentes passes no moinho desfibrilador. Os géis foram formados através de desfibrilação mecânica e caracterizados através do potencial zeta e da viscosidade, enquanto que os filmes foram caracterizados através de ensaios químicos, físicos e mecânicos. As amostras diferiram em valores com relação à presença de lignina, em que a energia gasta para a produção do gel de menor kappa foi de 0,324 kWh e para o maior kappa de 0,180 kWh. Com relação à resistência à tração destas amostras, a força necessária para o rasgo foi de 126,5 MPa e 74,9 MPa, respectivamente. O gasto energético para a produção dos géis diferiu estatisticamente entre as amostras, tornando positiva a presença de lignina. O aumento do número de passes no moinho influenciou na formação de filmes mais homogêneos e resistentes. A presença da lignina residual não conferiu propriedades antioxidantes significativas aos filmes e os tornou mais susceptíveis ao rasgo.

Palavras-chave: nanocelulose; lignina residual; filmes nanocelulósicos; gasto energético; resistência mecânica.

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF NANOCELLULOSIC FILMS FROM PULP OF *Acacia mearnsii* De Wild. WITH DIFFERENT TENORS OF RESIDUAL LIGNIN

AUTHOR: Marina Gentil

ADVISOR: Cristiane Pedrazzi

The concern with the environment has been impelling researches about the elaboration of maintainable and biodegradable materials that reduce the impacts to the ecosystem. In the pulp and paper sector, nanotechnology emerges with this responsibility, adding value to the raw material at a nanometric scale and conferring excellent properties to the so-called nanocellulose and its derivatives. The use of unbleached cellulose pulp expands the use of the raw material and avoids the formation of chemical tailings formed in the bleaching stage. This work aimed to the production of gels for the formation of nanocellulosic films, evaluating the influence of residual lignin on the chemical, physical and mechanical properties of these films. Cellulose pulps of *Acacia mearnsii* were used with different kappa numbers: 0.5 (bleached sample); 11.5 and 16.7. The energy expenditure for the production of nanocellulosic gels was verified during different passes in the defibrillator mill. The gels were formed through mechanical defibrillation and characterized by zeta potential and viscosity, while the films were characterized by chemical, physical and mechanical tests. The samples differed in values with respect to the presence of lignin, where the energy spent for the production of the lower kappa gel was 0.324 kWh and for the highest kappa of 0.180 kWh. Regarding the tensile strength of these samples, the force required for the tear was 126.5 MPa and 74.9 MPa, respectively. The energy expenditure for the production of the gels differed statistically among the samples, making positive the presence of lignin. The increase in the number of passes in the mill influenced the formation of more homogeneous and resistant films. The presence of residual lignin did not confer significant antioxidant properties to the films and made them more susceptible to the trait.

Keywords: nanocellulose; residual lignin; nanocellulosic films; energy expenditure; mechanical resistance.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Molécula de celulose.....	20
Figura 2 - Precursores da lignina	21
Figura 3 - Unidade de Fenilpropano.....	21
Figura 4 - Fibras celulósicas processadas mecanicamente	24
Figura 5 - Detalhe de um filme nanoceulósico contendo lignina residual	25
Figura 6 - Polpas celulósicas com diferentes números kappa: 0,5 (A); 11,5 (B) e 16,7 (C)	27
Figura 7 - Etapas do branqueamento: polpa não-branqueada (A), primeira etapa de branqueamento (B), segunda etapa (B), terceira e última etapa (D) .	28
Figura 8 - Moinho desfibrilador (A); Disco de pedra rotativa (B); Disco de pedra estática (C)	29
Figura 9 - Medidor de grandezas elétricas modelo Mult-K, marca Kron.....	30
Figura 10 - Detalhe do sistema de filtração do filme nanocelulósico.....	32
Figura 11 - Esquema da formação dos filmes nanocelulósicos.....	33
Figura 12 - Análise de lignina klason.....	36
Figura 13 - Analisador Dinâmico Mecânico.....	39
Figura 14 - Detalhe da amostra após aplicação de força pelo DMA	39
Figura 15 - Energia consumida nos passes em função do tempo de moagem	43
Figura 16 - Curvas do Modelo Herschel-Bulkley	47
Figura 17 - MEV da superfície dos filmes branqueados com aumento de 500x	50
Figura 18 - MEV da superfície dos filmes não branqueados (kappa 11,4) com aumento de 500x.....	50
Figura 19 - MEV da superfície dos filmes não branqueados (kappa 16,7) com aumento de 500x.....	51
Figura 20 - Micrografias realizadas em cortes transversais dos filmes nanocelulósicos dos passes 5 e 20 da amostra branqueada, com aumento de 1500x	52
Figura 21 - Micrografias realizadas em cortes transversais dos filmes nanocelulósicos dos passes 5 e 20 da amostra 11,5; com aumento de 1500x	52
Figura 22 - Micrografias realizadas em cortes transversais dos filmes nanocelulósicos dos passes 5 e 20 da amostra 16,7; com aumento de 1500x	53
Figura 23 - Relação número de passes no moinho versus tração	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teor de Sólidos das amostras.....	28
Tabela 2 - Amostras para capacidade antioxidante	40
Tabela 3 - Interpretação dos valores do AAI	41
Tabela 4 - Caracterização química dos filmes nanocelulósicos	42
Tabela 5 - Energia consumida no passe 20 de cada tratamento	44
Tabela 6 - Parâmetros do Modelo Herschel-Bulkley	46
Tabela 7 - Potencial zeta <i>versus</i> pH.....	48
Tabela 8 - Espessura, gramatura e umidade dos filmes de passe 20.....	54
Tabela 9 - Densidade aparente e absorção de água dos filmes do passe 20..	55
Tabela 10 – Propriedades mecânicas dos filmes nanocelulósicos.....	56
Tabela 11 - Capacidade antioxidante dos filmes nanocelulósicos	59

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Modelo Herschel-Bulkley	30
Equação 2 - Teor de Cinzas.....	34
Equação 3 - Teor de extrativos totais.....	35
Equação 4 - Teor de lignina insolúvel	36

LISTA DE ABREVIATURAS

%C	Teor de cinzas
%E	Teor de extrativos totais
%L	Teor de lignina insolúvel
11P20	Tratamento com kappa 11,5 desfibrilado ao nível de 20 passes
11P5	Tratamento com kappa 11,5 desfibrilado ao nível de 5 passes
16P20	Tratamento com kappa 16,7 desfibrilado ao nível de 20 passes
16P5	Tratamento com kappa 16,7 desfibrilado ao nível de 5 passes
AAI	Índice de atividade antioxidante
ANOVA	Análise de variância
BRP20	Tratamento branqueado desfibrilado ao nível de 20 passes
BRP5	Tratamento branqueado desfibrilado ao nível de 5 passes
$C_6H_{10}O_5$	Celulose
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DPPH	Radical livre 2,2-difenil-1-picrilhidrazil
HB	Modelo matemático de Herschel-Bulkley
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OCH ₃	Grupos metoxílicos
OH	Grupos hidroxílicos

SUMÁRIO

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 A ESPÉCIE	17
2.2 O MERCADO DE CELULOSE DE <i>Acacia mearnsii</i>	18
2.3 CELULOSE	19
2.4 LIGNINA.....	20
2.5 NANOFIBRILAS DE CELULOSE	23
2.6 FILMES NANOCELULÓSICOS.....	25
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	27
3.1 MATERIAL	27
3.2 GÉIS DE NANOCELULOSE	28
3.2.1 Consumo de energia	29
3.2.2 Viscosidade	30
3.2.3 Potencial Zeta <i>versus</i> pH	31
3.3 FILMES NANOCELULÓSICOS.....	31
3.3.1 Caracterização química.....	33
3.3.1.1 <i>Teor de cinzas</i>	34
3.3.1.2 <i>Teor de Extrativos totais</i>	34
3.3.1.3 <i>Teor de Lignina insolúvel</i>	35
3.3.2 Caracterização geral	37
3.3.2.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	37
3.3.3 Caracterização Física dos filmes nanocelulósicos	37
3.3.3.1 <i>Análises Físicas</i>	37
3.3.3.2 <i>Análise Mecânica Dinâmica</i>	38
3.3.4 Capacidade antioxidante	40
3.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	42
4.2 CONSUMO DE ENERGIA.....	43
4.3 VISCOSIDADE	45
4.4 POTENCIAL ZETA <i>versus</i> pH.....	47
4.5 CARACTERIZAÇÃO GERAL DOS FILMES NANOCELULÓSICOS	49
4.5.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	49
4.6 ENSAIOS FÍSICOS	53
4.6.1 Espessura, gramatura e umidade	54
4.6.2 Densidade aparente e absorção de água.....	54

4.7 ANÁLISE MECÂNICA DINÂMICA.....	56
4.8 CAPACIDADE ANTIOXIDANTE.....	59
5 CONCLUSÃO.....	61
REFERÊNCIAS.....	62

1 INTRODUÇÃO

A busca por materiais alternativos ao plástico vem estimulando pesquisas de caráter ambiental. É fato que este produto, derivado do petróleo, foi considerado revolucionador na indústria por apresentar estabilidade estrutural, durabilidade, resistência e transparência. No entanto, a sua lenta decomposição e danos causados à flora e fauna são de crescente preocupação para o meio ambiente (PIATTI; RODRIGUES, 2005). O setor de celulose e papel possui potencial para substituir este produto, como exemplo, na indústria alimentícia (ALEXANDRINO, 2017).

A celulose é um polímero natural, encontrado em vegetais, e possui características colaborativas ao meio ambiente, como a sua rápida degradação (DEMUNER, 2017). As características deste polímero podem ser potencializadas física, mecânica e quimicamente através da nanotecnologia, obtendo-se assim, a nanocelulose ou celulose nanofibrilada (KAMEL, 2007).

A nanocelulose pode ser aplicada nos mais diversificados materiais, conferindo-lhes resistência mecânica, características únicas e tornando-os ambientalmente mais corretos, como por exemplo: no setor de embalagens, como reforço (MACHADO, 2012); em compósitos poliméricos (LAVORATTI, 2015); na área da saúde bucal (VILAR, 2018); e na utilização de filmes nanocelulósicos para cicatrização de feridas (CLARO, 2017).

Segundo Eichhorn et al. (2010), as pesquisas sobre biomateriais nanoestruturados possuem a madeira como principal objeto de estudo para formação de nanocelulose. A obtenção das nanofibrilas pode-se dar através de processo mecânico, hidrólise ácida, biossíntese bacteriana, eletrofiliação e a partir do uso de solventes especiais. No entanto, os processos mecânicos se destacam por não exigirem matéria prima previamente tratada (JONOBI et al., 2012).

O uso de polpa com lignina residual reduz os custos com a matéria-prima e torna o seu rendimento mais elevado, comparado ao uso de polpa branqueada, resultando também na redução de impactos ambientais (Jiang,

2018). Segundo Nair e Yan (2015), a lignina residual recobre as fibras celulósicas, gerando uma barreira física. A energia inicial consumida no processo de obtenção da nanocelulose não branqueada dá-se para quebrar essa barreira.

A influência da lignina residual na produção de nanofibrilas de celulose foi estudada por Park et al. (2017), e sua presença foi relacionada com a redução na fibrilação. No entanto, além desta, outras propriedades obtidas no produto final devem ser levadas em consideração para comprovar a viabilidade da nanocelulose não branqueada, como exemplo: a resistência à tração e o gasto energético durante o processo.

Desta forma, este trabalho teve por objetivo produzir filmes nanocelulósicos de *Acacia mearnsii* com diferentes teores de lignina residual, a fim de identificar a influência deste composto no gasto energético durante a produção de géis nanocelulósicos, sua capacidade antioxidante e demais propriedades químicas, físicas e mecânicas dos filmes formados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A ESPÉCIE

Acacia mearnsii De Wild. é uma leguminosa arbórea de fibra curta, nativa da Austrália, pertencente à família Fabaceae. A espécie é plantada comercialmente no Brasil desde 1930, quando sementes foram importadas da África do Sul para esta finalidade (Rezende, 2001; Barichello, 2003; Oliveira, 1968). Suas folhas de coloração verde-escuras na idade adulta originaram seu nome popular “acácia-negra” (BOLAND et al., 1984).

A espécie apresenta em média de 5 a 15 metros de altura (LORENZI et al., 2003). Ocorre em diferentes tipos de solo, como arenosos e argilosos, porém, seu crescimento torna-se mais favorável em solos profundos, bem drenados e de textura fina (KODELA & HARDEN, 2002). Possui adaptação moderada a geadas, mas não responde bem a temperaturas extremas (MIDGLEY & TURNBULL, 2003).

Os plantios comerciais de *Acacia mearnsii* localizam-se em regiões de clima subtropical. Em contexto histórico, a espécie é utilizada, de forma geral, na arborização de parques (SCHNEIDER et al., 1991), na fixação de carbono atmosférico (SCHNEIDER et al., 2005), como lenha e carvão (SUYENAGA, 2015), além de extração de tanino (AGEFLOR, 2016) e produção de celulose (SUYENAGA, 2015).

Quimicamente, a madeira de acácia-negra é composta por 0,34% de materiais inorgânicos; 4,83% de extrativos totais; 16,20% de lignina insolúvel e 77,91% de holocelulose; a partir da hidrólise ácida dos carboidratos, a porcentagem de açúcares totais da espécie apresenta-se da seguinte forma: 3,36% de manose; 3,72% de galactose; 51,75% de glicose; 10,13% de xilose e 2,19% de arabinose (GIESBRECHT, 2017).

Segundo Resende (2001), a madeira da acácia-negra apresenta alta densidade (aproximadamente 600 kg/m). A sua casca possui cálcio, potássio, fósforo e magnésio. Foelkel (2008) ressalta ainda que as características

químicas da acácia-negra, principalmente o seu baixo teor de lignina dentre as folhosas, impulsiona o interesse da espécie pra fins de produção de celulose e papel.

2.2 O MERCADO DE CELULOSE DE *Acacia mearnsii*

No Rio Grande do Sul a acácia-negra é a terceira espécie florestal mais cultivada, atrás apenas de espécies dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus*. Sua produção tem como foco a extração de tanino e a produção de carvão e celulose. Como forma de facilitar o transporte para exportação dos seus produtos as empresas do estado optaram por instalar seus plantios comerciais próximos ao Porto de Rio Grande (MIDGLEY & TURNBULL, 2003; MORA, 2002).

Em 2016 a área de florestas plantadas de acácia-negra no Rio Grande do Sul era de 89,6 mil ha, correspondendo a 2,7% do território gaúcho e a 11,5% da área ocupada por florestas plantadas no estado. Com relação ao território brasileiro esta área correspondeu a quase 100% dos plantios comerciais da espécie no mesmo ano. O estado é o principal exportador de cavacos do Brasil, tendo exportado 1106 toneladas em 2016 (AGEFLOR, 2017).

Apesar do intuito primário de plantar acácia-negra para extração de tanino de sua casca, a madeira produzida no estado do Rio Grande do Sul tem sido, em parte, exportada para o Japão em forma de cavacos destinados à fabricação de celulose (SUYENAGA, 2015). Segundo Chan (2015), as principais vantagens econômicas do uso da espécie nesta indústria são a alta densidade da madeira, o alto rendimento em celulose, sua adequação para celulose kraft branqueada e em processos semi-químicos de fibra curta.

A produção em metros cúbicos de celulose de *Acacia mearnsii* analisada por Martins et al. (1983) apresentou uma produtividade 44% superior ao do *Eucalyptus grandis* estudado por Muneri (1997). O alto rendimento e as

características da sua madeira têm sido do interesse de novos clientes de mercados emergentes, como a China e a Índia, além do já assegurado mercado japonês (CHAN, 2015).

Segundo Oliveira (2007), o marco inicial da exportação de cavacos de acácia-negra para o mercado asiático deu-se na década de noventa, tendo como foco a fabricação de celulose e papel, expandindo assim, o comércio da espécie. Este fato agregou valor à madeira e ampliou a sua importância para além do mercado de lenha, carvão vegetal e chapas aglomeradas (Caldeira et al., 1998).

No ano de 2015 o Rio Grande do Sul contava com cerca de 150 mil ha cultivados com acácia-negra, sendo que a empresa Tanac S. A., maior exportadora do estado no setor, exportou em média 700 mil toneladas/ha de cavacos para a produção de celulose no mercado japonês (SENAC, 2015).

Conforme o sumário executivo da Indústria Brasileira de árvores (IBÁ, 2018), no ano de 2017 o Brasil foi o segundo maior exportador de polpa celulósica e 35% da sua área de florestas plantadas foram destinadas ao ramo de celulose e papel. No entanto, apesar de possuir excelentes propriedades para a produção neste setor e um notório comércio no exterior, a madeira de *Acacia mearnsii* não é utilizada para este fim no Brasil (GIESBRECHT, 2017).

2.3 CELULOSE

A celulose é um polímero natural encontrado em todos os vegetais e em algumas algas e bactérias. Este componente estrutural da célula vegetal, localizado principalmente na parede secundária desta, apresenta-se de forma majoritária em madeiras de folhosas e coníferas (KLOCK, 2005). Encontra-se associada às hemiceluloses e à lignina, representando de 40 a 45% das fibras da madeira (HOENICH, 2006).

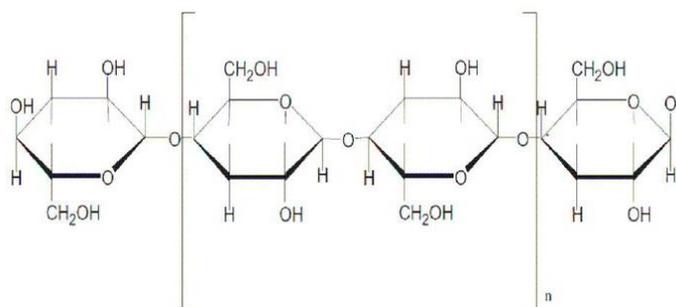
Em 1838, Payen estudou a química da celulose, constatando que sua composição contém 44,4% de carbono; 6,2% de hidrogênio e 49,3% de

oxigênio, apresentados na fórmula $C_6H_{10}O_5$ (KLOCK, 2005). De acordo com Gómez et al. (2016), a celulose possui longas cadeias, chegando a compreender entre 10000 e 15000 repetições da unidade D-anidroglicopirranose, unidas por ligações éter do tipo (1 – 4).

Caracterizando-se por ser linear e por possuir alto peso molecular, a celulose é insolúvel em solventes orgânicos por ser constituída de uma rede fibrosa, decorrente das ligações de hidrogênio, organizada por microfibrilas, as quais formam as fibrilas e estas, por fim, as fibras celulósicas (KLOCK, 2005).

Segundo Sjöstrom (1993), na unidade central, a molécula de celulose é composta pela celobiose (duas moléculas de glicose) e em suas extremidades por um grupo redutor e outro não-redutor. Seu arranjo é constituído exclusivamente por unidades de glicose (Figura 1), apresentando uma estrutura organizada e parcialmente cristalina, com estruturas ordenadas (áreas cristalinas) e outras não-ordenadas (amorfas).

Figura 1 – Molécula de celulose

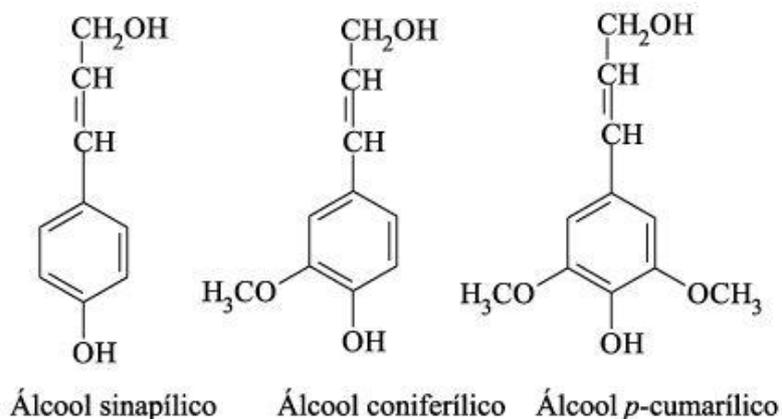


Fonte: adaptado de Klemm et al. (2011)

2.4 LIGNINA

A lignina é um polímero amorfo correspondente a quase 30% da quantidade total de componentes químicos da madeira. Seu material polifenólico tem como precursores os álcoois coniferílico, sinapílico e para-cumário (Figura 2) (FENGEL; WEGNER, 1989).

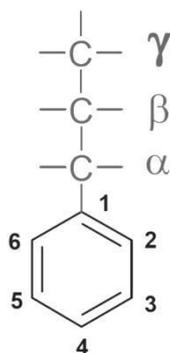
Figura 2 - Precursores da lignina



Fonte: Budziak et al. (2004)

Composta por carbono, hidrogênio e oxigênio, a lignina possui como base estrutural unidades de fenilpropano (Figura 3) ligados a grupos hidroxílicos (OH) e metoxílicos (OCH₃), os quais lhe conferem a forma de um polímero complexo e tridimensional. Sua natureza amorfa se dá devido ao fato de possuir um sistema heterogêneo, ramificado e sem repetição de sua unidade (PETTERSEN, 1984; WATKINS, 2015).

Figura 3 - Unidade de Fenilpropano



Fonte: Klock (2005)

De acordo com a Figura 3, a unidade básica de fenilpropano consiste de um anel aromático e de uma parte alifática, cadeia lateral, de 3 átomos de carbono, denominados α, β e γ (C₆-C₃ ou C₉, unidas por ligações éter e C-C).

Segundo Santos (2008), a lignina é o segundo componente mais numeroso no reino vegetal. Localiza-se, em grande parte, na lamela média da célula vegetal e possui funções fundamentais na proteção contra microorganismos e no transporte de água e nutrientes em plantas superiores. (PHILIPP e ALMEIDA, 1988).

Segundo Klock (2005), a lignina encontrada em coníferas e folhosas difere em quantidade e em estrutura. A madeira de folhosas é formada por siringila e guaiacila e possui um teor mais baixo de lignina em comparação às coníferas, as quais são formadas por guaiacila e hidroxifenila.

Para ser removido, este componente da parede celular requer grande quantidade de reagente, tornando-se indesejável no processo de polpação kraft, o qual objetiva degradar a lamela média, individualizando as fibras e removendo grande parte da lignina (TUTUS et al., 2010). A alíquota deste polímero que não é removida durante o cozimento da madeira é chamada de lignina residual, a qual confere a cor marrom à polpa kraft (SEZGI et al., 1991; BAJPAI, 2012).

No Brasil, a lignina extraída nas indústrias de celulose é comumente aplicada na geração de energia da fábrica (HERNANDEZ, 2007) e também tem sido utilizada na síntese de nanotubo de carbono (TEÓFILO, 2017), enquanto que a lignina residual serve como parâmetro, junto aos ácidos hexenurônicos, para determinar a qualidade da polpa celulósica (HERNANDEZ, 2007). Este parâmetro denomina-se Número Kappa e corresponde ao grau de deslignificação da polpa, em que de 25-30% de seu índice corresponde aos ácidos hexenurônicos formados durante a polpação, sendo o restante correspondente à lignina residual ligada à polpa de madeira de fibra curta, como no caso da acácia-negra (CORREA, 2014; GRANSTRÖM, 2001).

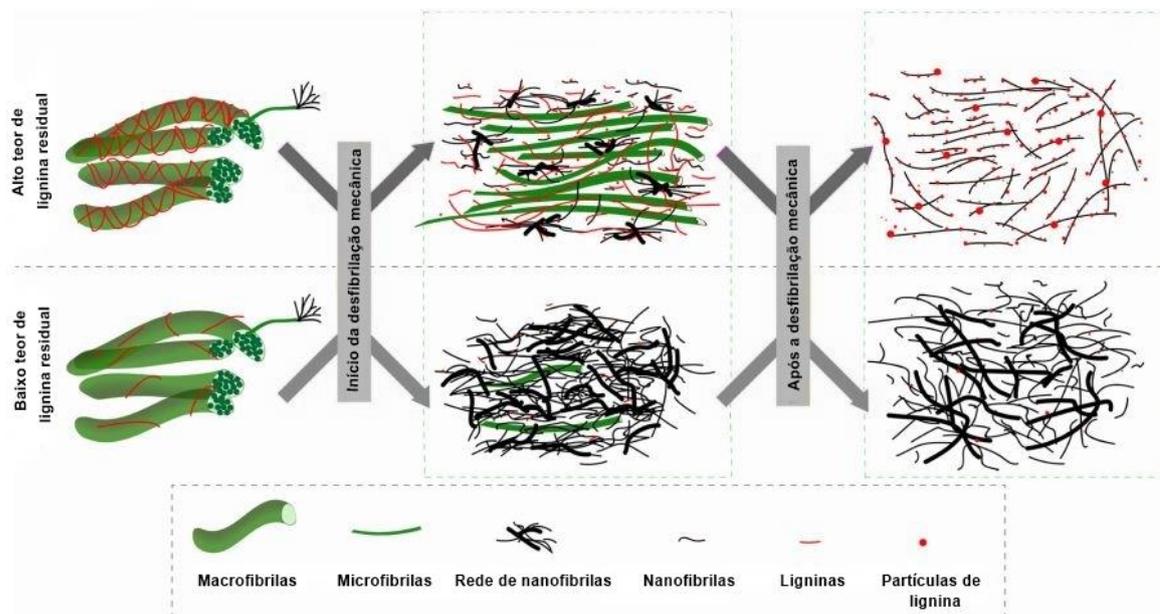
2.5 NANOFIBRILAS DE CELULOSE

A nanotecnologia vem sendo inserida nas mais diversas áreas visando a fabricação de produtos inovadores. Neste parâmetro, a nanocelulose surge como destaque não somente no setor florestal, como também nas indústrias alimentícia, farmacêutica e automotiva, aprimorando produtos comerciais (TRAVALINI, 2016).

Segundo Bufalino (2014), a nanoescala permite a formação de materiais com propriedades particulares e discrepantes aos convencionais. De acordo com Chen et al. (2011a), um material é denominado nanométrico quando ao menos uma de suas dimensões se apresentar na escala nanométrica, ou seja, menor que 100 nm (1 nanômetro = 1×10^{-7} m).

A nanocelulose pode ser obtida de diferentes formas: pelos métodos químico, biológico, mecânico (Figura 4) e eletrofiação, sendo que a desfibrilação mecânica é a técnica mais utilizada por não agredir o meio ambiente, através da ausência do uso de produtos químicos ou biológicos (JORDÃO, 2017). Os métodos mecânicos resultam na obtenção de estruturas compostas por regiões cristalinas e amorfas, podendo ser exemplificados pelos procedimentos de refino, sonificação, homogeneização em alta pressão, agitação mecânica e maceração a baixas temperaturas (SYVERUD et al., 2011; CHEN et al., 2011b).

Figura 4 - Fibras celulósicas processadas mecanicamente



Fonte: Jiang (2018)

A nanocelulose pode ser isolada a partir de diversas fontes de fibras lignocelulósicas como, por exemplo, a serragem, o bagaço de cana-de-açúcar, o algodão, a casca de soja, entre outras, no entanto, a madeira é o principal recurso para esta finalidade. A utilização destas fontes é considerada sustentável por substituir fibras sintéticas, além de atuar com baixo impacto ambiental e por ser capaz de formar produtos com consideráveis propriedades mecânicas (TRAVALINI, 2016; EICHHORN et al., 2010).

As nanofibrilas de celulose são assim denominadas para designar o material nanocelulósico livre de lignina, muito utilizado em pesquisas, que possuem como fonte polpa celulósica kraft branqueada. Sendo fonte de estudos recentes, as nanofibrilas que contém lignina residual, ou seja, a lignina que não foi retirada durante o cozimento da madeira e continua ligada aos polissacarídeos, recebem o nome de lignocelulose nanofibrilada (DEMUNER, 2017).

2.6 FILMES NANOCELULÓSICOS

Confeccionados a partir da suspensão de nanofibrilas celulósicas, os filmes nanocelulósicos (Figura 5) possuem as mais variadas fontes que contém celulose, podendo ser fabricados a partir de resíduos madeireiros gerados em indústrias (BUFALINO, 2014), de madeiras de coníferas (VIANA, 2013) e folhosas (CLARO, 2017), e a partir de materiais não madeiráveis, como fécula de mandioca, por exemplo (MARTINS, 2017).

Figura 5 - Detalhe de um filme nanocelulósico contendo lignina residual



Fonte: A autora

Em comparação ao papel convencional, os filmes de nanocelulose possuem características vantajosas em decorrência da potencialização das propriedades físicas e químicas que as nanoestruturas fornecem ao material (KAMEL, 2007). Em contraste com os papéis, os filmes apresentam maior densidade, flexibilidade, melhores propriedades mecânicas, maior transparência, menor opacidade, baixa porosidade além de significativas propriedades de barreira ao oxigênio (JONOOBI et al., 2012).

Tais características possibilitam a aplicação dos filmes nanocelulósicos em diferentes produtos das mais variadas áreas. Como exemplo, na área médica podem ser utilizados na cicatrização de feridas (CLARO, 2017); no

setor de alimentos, como embalagens, utilizados como alternativa às embalagens formadas a partir de polímeros de petróleo (VIANA, 2013); e como embalagens ativas.

O uso dos filmes nanocelulósicos leva em consideração a sua resistência mecânica para definir o uso do material (DAMASIO, 2015). Segundo Moon et al. (2011), o diâmetro dos filmes nanocelulósicos influenciam diretamente na sua resistência mecânica, em que fibras de largura entre 10 e 100 nm apresentam de 30 a 155 MPa de resistência à tração, enquanto que filmes formados por fibras com diâmetro entre 4 e 20 nm apresentam resistência entre 96 e 240 MPa.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

O material utilizado neste trabalho foi procedente de uma pesquisa em parceria com uma indústria brasileira de tanino, localizada no estado do Rio Grande do Sul (GIESBRECHT, 2017). Foram utilizadas polpas celulósicas kraft de *Acacia mearnsii* com três diferentes números kappa: 0,5 (polpa branqueada) e 11,5; 16,7 (polpas não-branqueadas), apresentadas na Figura 6.

Figura 6 - Polpas celulósicas com diferentes números kappa: 0,5 (A); 11,5 (B) e 16,7 (C)



Fonte: A autora.

Parte da polpa celulósica de número kappa 11,5 foi utilizada para obtenção da polpa branqueada. O processo de deslignificação, adaptado de Wise et al.(1946), consistiu em adicionar 15g de acetato de sódio, 15g de clorito de sódio a 80% e 100 gotas de ácido acético glacial diluídas em 1600 mL de água destilada, para cada 100g de polpa absolutamente seca. Dentro de uma capela, o material permaneceu em banho-maria a 80°C por 1 hora. O processo foi repetido três vezes (Figura 7), retirando-se o excesso de clorito de sódio e de acetato de sódio, a cada intervalo, com água em abundância.

Figura 7 - Etapas do branqueamento: polpa não-branqueada (A), primeira etapa de branqueamento (B), segunda etapa (C), terceira e última etapa (D)



Fonte: A autora.

3.2 GÉIS DE NANOCELULOSE

Os géis de nanocelulose foram produzidos a partir das polpas celulósicas kraft branqueada e com diferentes teores de lignina residual apresentadas anteriormente.

Para a produção dos géis de nanocelulose com o mesmo teor de sólidos, a quantidade, em gramas absolutamente seca (a.s.), do material celulósico foi a mesma nas amostras. Assim, o teor de sólidos, apresentado na Tabela 1, foi utilizado como base para o cálculo de obtenção de suspensões de celulose nanofibrilada com 1,5% de concentração em base seca.

Tabela 1 - Teor de Sólidos das amostras

Amostra	Teor de Sólidos (%)
PB	16,72
P11	22,30
P16	20,10

Fonte: A autora.

Em que: PB - polpa celulósica branqueada; P11 - polpa celulósica de kappa 11,5; P16 - polpa celulósica de kappa 16,7

Em balança analítica de precisão foi pesado o equivalente a 30 g (a.s) das diferentes amostras. As polpas foram inseridas, individualmente, em um

liquidificador laboratorial e homogeneizadas com 2L de água destilada, formando uma pasta.

O material homogeneizado foi inserido em um moinho Super Mascoloider Masuko Sangyo (Figura 8-A), para desfibrilação mecânica no Laboratório de Tecnologia da Madeira da Embrapa Florestas. A rotação utilizada no equipamento foi de 1500 rpm (rotações por minuto) e o número de passes estabelecido foi um total de vinte, em que cada passe é contado quando a suspensão passa pelo moinho em um ciclo de moagem completo.

O moinho é composto por um disco de pedra rotativa (Figura 8-B) e outro de pedra estática (Figura 8-C), os quais atuam com forças de compressão e de cisalhamento sobre o material celulósico. A abertura entre os discos é ajustável e determinante para o resultado final das suspensões.

Figura 8 - Moinho desfibrilador (A); Disco de pedra rotativa (B); Disco de pedra estática (C)



Fonte: A autora.

3.2.1 Consumo de energia

O gasto energético para a produção de suspensões nanocelulósicas por processo mecânico foi avaliado através de um medidor de grandezas elétricas Mult-K da marca Kron (Figura 9). O equipamento foi acoplado ao moinho desfibrilador medindo a energia ativa positiva em kWh. O consumo de energia

foi medido de forma ininterrupta e os dados foram coletados ao final dos passes 5, 10, 15 e 20 para cada amostra.

Figura 9 - Medidor de grandezas elétricas modelo Mult-K, marca Kron



Fonte: A autora

3.2.2 Viscosidade

A viscosidade dos géis de nanocelulose foi registrada na Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), em parceria com a Embrapa Florestas, no estado do Paraná. Foram utilizados 8g de amostra dos passes 5 e 20 de cada tratamento para realização das análises.

Foi utilizado um viscosímetro rotacional modelo RVDV-II+PRO da marca Brookfield. A taxa de cisalhamento foi aumentada continuamente a cada 10 segundos, de 0,5 a 200 s⁻¹. As medições se encerravam quando o torque alcançasse o limite do equipamento: 115%.

Para obtenção das curvas de tensão de cisalhamento e de deformação foi utilizado o modelo Herschel-Bulkley, como mostra a Equação 1:

Equação 1 - Modelo Herschel-Bulkley

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n$$

Em que:

τ = tensão de cisalhamento (Pa)

τ_0 = tensão residual (Pa)

k = índice de consistência (Pa.s)

$\dot{\gamma}$ = taxa de deformação (s^{-1})

n = índice de comportamento do fluido

3.2.3 Potencial Zeta *versus* pH

Para determinação das curvas de potencial zeta em função do pH, as suspensões nanocelulósicas do passe 20 de cada tratamento foram diluídas em água destilada na proporção de 1:50 (v/v). O pH das amostras foi ajustado em 3,0; 5,0; 7,0; e 9,0 utilizando o pHmetro de bancada da marca Ion e para o ajuste foi utilizado hidróxido de sódio 0,1M e ácido clorídrico 0,1M.

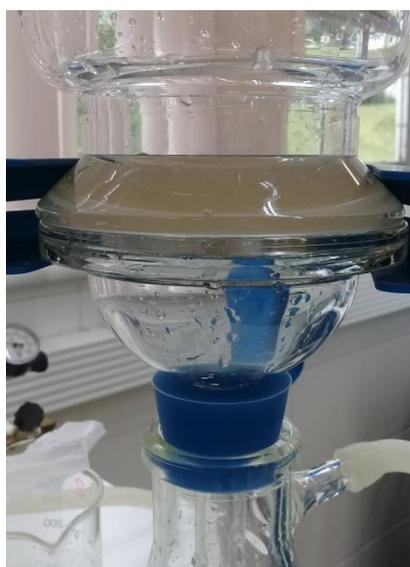
As suspensões foram submetidas a ultrassons de alta intensidade por 3 minutos a 300w, num processor ultrassônico VC 505, da Sonics & Materials. As medições do Potencial Zeta foram realizadas na Universidade Estadual de Ponta Grossa, em parceria com a Embrapa Florestas, utilizando-se um equipamento Zetasizer Nano ZS90, da Malvern Panalytical.

3.3 FILMES NANOCELULÓSICOS

Os filmes nanocelulósicos foram produzidos a partir dos géis de celulose nanofibrilada com concentração de 1,5%. A massa de gel necessária para a formação dos filmes foi calculada a partir da gramatura estabelecida de 30 g/m². O material foi diluído em água destilada e agitado por um minuto para homogeneização e posterior filtragem.

As amostras pesadas em balança analítica de precisão e diluídas passaram por um sistema completo de filtração a vácuo Advantec, como mostra no detalhe da Figura 10. Este sistema consiste em um funil de 300 mL com placa porosa, uma garra de alumínio em formato de pinça, um vidro cilíndrico sinterizado (com diâmetro de 90 mm) e um kitasato de 1000 mL acoplado à bomba de vácuo.

Figura 10 - Detalhe do sistema de filtração do filme nanocelulósico



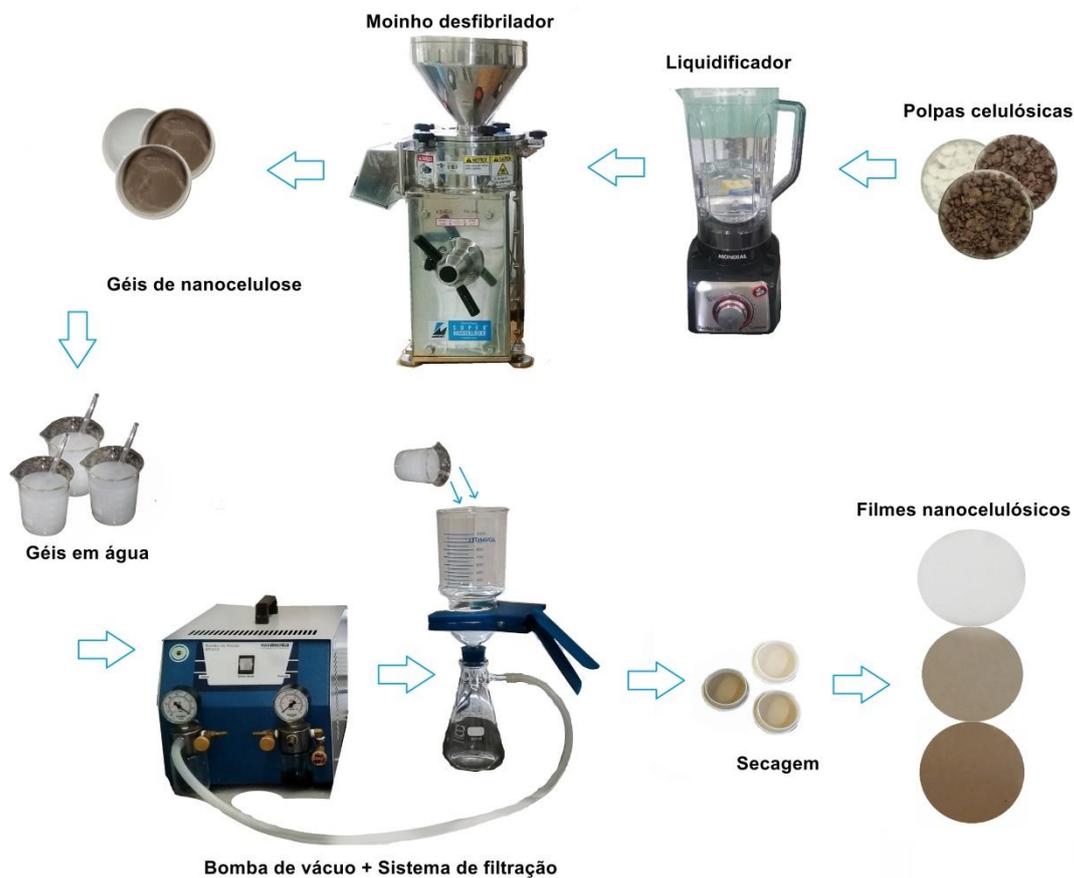
Fonte: A autora

Sob a placa porosa do funil foi inserida, para cada amostra, uma membrana de nylon com $0,22\mu$ de abertura e 90 mm de diâmetro, formando filmes com 70 mm de diâmetro. A retirada da membrana de nylon com o filme formado deu-se quando todo o material em fase líquida ficou retido no kitassato.

A secagem dos filmes foi realizada em temperatura ambiente (24°C), num período de 24h. Os filmes nanocelulósicos secaram naturalmente sob a membrana de nylon, e nas bordas desta foram utilizados canos de PVC de 2,5cm de altura e 7,5 cm de diâmetro para manter a membrana esticada e assim auxiliar na formação de filmes sem ondulações.

A Figura 11 ilustra as etapas que as polpas celulósicas passaram até serem transformadas em filmes nanocelulósicos.

Figura 11 - Esquema da formação dos filmes nanocelulósicos



Fonte: A autora.

3.3.1 Caracterização química

As análises químicas dos filmes nanocelulósicos foram realizadas no Laboratório de Tecnologia da Madeira da Embrapa Florestas e no Laboratório de Química da Madeira da Universidade Federal de Santa Maria.

3.3.1.1 Teor de cinzas

O teor de componentes inorgânicos dos filmes foi determinado a partir da incineração do material em um forno do tipo mufla, a 525 °C, segundo a Norma TAPPI T211 om-93 (TAPPI, 1994). Para cada amostra, foi pesado 1 grama de filme nanocelulósico (a.s.) em cadinhos de porcelana. A análise foi realizada em triplicata.

O cálculo para determinação do teor de cinzas pelo método gravimétrico é apresentado na Equação 2.

Equação 2 - Teor de Cinzas

$$\%C = \frac{PC}{P}$$

Em que:

%C = Teor de cinzas (%)

PC = Peso das cinzas, em gramas

P = Peso do filme nanocelulósico (a.s.), em gramas

3.3.1.2 Teor de Extrativos totais

A norma TAPPI T204 cm-85 (adaptada) foi utilizada para determinar o teor de extrativos totais dos filmes nanocelulósicos (TAPPI, 1994). Para cada amostra pesou-se 2g de amostra absolutamente seca (a.s.) em um cartucho, o qual foi inserido em um aparelho extrator do tipo soxhlet completo.

As extrações ocorreram em três etapas: etanol e tolueno, em proporção 1:2, durante 7 horas; solução de etanol, por aproximadamente 5 horas; e, por fim, extração em água destilada, onde as amostras permaneceram submersas em banho-maria por 1 hora a 90° C.

As amostras foram filtradas com água destilada com o auxílio de uma bomba de vácuo e levadas à estufa com temperatura de 105° C. O experimento foi realizado em triplicata e o teor de extrativos totais determinado por método gravimétrico, conforme a Equação 3:

Equação 3 - Teor de extrativos totais

$$E\% = \frac{P1 - P2}{P1} \times 100$$

Em que:

E% = Teor de extrativos (%).

P1 = Peso inicial da amostra, em gramas.

P2 = Peso da amostra livre de extrativos, pós-estufa, em gramas.

3.3.1.3 Teor de Lignina insolúvel

A lignina insolúvel (Klason) presente nos filmes nanocelulósicos foi determinada a partir da norma TAPPI T222 om-98 (adaptada) (TAPPI, 1994). Para cada tratamento, foi pesado 1g de amostra absolutamente seca (a.s.) livre de extrativos e adicionados 15 mL de ácido sulfúrico a 72%. A reação com o ácido ocorreu em temperatura próxima a 20° C durante 2 horas.

As amostras foram transferidas a elermeyers de 1000 mL, contendo 560 mL de água destilada, os quais foram conectados ao condensador do aparelho de extração sokhlet (Figura 12) para não ocorrer variação na concentração [lignina/ água]. Depois de 4 horas de fervura, as amostras foram filtradas em cadinhos-filtrantes de porosidade 2 com o auxílio de uma bomba de vácuo.

Figura 12 - Análise de lignina klason



Fonte: A autora

O experimento foi realizado em triplicata. O concentrado de 560 mL de água destilada com lignina solúvel foi armazenado em refrigeração para análise de carboidratos totais das amostras.

O teor de lignina insolúvel foi calculado segundo a Equação 4:

Equação 4 - Teor de lignina insolúvel

$$\%L = \frac{P1}{P2} \times 100$$

Em que:

%L = Teor de lignina insolúvel (%).

P1 = Peso do resíduo, em gramas.

P2 = Peso inicial da amostra (a.s.) livre de extrativos, em gramas.

3.3.2 Caracterização geral

A caracterização geral dos filmes nanocelulósicos foi realizada no Departamento de Engenharia Química, localizado na Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/ RS.

3.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram analisadas as morfologias dos filmes nanocelulósicos branqueados e não-branqueados formados através de suspensões dos passes 5 e 20 do moinho desfibrilador. As amostras sofreram rasgos manuais para melhor visualização de suas micrografias.

Os filmes nanocelulósicos foram inseridos em porta amostras com 12 mm de diâmetro, denominados stubs, sobre fita de carbono dupla-face e recobertos por ouro. As magnificações variaram na faixa de 100x a 10kx.

O Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado é do modelo VEGA 3 SBU, da marca TESCAN com detector SE (elétrons secundários), pertencente ao Laboratório de Processos Ambientais (LAPAM) da Universidade Federal de Santa Maria.

3.3.3 Caracterização Física dos filmes nanocelulósicos

3.3.3.1 Análises Físicas

Para a determinação do teor de umidade dos filmes nanocelulósicos utilizou-se a norma T412 – om02 (TAPPI, 2002a). As amostras foram pesadas em balança analítica de precisão e secas em estufa a 105° C, até obterem

peso constante. A diferença em gramas (g) representa a quantidade de água contida nos filmes e é expressa em porcentagem (%).

A análise da espessura dos filmes foi determinada utilizando um paquímetro Fowler modelo Ultra Cal V, realizando a medição com 5 repetições.

Para determinação da gramatura do material seguiu-se a Norma T410-om02, a qual relaciona a massa em gramas pela área em metro quadrado de amostras de filmes nanocelulósicos (TAPPI, 2002b).

A densidade aparente é a relação entre gramatura e espessura dos filmes nanocelulósicos e foi determinada a partir da Norma T220-om01 (TAPPI, 2001).

A Norma T441-om98 determina, pelo método Coob, a quantidade de água absorvida em 1 m² dos filmes nanocelulósicos a partir de um dado intervalo de tempo. Neste experimento foi adotado o tempo de 60 segundos (TAPPI, 1998).

3.3.3.2 *Análise Mecânica Dinâmica*

Os filmes nanocelulósicos foram cortados em dimensões de 20 mm de comprimento, 8 mm de largura, possuindo em média 0,02 mm de espessura. Os corpos-de-prova dimensionados (Figura 15 – C) permaneceram em ambiente restrito, dentro de um dessecador, com umidade controlada com ácido sulfúrico a 43%.

O equipamento Analisador Dinâmico Mecânico (DMA) modelo Q800, da TA Instruments (Figura 13) foi utilizado para coleta dos dados mecânicos dos filmes nanocelulósicos. As análises foram executadas nas seguintes condições: força de rampa de 1 N/min a 18 N, sem variação de temperatura, a 30° C.

Figura 13 - Analisador Dinâmico Mecânico



Fonte: A autora

Foram realizadas 5 repetições para cada amostra dos filmes branqueados e não-branqueados (passes 5, 10, 15 e 20). A Figura 14 mostra o detalhe do filme após o rompimento do filme.

Figura 14 - Detalhe da amostra após aplicação de força pelo DMA



Fonte: A autora

3.3.4 Capacidade antioxidante

A capacidade antioxidante das amostras (Tabela 2) foi analisada conforme o Comunicado Técnico da Embrapa Florestas (MAGALHÃES, 2018).

Tabela 2 - Amostras para capacidade antioxidante

Legenda	Nome da amostra
BRP20	Branqueada
11P20	Kappa 11,5
16P20	Kappa 16,7

Fonte: A autora

Para cada amostra, pesou-se 2,5 mg a.s., transferindo-as para um balão volumétrico de 5 mL, completando-se este com dioxano a 90%. As soluções de amostra com dioxano foram submetidas a 3^o minutos de ultrassom e, logo após, foram transferidas a tubos de ensaio (com tampa), para armazenamento.

Preparou-se uma concentração de 500 mg.L⁻¹ de antioxidante e, a partir desta, foram preparadas mais duas concentrações: 250 mg.L⁻¹ e 100 mg.L⁻¹. Em seguida, foram calibradas as curvas do radical livre DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazilo).

Para determinação da capacidade antioxidante das amostras, transferiu-se 0,1 mL das soluções de lignina, em ambiente escuro. Foram adicionados 3,9 mL de solução de DPPH 60 µmol.L⁻¹, obtendo três concentrações: 12,5 mg⁻¹, 6,25 mg⁻¹ e 2,5 mg⁻¹. Preparou-se uma solução controle de dioxano 90% e de radical livre DPPH.

Foram realizadas leituras no tempo zero e de 30 em 30 minutos. O tempo de leitura estabelecido levou em consideração a redução e a estabilização da absorbância, a qual ocorre quando todo o antioxidante é consumido pela reação com o radical livre.

A Tabela 3 apresenta a interpretação do índice de atividade antioxidante (AAI).

Tabela 3 - Interpretação dos valores do AAI

AAI	Atividade Antioxidante
< 0,5	Fraca
0,5 a 1	Moderada
1 a 2	Forte
> 2	Muito forte

Fonte: Bezerra (2016).

3.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As análises estatísticas dos resultados foram realizadas utilizando o software Sisvar, versão 5.6 (FERREIRA, 2014). Os dados foram analisados levando em consideração a diferença de tratamentos entre géis nanocelulósicos não-branqueados (11P20 e 16P20) e branqueado (BRP20).

Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) para constatação da existência ou não de diferença significativa entre os tratamentos, a um nível de significância de 5%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A caracterização química realizada a partir dos filmes nanocelulósicos, apresentam valores semelhantes aos da polpa de origem, pois foram obtidos através de desfibrilação mecânica, sem adição de reagentes (DEMUNER, 2017). A Tabela 4 apresenta os dados gerados a partir das amostras do passe 20, em que os baixos teores dos componentes químicos estruturais e não-estruturais da madeira de *Acacia mearnsii* são decorrentes da polpação kraft. Este processo degrada os polissacarídeos os quais apresentam teores drasticamente inferiores ao da madeira de origem (LAINE; STENIUS, 1994).

Tabela 4 - Caracterização química dos filmes nanocelulósicos

Amostra	Extrativos totais (%)	Lignina insolúvel (%)	Cinzas (%)
BRP20	0,41	0,07	0,016
11P20	0,58	0,39	0,038
16P20	0,16	2,12	0,045

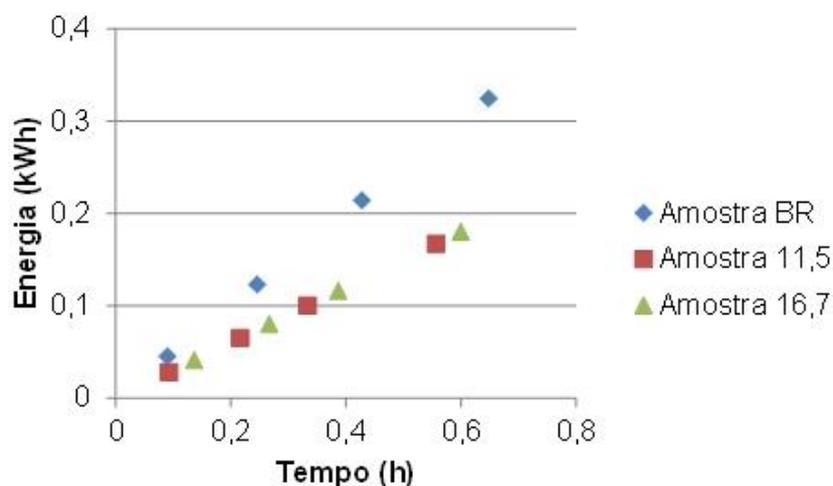
Fonte: A autora.

Comumente, as folhosas possuem de 2% a 3% de extrativos em sua composição (AREA, 2008). No entanto, após o processo de cozimento da madeira estes valores podem oscilar entre 0,09% e 0,5%. A lignina, por exemplo, pode compor 27% da madeira e reduzir seu teor a 3% em polpa não branqueada após cozimento (LAINE; STENIUS, 1994). De acordo com a literatura, os teores de extrativos, lignina e cinzas encontram-se dentro da faixa comumente encontrada após processo químico de polpação.

4.2 CONSUMO DE ENERGIA

A Figura 15 apresenta as medições realizadas para cada tratamento durante a passagem da polpa no moinho, em que foram medidas a energia consumida (kWh) e o tempo de passagem das polpas/ géis nanocelulósicos nos passes: 5, 10, 15 e 20, para géis de mesma consistência (1,5%).

Figura 15 - Energia consumida nos passes em função do tempo de moagem



Fonte: A autora.

Observa-se que as amostras que contêm um teor mais elevado de lignina residual em sua composição inicialmente obtiveram maior gasto energético do que na passagem da polpa branqueada e de menor número kappa 11,5. No entanto, os resultados mostram uma pequena tendência da reversão deste padrão no decorrer da desfibrilação, em que ao final do processo as amostras contendo lignina residual consumiram menos energia para a formação dos géis.

A Tabela 5 apresenta os dados de energia consumida, em kWh e tempo, em horas, para produção dos géis nanocelulósicos com 20 passagens pelo moinho desfibrilador. A ANOVA aponta que houve diferença significativa entre os valores, demonstrando que a presença de lignina residual nas amostras interferiu de modo significativo na energia consumida final do processo.

Tabela 5 - Energia consumida no passe 20 de cada tratamento

ANOVA		
Tratamento	Energia consumida (kWh)	Tempo (h)
BRP20	0,324	0,648
11P20	0,167a	0,557
16P20	0,180a	0,600

Fonte: A autora.

Onde: as médias seguidas de mesma letra indicam que não houve diferença significativa ao nível de 5% de significância (95% de confiabilidade).

Em que: BRP20 refere-se à amostra de gel branqueado com 20 passagens pelo moinho; e assim sucessivamente com 11P20 referindo-se ao gel de kappa 11,5; e 16P20 ao gel de kappa 16,7.

Em estudo semelhante, Ribes (2018) mediu o tempo e a energia consumida para a produção de géis nanocelulósicos de *Eucalyptus spp.* A autora utilizou polpa não-branqueada e branqueada e obteve como resposta dados lineares de energia consumida (kwh) por tempo (h). Assim como no presente trabalho, a produção de gel nanocelulósico branqueado obteve gasto energético maior do que para a produção de géis não-branqueados.

Ribes (2018) encontrou valores de 0,216 kwh a 0,583h para a produção do gel branqueado, o qual consumiu mais energia do que a produção do gel não-branqueado, com energia consumida de 0,209 kWh a 0,516h. Ao passo que, no presente trabalho, as polpas de *Acacia mearnsii* também seguiram esta tendência, consumindo mais energia para a produção de gel branqueado (0,324 kWh a 0,648h) do que para o gel não-branqueado que possuía maior teor de lignina residual (0,180 kWh a 0,600h).

Jiang (2018) analisou a influência da lignina residual durante o processo mecânico e comprovou que esta retardou a fibrilação inicial devido à sua barreira física, no entanto, facilitou a fibrilação no decorrer do processo. Rojo (2015) salienta que a produção de lignocelulose nanofibrilada (LCNF)

proporciona rendimentos mais elevados e de baixo custo, além de um menor impacto ambiental.

A presença da lignina nas polpas celulósicas sugere, num primeiro momento, que esta interfira no processo mecânico de desfibrilação. No entanto, a prática nos mostra dados que comprovam a não interferência desta e até mesmo torna a sua presença desejável por consumir menos energia, além de compensar com outros fatores, como a não necessidade de utilizar reagentes para realizar o branqueamento do material, cooperando com o meio-ambiente.

4.3 VISCOSIDADE

A Tabela 6 apresenta os parâmetros das curvas ajustados ao modelo reológico Herschel-Bulkley (HB). Nota-se que os melhores valores de R^2 encontrados foram para as amostras que receberam maior quantidade de passes no moinho desfibrilador.

A viscosidade dos géis pode caracterizar a degradação da celulose no processo de desfibrilação (VIANA, 2013). Potulski (2016) encontrou valores mais baixos para a viscosidade dos géis proporcionalmente ao aumento da desfibrilação. No entanto, torna-se evidente no presente trabalho o aumento da viscosidade em relação à intensificação do número de passes das suspensões no moinho para todas as amostras.

Tabela 6 - Parâmetros do Modelo Herschel-Bulkley

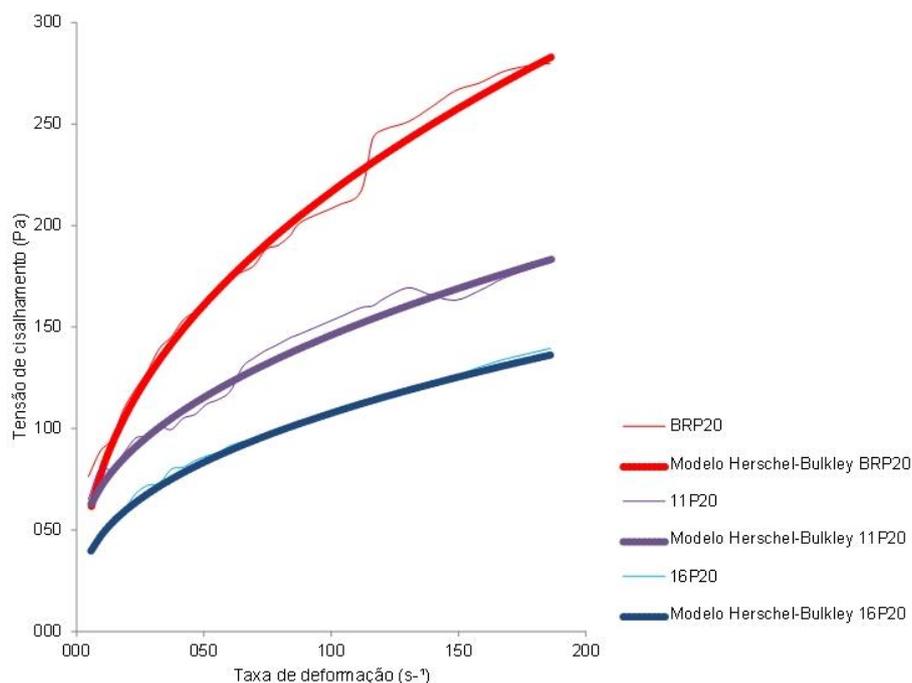
Amostra	Modelo Reológico: Herschel-Bulkley				
	τ (N/m ²)	k (Pa)	n	R ²	Viscosidade (mPa.S)
BRP5	1,296	1,869	0,460	0,26b	66,3c
BRP20	6,684	28,351	0,437	0,98a	149,0a
11P5	0,000	104,795	0,169	0,12	3,5
11P20	36,977	12,970	0,466	0,97a	98,0b
16P5	3,096	6,460	0,169	0,21b	12,5
16P20	15,198	13,149	0,427	0,99a	74,5bc

Fonte: A autora.

Médias seguidas pelas mesmas letras na mesma coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

A Figura 16 apresenta os gráficos da tensão de cisalhamento em relação à taxa de deformação dos tratamentos que apresentaram melhores valores de R². O modelo de Herschel-Bulkley foi utilizado para ajustar as curvas por combinar o comportamento plástico do gráfico de Bingham com a curva da lei de potência, apresentando um modelo mais preciso para medir a propriedade viscosa dos géis nanocelulósicos (Sun et al. 2016).

Figura 16 - Curvas do Modelo Herschel-Bulkley



Fonte: A autora.

A viscosidade é um dos parâmetros que indicam boa resistência mecânica (a partir de um valor mais elevado daquela) tão importante quanto a sua estabilidade na produção de materiais compactos (MALUCELLI, 2018). No entanto, o seu estudo de forma isolada não conclui sobre a sua influência nas propriedades físicas e mecânicas dos filmes (VIANA, 2013).

4.4 POTENCIAL ZETA *versus* pH

A Tabela 7 apresenta os valores do potencial zeta dos tratamentos com 20 passes no moinho em função de diferentes pHs: 3,0; 5,0; 7,0 e 9,0.

Tabela 7 - Potencial zeta *versus* pH

	Amostra	pH	Potencial Zeta (mV)
Amostra branqueada	BRP20	3,0	-13,9
Amostra branqueada	BRP20	5,0	-31,2
Amostra branqueada	BRP20	7,0	-31,1
Amostra branqueada	BRP20	9,0	-33,5
Amostra Kappa 11,5	11P20	3,0	-12,2
Amostra Kappa 11,5	11P20	5,0	-23,2
Amostra Kappa 11,5	11P20	7,0	-26,3
Amostra Kappa 11,5	11P20	9,0	-22,9
Amostra Kappa 16,7	16P20	3,0	-13,9
Amostra Kappa 16,7	16P20	5,0	-26,3
Amostra Kappa 16,7	16P20	7,0	-30,3
Amostra Kappa 16,7	16P20	9,0	-29,7

Fonte: A autora

Segundo Silva (1999), valores como os encontrados em grande parte das amostras analisadas (-12,2 e -29,7) são considerados instáveis e podem flocular, indicando formação de aglomerados. Hubbe (2007) justifica a tendência do potencial zeta em ficar menos negativo de acordo com o aumento do grau de desfibrilação.

Nota-se que as amostras de lignoceluloses nanofibriladas não apresentaram valores altos de potencial zeta, indicando que as partículas têm tendência a se aglomerarem facilmente. Lengowisk (2016) afirma que deverão ser aplicados métodos físicos ou mecânicos caso se deseje dispersar a nanocelulose com baixo potencial zeta em outras soluções. Dentre os tratamentos com lignina residual, a exceção foi a amostra 16P20 com pH 7, que apresentou -30,3 mV, valor considerado estável.

O tratamento branqueado destacou-se por apresentar três, dos quatro diferentes pH, com estabilidade moderada, segundo classificação de Silva (1999). As amostras BRP20 com pH 5, 7 e 9 não tendem a formar aglomerados na suspensão.

A amostra BRP20 com pH 5,0 merece destaque, pois além de apresentar um valor de -31,2 mV, o seu pH natural apresentou-se nesta faixa, indicando que o gel nanocelulósico branqueado pode ser utilizado como dispersante em outras soluções sem que seu pH sofra mudanças. Deixando assim as suspensões mais estáveis e sem aglomerados.

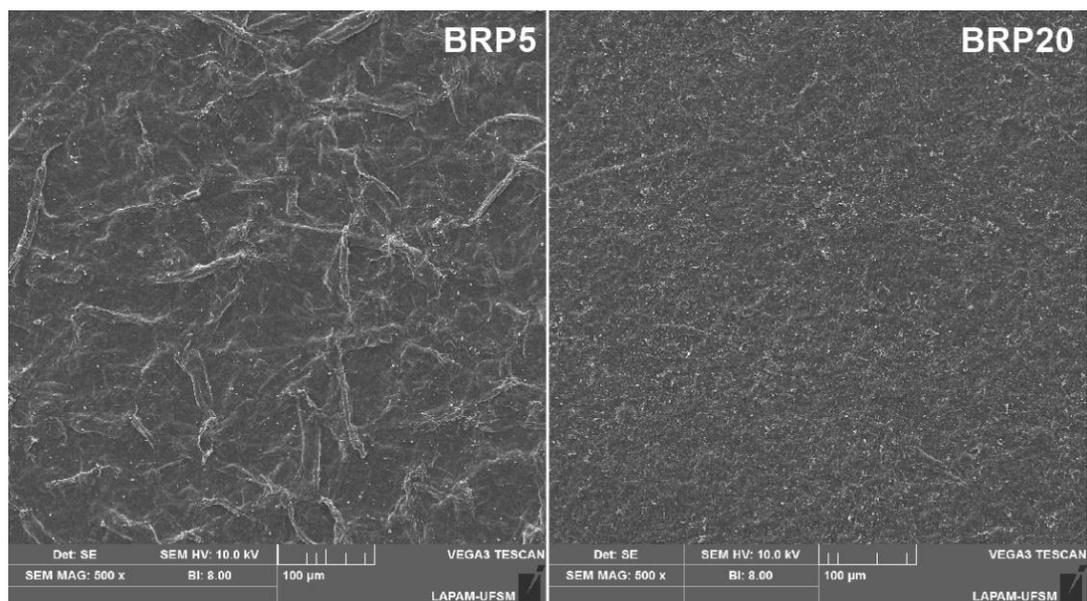
4.5 CARACTERIZAÇÃO GERAL DOS FILMES NANOCELULÓSICOS

4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos filmes nanocelulósicos dos passes 5 e 20 de todos os tratamentos foi vista através de micrografias, utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV). As Figuras 17, 18 e 19 mostram a superfície dos filmes dos referentes passes analisados, onde nota-se uma concentração de fibras celulósicas nos filmes elaborados com os géis do passe 5 em comparação aos géis formados no passe 20, representados nas Figuras por: BRP5/ BRP20 (amostra branqueada); 11P5/ 11P20 (amostra não-branqueada de kappa 11,5); e 16P5/ 16P20 (amostra não-branqueada de kappa 16,7).

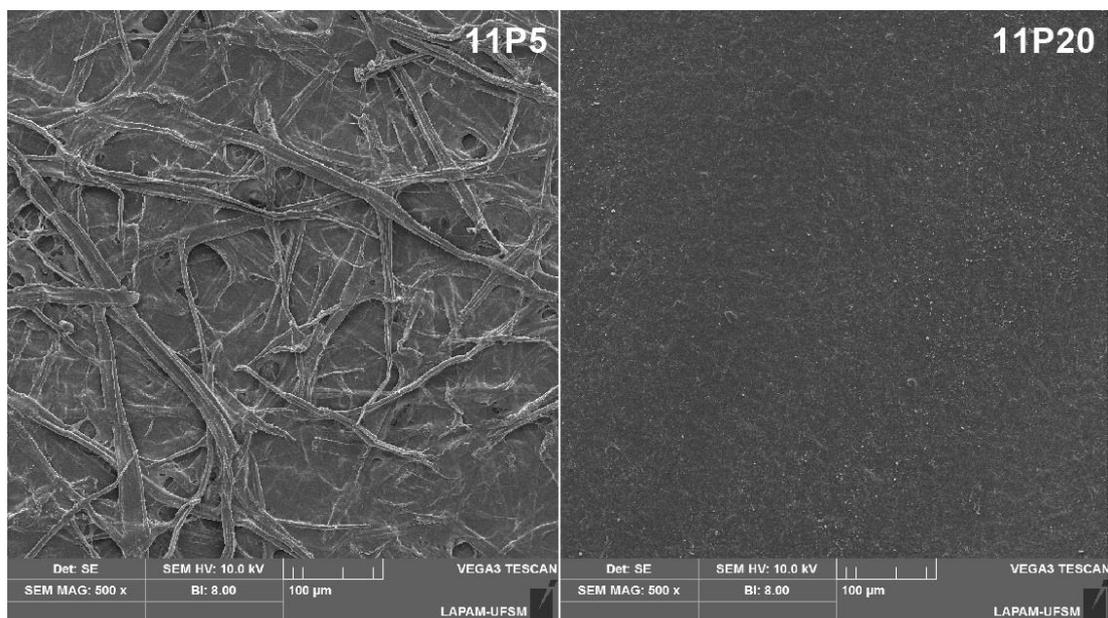
Na superfície dos filmes formados a partir de géis do passe 20, percebe-se a homogeneização das fibras celulósicas reduzidas à escala nanométrica, mostrando a obtenção de um material uniforme e não poroso. As imagens mostram pequenas irregularidades condizentes a possíveis pequenas bolhas formadas durante a filtração dos filmes ou pequenas partículas que se aderiram, visto que o material foi seco em ambiente de bancada, exposto, à temperatura ambiente.

Figura 17 - MEV da superfície dos filmes branqueados com aumento de 500x



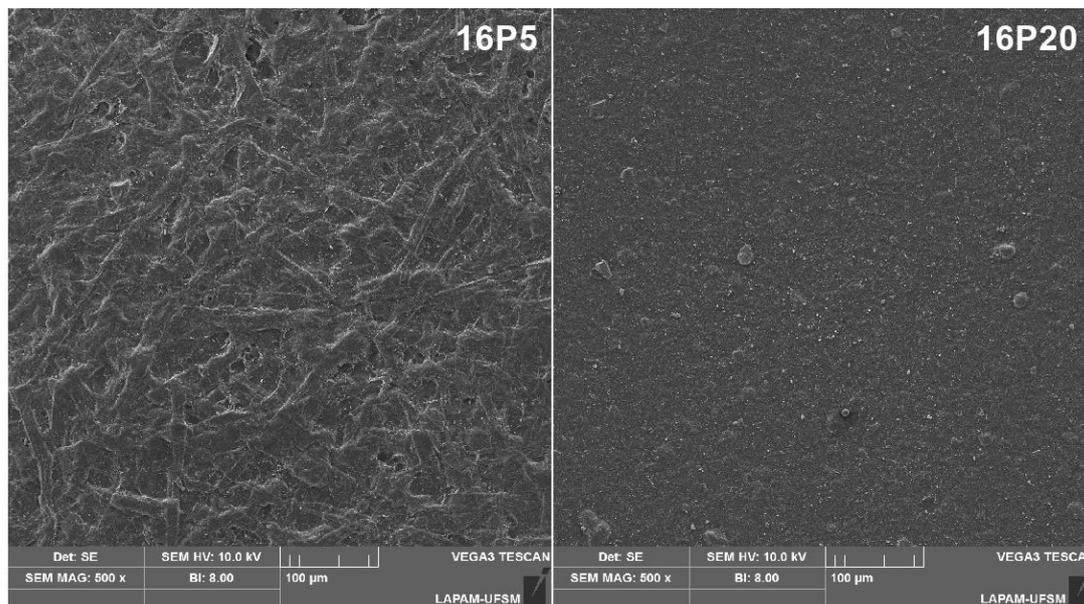
Fonte: A autora.

Figura 18 - MEV da superfície dos filmes não branqueados (κ 11,4) com aumento de 500x



Fonte: A autora.

Figura 19 - MEV da superfície dos filmes não branqueados (κ 16,7) com aumento de 500x

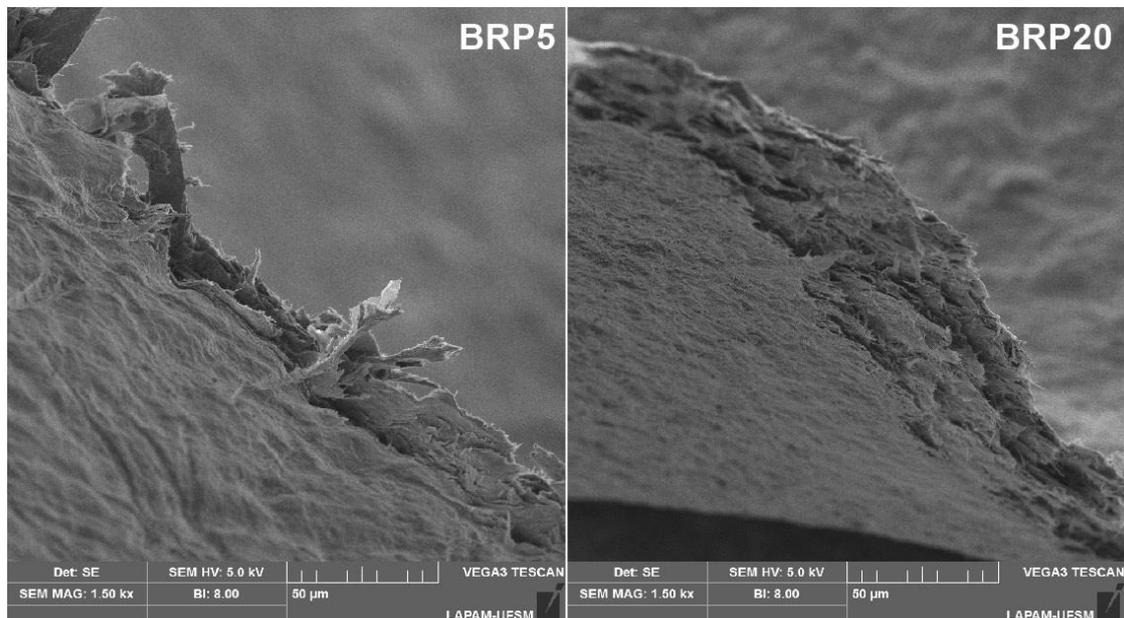


Fonte: A autora.

As Figuras 20, 21 e 22 apresentam o MEV dos filmes nanocelulósicos em corte transversal, onde se pode observar os aglomerados de fibras formados de forma não homogênea a partir dos géis nanocelulósicos do passe 5. Já nos filmes formados utilizando os géis do passe 20 nota-se a homogeneidade do material, bem como a disposição das fibras em um mesmo sentido, estando dispostas paralelamente ao formar a parede dos filmes.

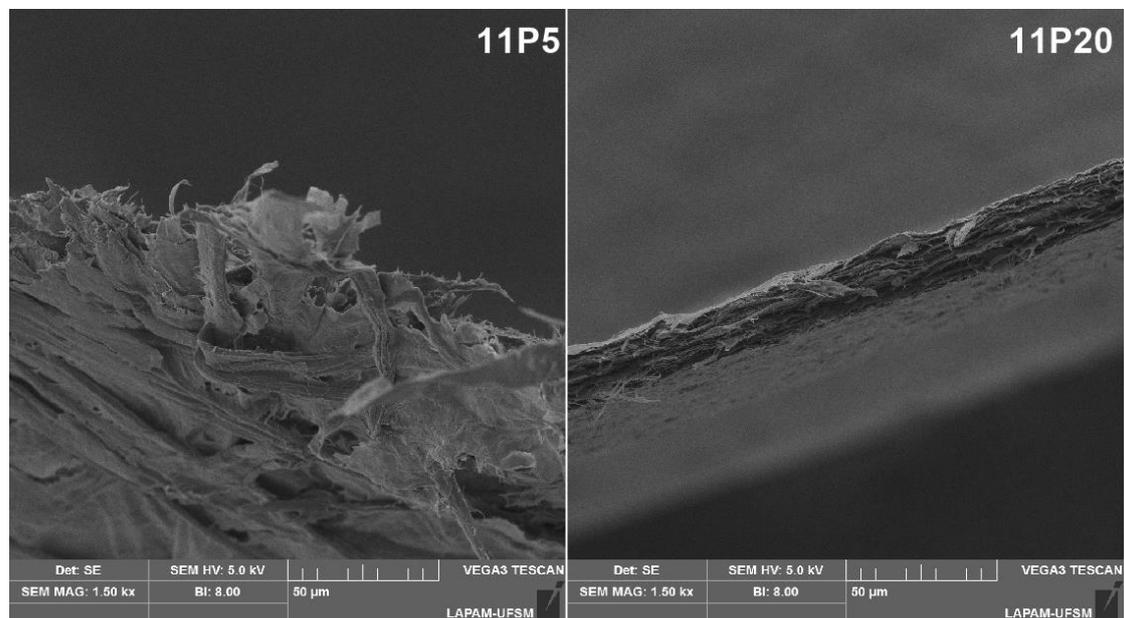
Assim, como nas micrografias da superfície dos filmes, as amostras são designadas como: BRP5/ BRP20 (amostra branqueada); 11P5/ 11P20 (amostra não-branqueada de κ 11,5); e 16P5/ 16P20 (amostra não-branqueada de κ 16,7).

Figura 20 - Micrografias realizadas em cortes transversais dos filmes nanocelulósicos dos passes 5 e 20 da amostra branqueada, com aumento de 1500x



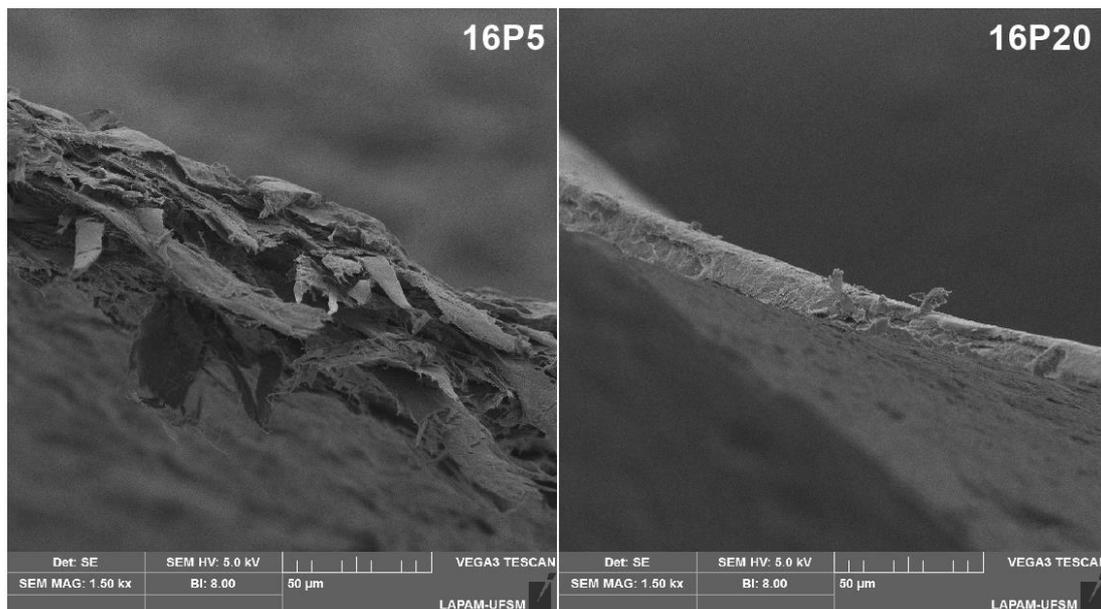
Fonte: A autora.

Figura 21 - Micrografias realizadas em cortes transversais dos filmes nanocelulósicos dos passes 5 e 20 da amostra 11,5; com aumento de 1500x



Fonte: A autora.

Figura 22 - Micrografias realizadas em cortes transversais dos filmes nanocelulósicos dos passes 5 e 20 da amostra 16,7; com aumento de 1500x



Fonte: A autora.

A microscopia eletrônica de varredura pôde mostrar com eficácia a disposição das fibras nos filmes nanocelulósicos formados, a partir de aumentos de 500x e 1500x. Segundo Chen et al. (2014), a concentração de fibras formadas dá-se em decorrência das ligações de hidrogênio existentes através das hidroxilas livres localizadas na superfície das nanofibrilas de celulose.

A forma heterogênea com que as fibras referentes ao passe 5 apresentam-se pode ser explicada pela não formação de gel nanocelulósico nesta etapa, demonstrando que a quantidade de passes no moinho influencia na formação de nanofibrilas de celulose, bem como, interfere na resistência mecânica do material formado.

4.6 ENSAIOS FÍSICOS

A avaliação da qualidade do filme nanocelulósico é realizada a partir das suas propriedades, entre elas as físicas (espessura, gramatura, umidade, densidade aparente e absorção de água) e de resistência mecânica (ensaio de

tração) (BIERMANN, 1996). Segundo D'Almeida (1988), as propriedades físicas do material fibroso podem influenciar diretamente em suas propriedades mecânicas e consequente qualidade do mesmo.

4.6.1 Espessura, gramatura e umidade

A Tabela 8 apresenta os valores obtidos da espessura, gramatura e umidade dos filmes nanocelulósicos que receberam 20 passes no moinho desfibrilador.

Tabela 8 - Espessura, gramatura e umidade dos filmes de passe 20

Amostra	Espessura (mm)	Gramatura (g.m ⁻²)	Umidade (%)
BRP20	0,03	25,55 ± 3	5,29
11P20	0,03	25,02 ± 3	5,33
16P20	0,01	20,83 ± 3	5,68

Fonte: A autora.

Os valores da espessura (mm) mantiveram-se numa média próxima a 2 mm. A gramatura dos filmes sofreu oscilação em relação à gramatura esperada de 30 g/m², apresentando valores de 25,55 g/m² para a amostra BRP20; 25,02 g/m² para 11P20; e 20,83 g/m² para 16P20. Este fato pode estar diretamente atrelado à massa que fica retida nos quase 2 cm de borda do funil durante o processo de filtração dos filmes nanocelulósicos.

A umidade dos filmes sofreu leve variação entre os tratamentos, obtendo-se valores próximos a 5,30% para as amostras BRP20 e 11P20. Para a amostra 16P20 o teor de umidade foi levemente superior.

4.6.2 Densidade aparente e absorção de água

A Tabela 9 apresenta os valores médios da densidade aparente e da absorção de água pelo método Cobb dos filmes nanocelulósicos produzidos a partir dos géis formados no passe 20 no moinho desfibrilador. Nota-se que

quanto menos densa a amostra ($BRP20 = 0,85 \text{ g.cm}^{-3}$) mais água esta absorve ($BRP20 = 110,12 \text{ g.m}^{-2}$) e vice-versa. Esta tendência é comprovada por Potulski (2016), que observou que a absorção do material nanofibrilado diminuía à medida que a densidade aparente do mesmo aumentava. A autora relacionou este fato à estrutura mais compacta e de menor porosidade que a nanofibrilas proporcionam.

Tabela 9 - Densidade aparente e absorção de água dos filmes do passe 20

Amostra	Densidade aparente (g.cm^{-3})	Absorção de água (g.m^{-2})
BRP20	0,85	110,12
11P20	1,25	103,52
16P20	0,98	85,91

Fonte: A autora.

Nas amostras do presente trabalho a lignina também é destaque, podendo-se notar que a densidade aparente dos filmes nanocelulósicos aumenta à medida que a amostra possui um teor de lignina residual mais elevado. A amostra branqueada (BRP20) apresentou um valor de $0,85 \text{ g/cm}^3$ ao passo que a amostra com kappa mais elevado, ou seja, com o maior teor de lignina residual (16P20) apresentou uma densidade aparente de $0,98 \text{ g/cm}^3$.

Na indústria de acabamento de papel utilizam-se aditivos como o amido, por exemplo, para a obtenção de barreira à água, objetivando reduzir a sua absorção (PUBLIO, 2012). Analisando este fato, observa-se que a nanocelulose não-branqueada de maior kappa (16P20), por apresentar o menor valor de absorção de água ($85,91 \text{ g.m}^{-2}$), em comparação às demais estudadas, poderia ser utilizada como aditivo visando a melhoria e a qualidade de papéis de embalagem, nos quais a maior umectação das fibras prejudica as propriedades mecânicas desejadas para sua comercialização.

Os filmes nanocelulósicos que apresentam alta densidade, baixa absorção de água e boas propriedades de resistência mecânica podem ser utilizados na indústria de embalagens renováveis e também na indústria de alimentos (SEHAQUI et al., 2011). Segundo Potulski (2016), o processo de

desfibrilação mecânica pode auxiliar na obtenção destas características, a partir da exposição ocasionada das nanofibrilas.

4.7 ANÁLISE MECÂNICA DINÂMICA

A Tabela 10 apresenta os dados relacionados às propriedades mecânicas dos filmes nanocelulósicos ao nível máximo de desfibrilação proposto neste trabalho (20 passes). Nota-se que a taxa de deformação e o módulo de elasticidade não diferem estatisticamente entre as amostras, no entanto, há uma diferença significativa entre a força de tração exercida para ruptura dos filmes entre algumas amostras.

Tabela 10 – Propriedades mecânicas dos filmes nanocelulósicos

Amostra	Taxa de deformação (%)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
BRP20	4,3±1,4 a	126,5±21,6 a	31,8±4,7 a
11P20	3,8±0,9 a	133,8±12,3 a	35,9±4,8 a
16P20	2,8±0,9 a	74,9±16,8 b	27,9±11,7a

Fonte: A autora.

Médias seguidas de mesma letra na mesma coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (para 95% de confiabilidade).

As amostras de filmes nanocelulósicos não branqueadas apresentaram decréscimo na força necessária para ruptura na medida em que o teor de lignina residual presente nos filmes aumentou. Esta relação deixa nítida a interferência da lignina na resistência dos filmes. Este fato também pôde ser analisado no estudo de nanofibrilas de *Pinus* spp. de Viana (2013), em que a resistência mecânica do filme reduziu 28,45% quando a autora utilizou lignocelulose nanofibrilada para confecção deste.

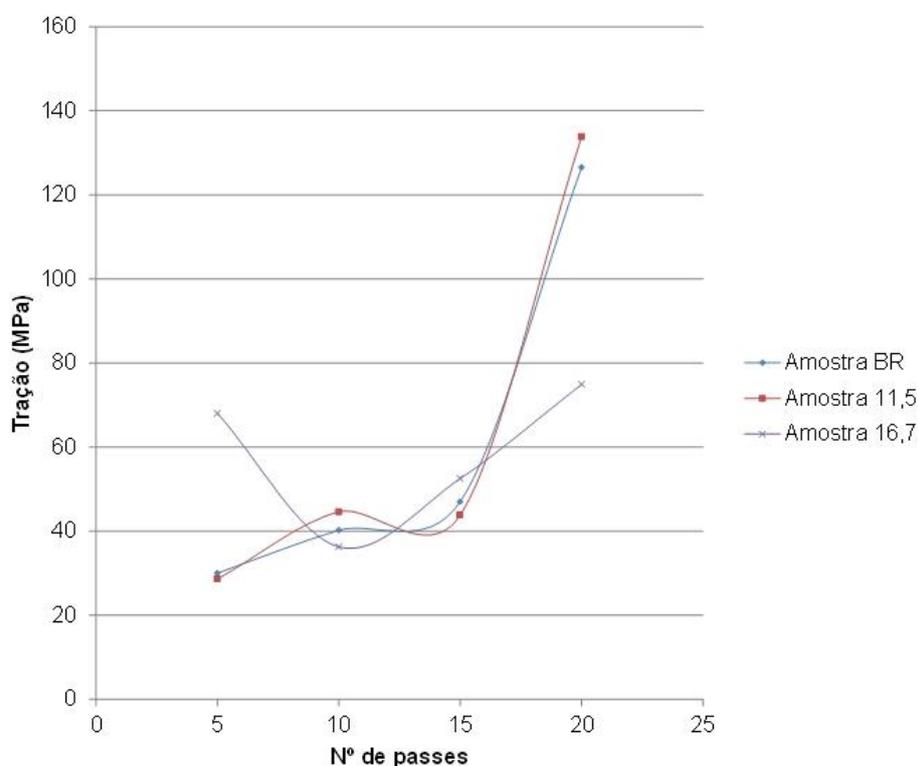
A média de 133,8 MPa da amostra de menor kappa não difere significativamente da branqueada (BRP20), a qual apresentou uma média de

126,5 MPa. Portanto, considera-se que quanto menor for a presença de lignina residual no gel nanocelulósico, este apresentará considerável resistência mecânica. O limite aceitável de lignina residual de *Acacia mearnsii* ficou na faixa de 0,07% (da amostra BRP20) a 0,39% (11P20) conforme os dados analisados, podendo ter uma margem de erro para mais ou para menos.

Segundo Malucelli (2018), o aumento do grau de desfibrilação do material influencia as propriedades mecânicas dos filmes nanocelulósicos. A desfibrilação gera o aumento da área superficial das fibras, formando uma rede de ligações de hidrogênio que resultam no aumento destas propriedades. Com a redução do diâmetro das fibras à escala nano, a área específica das nanofibrilas torna-se muito maior do que a das fibras (SPENCE et al., 2010; JONOOBI et al., 2012).

A Figura 23 apresenta o gráfico que relaciona o número de passes do moinho com a força necessária para ruptura dos filmes.

Figura 23 - Relação número de passes no moinho versus tração



Fonte: A Autora.

As amostras de kappa mais baixo (BR – branqueada e 11,5) apresentaram comportamento semelhante entre si em todos os passes. O passe 5 da amostra 16,7 é apontado como a exceção, o qual se situa no gráfico como um ponto fora do padrão, pois a massa utilizada para a formação do seu filme gerou um produto final com espessura e gramatura diferente das demais. Este fato resultou em uma maior aplicação de força necessária para sua ruptura.

Zhu et al. (2014) afirma que a porosidade dos filmes influencia nas propriedades mecânicas destes, sendo que quanto mais poros o material possui, menos resistente este será. Em comparação aos valores de resistência à tração encontrados por outros autores, a força necessária para a ruptura dos filmes nanocelulósicos de *Acacia mearnsii* deste trabalho é notoriamente mais alta. Nota-se, inclusive, que os filmes formados com 5 passes no moinho são tão ou mais resistentes aos encontrados na literatura e que foram formados a partir de 15 ou mais passes.

Malucelli (2018) encontrou valores de 12,7 MPa e 30,4 MPa para os passes 5 e 20, respectivamente, de *Eucalyptus* spp. branqueado. Claro (2017) encontrou valores de 47 MPa e 11 MPa para *Eucalyptus* spp. branqueado com e sem hemicelulose, respectivamente, com 20 passes no moinho desfibrilador.

Fica evidenciado pela Tabela 11 e pela Figura 28 que tanto o número de passes quanto o teor de lignina residual influenciam na resistência mecânica dos filmes. A desfibrilação mecânica reduz as microfibrilas de celulose em nanofibrilas de celulose. À medida que ocorre a desfibrilação, o entrelaçamento das nanofibrilas nos filmes nanocelulósicos torna-se mais uniforme e o produto final mais resistente.

No entanto, Malucelli (2018), analisando as propriedades mecânicas após 25 passagens no moinho, constatou que até o passe 20 a resistência era crescente, vindo a decair nas últimas passagens. Os autores observaram que o aumento da taxa de desfibrilação neste intervalo interferiu nas propriedades mecânicas dos filmes e concluíram que um tratamento mecânico intenso pode acarretar em uma estrutura mais propensa à ruptura. No presente trabalho esta

interferência não foi observada dentro das condições de desfibrilação propostas, supondo a possível chegada em um tratamento ótimo.

4.8 CAPACIDADE ANTIOXIDANTE

A oxidação excessiva pode ser controlada a partir de um composto que atua na proteção de um sistema biológico, denominado antioxidante (KRINSKY, 1994). A Tabela 11 apresenta os dados referentes à capacidade antioxidante das amostras de filmes nanocelulósicos com três diferentes teores de lignina residual.

Tabela 11 - Capacidade antioxidante dos filmes nanocelulósicos

Amostra	Ic50 (mg.L ⁻¹)	Ec50 (mg filme/ mg DPPH)	AAI
BRP20	9091,8	399,15	0,3a
11P20	4517,9	198,34	0,2a
16P20	7561,0	331,94	0,3a

Fonte: A autora.

Onde: as médias seguidas de mesma letra indicam que não houve diferença significativa ao nível de 5% de significância (95% de confiabilidade).

Conforme a relação citada por Bezerra (2016), os índices de atividade antioxidante (AAI) apresentados encontram-se na faixa de AAI considerada fraca. O teste de ANOVA indicou que não houve diferença significativa entre as amostras branqueada e não-branqueadas.

Estes valores demonstram que a presença de lignina residual não se mostrou considerável no que diz respeito à capacidade antioxidante. No entanto, dados da literatura apontam a lignina como um excelente material antioxidante (MANZANO, 2014; SANTOS, 2015).

O processo de polpação kraft degrada uma considerável fração da lignina presente na madeira utilizando para isso, álcali e altas temperaturas, ficando retida na polpa celulósica apenas uma pequena porcentagem de lignina quimicamente modificada, também conhecida como lignina kraft. Segundo Ríó et al. (2001), a lignina residual difere significativamente das ligninas encontradas tanto na madeira quanto junto ao licor negro, após o cozimento kraft.

5 CONCLUSÃO

A presença de lignina residual na polpa celulósica interferiu positivamente no processo de desfibrilação mecânica, consumindo menos energia do que no processo de obtenção do gel nanocelulósico branqueado.

O potencial zeta das amostras apontou vantagens da CNF em comparação às LCNFs, apresentando estabilidade em soluções na faixa de pH 5 a 9, evidenciando que a amostra BRP20 pode ser utilizada como dispersante em soluções sem a necessidade de alteração do seu pH natural (5,0).

O processo mecânico de desfibrilação interferiu na qualidade dos filmes, tornando estes mais resistentes conforme o aumento dos passes no moinho. A presença de lignina residual influenciou na resistência à tração dos filmes, tornando-os mais fracos conforme o seu teor aumentava. Porém, comparado à literatura, todos os filmes nanocelulósicos produzidos, desde o passe 5 até o 20, apresentaram alta resistência à tração.

A lignina residual presente nas polpas celulósicas que deram origem aos géis de nanofibrilas não apresentou um índice de atividade antioxidante considerável, apresentando um índice considerado fraco.

REFERÊNCIAS

AGEFLOR – ASSOCIAÇÃO GAÚCHA DE EMPRESAS FLORESTAIS. As indústrias de base florestal no Rio Grande do Sul: Anos base 2015. Porto Alegre. AGEFLOR, 2016. 96 p.

ALEXANDRINO, T. T. D. IX Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, 2017, São Carlos/ Sp. **COMPARAÇÃO ENTRE O USO NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA E NANOFIBRAS DE CELULOSE COMO MATERIAL DE REFORÇO EM FILMES A BASE DE POLPA DE FRUTAS.** São Carlos/ Sp: Embrapa Instrumentação, 2017. 3 f. Disponível em: <<https://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/1081281/1/PComparacaoe ntreoUsoNanoparticulas....pdf>>. Acesso em: 25 nov. 2018.

ANDRADE, Alan Sulato de. **UTILIZAÇÃO DE MICROPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT COMBINADAS COM AMIDO ANFÓTERO VISANDO O AUMENTO DAS PROPRIEDADES DO PAPEL EMBALAGEM.** 2010. 211 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba/ Pr, 2010.

AREA, M. C. Panorama de la industria de celulosa y papel em Iberoamérica. Argentina: Red Iberoamericana de Docencia e Investigación en Celulosa y Papel, 2008.

ASSOCIAÇÃO GAÚCHA DE EMPRESAS FLORESTAIS. **SUMÁRIO EXECUTIVO – Setor de Base Florestal Ano Base 2017.** Disponível em: <http://www.ageflor.com.br/noticias/wp-content/uploads/2018/12/Sumario-Executivo-AGEFLOR-2018-ano-base-2017.pdf> . [Acesso em: 07 nov. 2018.]

BAJPAI, P. Biotechnology for pulp and paper processing. 1. ed. Springer Science & Business Media, 2012.

BARICHELLO, L.R. 2003. Quantificação da biomassa e dos nutrientes em floresta de *Acacia mearnsii* De. Wild. na região sul do Brasil. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal). Universidade Federal de Santa Maria. 74p.

BEZERRA, Jadson Diogo Pereira. **FUNGOS ENDOFÍTICOS EM CACTOS DE ÁREAS DE CAATINGA PRESERVADA E COM ATIVIDADE DE AGRICULTURA FAMILIAR: DIVERSIDADE E ESTUDO FILOGENÉTICO.** 2016. 83 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pósgraduação em Biologia de Fungos, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

BIERMANN, C. J. Handbook of Pulping and Papermaking. 2.ed. San Diego: Academic Press, 1996.

BOLAND, D. J.; BROOKER, M. I. H.; CHIPPENDALE, G. M.; HALL, N.; HYLAND, B. P. M.; JOHNSTON, R. O.; KLEINIG, D. A.; TURNER, J. D. Forest trees of Australia. Melbourne: Nelson: CSIRO, 1984. 687p.

BONDANCIA, T. J., .IX workshop de nanotecnologia aplicada ao agronegócio, 9., 2017, são carlos/ sp. **Nanofibras de celulose via hidrólise enzimática em reator de tanque agitado**. São Carlos/ Sp: Embrapa Instrumentação, 2017. 4 p.

BUDZIAK, Cristiane R.; MAIA, Claudia M. B. F.; MANGRICH, Antonio S.. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Química Nova**, [s.l.], v. 27, n. 3, p.399-403, jun. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422004000300007>.

BUFALINO, L. Filmes de nanocelulose a partir de resíduos madeireiros da Amazônia. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – UFLA, 2014.

CALDEIRA, M. V. W. Quantificação da biomassa e do conteúdo de nutrientes em diferentes procedências de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild). 1998. 96f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1998.

CAROLINO, Adriano de Souza. **Estimativa do percentual de cristalinidade de polímeros semicristalinos derivados da anilina através dos padrões de difração de raios-x**. 2017. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Federal do Amazonas, Manaus/ AM, 2017.

CHAN, Julian Moreno et al. Acacia mearnsii industry overview: current status, key research and development issues. **Southern Forests: a Journal of Forest Science**, [s.l.], v. 77, n. 1, p.19-30, 2 jan. 2015. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.2989/20702620.2015.1006907>.

CHEN, W. et al. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydrate Polymers*, 83, 1804–1811. 2011a.

CHEN, W. S. et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *Cellulose*, Bucharest, v. 18, n. 2, p. 433-442, 2011b.

CHEN, W.; LI, Q.; WANG, Y.; YI, X.; ZENG, J.; YU, H.; LIU, Y.; LI, J. Comparative study of aerogels obtained from differently prepared nanocellulose fibers. *ChemSusChem*, v. 7, n. 1, p. 154–161, 2014.

CLARO, Francine Ceccon. **ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES A PARTIR DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE VEGETAL**. 2017. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pósgraduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba/ Pr, 2017.

CORREA, F. M. Predição do número kappa de um digestor contínuo de celulose kraft usando análise de regressão múltipla. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis/ SC. 2014.

D'ALMEIDA, M. L. *Celulose e Papel*. v.1, 2.ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, 1988.

DAMASIO, Renato Augusto Pereira. **CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DE CELULOSES NANOFIBRILADA (CNF) E NANOCRISTALINA (CNC)**. 2015. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa/ Mg, 2015.

DANTAS, Emanuelle Andrade et al. Caracterização e avaliação das propriedades antioxidantes de filmes biodegradáveis incorporados com polpas de frutas tropicais. *Ciência Rural*, [s.l.], v. 45, n. 1, p.142-148, jan. 2015. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0103-8478cr20131458>.

DEMUNER, Iara Fontes. **Produção e caracterização de lignocelulose nanofibrilada (LCNF) e celulose nanofibrilada (CNF) e aplicação de LCNF na manufatura de papéis de embalagem nanoestruturados**. 2017. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa/ Mg, 2017.

EICHHORN S. J., BAILLIE C. A., ZAFEIROPOULOS N., MWAIKAMBO L. Y., ANSELL M. P., DUFRESNE A., ENTWISTLE K. M., HERRERA-FRANCO P. J., ESCAMILLA G. C., GROOM L., HUGHES M., HILL C., RIALS T. G., WILD P. M.: Current international research into cellulosic fibers and composites. *Journal of Materials Science*, 36, 2107–2131 (2001).

EICHHORN, et al. Review: current international research into cellulose nanofibers and nanocomposites. *Journal of Materials Science*, v. 45, n. 1, p. 1-33, 2010.

FENGEL, D.; WEGENER, G. *Wood. Chemistry: Ultrastructure: Reactions*. Berlin. Walter de Gruyter. 1989.

FERREIRA, Daniel Furtado. Sisvar: a Guide for its Bootstrap procedures in multiple comparisons. *Ciênc. agrotec.* [online]. 2014, vol.38, n.2 [citado 2015-10-17], pp. 109-112 . Disponível em: ISSN 1413-7054. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-70542014000200001>.

FOELKEL, C. E. B. Os eucaliptos e as leguminosas. Parte 1: *Acacia mearnsii*. 2008. *Revista Online Grau Celcius*. 87p. 2008.

GIESBRECHT, Bruna Mohr. **Caracterização tecnológica da madeira de *Acacia mearnsii* De Wild. para a produção de polpa celulósica kraft**. 2017. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/ Rs, 2017.

GÓMEZ, H. C. et al. Vegetable nanocellulose in food science: A review, *Food Hydrocolloids*, 57, 178- 186. 2016.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; SILVA, C. M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Braisl. *Revista Árvore*, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.

GRANSTRÖM, A.; ERIKSSON, T.; GELLERSTEDT, G.; RÖÖST, C.; LARSSON, P. Variables affecting the thermal yellowing of TCF-bleached birch kraft pulps. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, v. 16, n. 1, p. 18-23, 2001.

HERNÁNDEZ, J. A. Lignina Organosolv de *Eucalyptus dunnii* maiden, alternativa para a síntese de adesivos de poliuretano para madeira. Universidade Federal do Paraná. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Tese de Doutorado. Curitiba. 2007.

HOENICH, N. A. Cellulose for Medical Applications: Past, Present, and Future. *Bio Resources*, v. 1, n. 2, p. 270–280, 2006

HUBBE, Martin A. et al. Nanocellulose in Thin Films, Coatings, and Plies for Packaging Applications: A Review: Nanocellulose in packaging. **Bioresources**, Aalto, Finland, v. 1, n. 12, p.2143-2233, 2017.

JIANG, Yan et al. Effects of residual lignin on mechanical defibrillation process of cellulosic fiber for producing lignocellulose nanofibrils. **Cellulose**, [s.l.], v. 25, n. 11, p.6479-6494, 17 set. 2018. Springer Nature America, Inc. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-018-2042-6>.

JONOOBI, M., MATHEW, A.P., OKSMAN, K. Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. *Industrial Crops and Products*, v. 40, p. 232-238, 2012.

JORDÃO, C. VVI Evento de iniciação científica da embrapa florestas, 2017, Colombo/ PR. **Análise do custo de produção de celulose nanoestruturada por desbrilação mecânica**. Colombo/ PR: Embrapa Florestas, 2017. 1 p.

KAMEL, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites: A Mini Review. *Express Polymer Letters*, Budapest. V.1, n. 9, p. 546-575, 2007.

KLEMM, D. KRAMER, F. MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T. ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: a new Family of nature-based materials. *Angewandte Chemie (International ed. In English)*, Weinheim, DE, v. 50, n. 24, p. 5438-5466, 2011.

KLOCK, U.; MUNIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. Química da Madeira. Universidade Federal do Paraná, 3ª edição revisada. Curitiba, 2005, p. 26.

KODELA, P.G.; HARDEN, G.J. 2002. Acacia, p. 381-476 In: Harden, G.J. (ed) *Flora of New South Wales*. Vol. 2. 2 ed., Royal Botanic Gardens & Domain Trust. 574p.

KRINSKY, N.I. The biological properties of carotenoids. *Pure and Applied Chemistry*, v. 66, p. 1003-1010, 1994.

LAINE, J.; STENIUS P. Surface characterization of unbleached Kraft pulps by means of ESCA. *Cellulose*, v. 1, n. 2, p. 145-160, 1994.

LANGAN, P., NISHIYAMA, Y., CHANZY, H.. X-ray structure of mercerized cellulose II at 1 Å resolution. *Biomacromolecules*, New York, v.2, n. 2, p.410–416, 2001.

LAVORATTI, Alessandra. **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS POLIÉSTER/NANOCELULOSE**. 2015. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul/ Rs, 2015.

LENGOWSKI, Elaine Cristina. **FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES COM NANOCELULOSE**. 2016. 232 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba/ Pr, 2016.

LORENZI, H.; SOUZA, H.M.; Torres, M.A.V.; BACHER, L. 2003. Árvores Exóticas no Brasil: Madeireiras, ornamentais e aromáticas. Instituto Plantarum. 352p.

MACHADO, B. A. S. et al. Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante. **Ciência Rural**, Santa Maria/ Rs, v. 42, n. 11, p.2085-2091, 21 ago. 2012.

MAGALHÃES, W L. E.; MATOS, M.; LOURENÇON, T. V. Metodologia científica: determinação da capacidade antioxidante de lignina pela captura do radical livre DPPH. Colombo/ PR. Embrapa Florestas, 2018, 8 p., (Embrapa Florestas. Comunicado Técnico 417).

MALUCELLI, L. C. et al. Grinding severity influences the viscosity of cellulose nanofiber (CNF) suspensions and mechanical properties of nanopaper. **Cellulose**, [s.l.], v. 25, n. 11, p.6581-6589, 12 set. 2018. Springer Nature America, Inc. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-018-2031-9>.

MANZANO, Y. H. 22., 2014, São Paulo/ Sp. **Estudo da atividade antioxidante de frações solúveis de lignina Kraft**. São Paulo/ Sp: Universidade de São Paulo, 2014. 4 p.

MARTINS, M. P. **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILME DE FÉCULA DE MANDIOCA (Manihot esculenta) REFORÇADO COM NANOCELULOSE EXTRAÍDA DE RESÍDUO DE PUPUNHA (Bactris gasipaes Kunth)**. 2017. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba/ Pr, 2017.

MARTINS, M.A.L.; FOELKEL, C.E.B.; GOMIDE, J.L.; VITAL, B.R. Estudo tecnológico da polpação kraft de *Acacia mearnsii* In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE CELULOSE E PAPEL, 3., 1983, São Paulo. Anais...São Paulo: ABCP, 1983, v. 1, p. 73-92.

MIDGLEY, S.J.; TURNBULL, J.W. 2003. Domestication and use of Australian acacias: case studies of five important species. *Australian Systematic Botany*, 16(1): 89-102.

MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. [s.l.: s.n.]. v. 40

MORA, A. D. Aumento da produção de sementes geneticamente melhoradas de *Acacia mearnsii* De Wild. (acácia-negra) no Rio Grande do Sul. Curitiba, 2002. 138f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

MUNERI, A. Kraf pulping properties of *Acacia mearnsii* and *Eucalyptus grandis* in Zimbabwe. *South African Forestry Journal*, n. 179, p. 13-19, 1997.

NAIR, S. S.; YAN, N. Bark derived submicron-sized and nano-sized cellulose fibers: From industrial waste to high performance materials. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 134, p.258-266, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.07.080>.

NISHIMURA, H.; SARKO, A. Mercerization of cellulose. Crystal and molecular structure of NaCellulose IV. *Macromolecules*, Minnesota, v. 24, n. 3, p.771-778, 1991.

OLIVEIRA, H. A. Acácia-negra e tanino no Rio Grande do Sul. Canoas. La Salle, 1968, v.2.

OLIVEIRA, L. S. Aspectos entomológicos em povoamentos homogêneos de *Acacia mearnsii* De Wild. DSc thesis, Universidade Federal de Santa Maria, 2007.

PARK, O. K.; CHOI, H.; JEONG, H.; JUNG, Y.; YU, J.; LEE, J. K. Hwang JY, Kim SM, Jeong Y, Park CR, Endo M, Ku B-C (2017) High- modulus and strength carbon nanotube fibers using molecular cross-linking. *Carbon* 118:413–421. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.03.079>

PETTERSEN, R. C. The chemical composition of wood. In: ROWELL, R. The chemistry of solid wood. Washington: American Chemical Society, 1984. Chap. 2, p. 57–126.

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

PIATTI, T. M.; RODRIGUES, R. A. F. **Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais**. Maceió/ Alagoas: Edufal, 2005. 51 p. (Conversando sobre Ciências em Alagoas). Disponível em: <http://www.usinaciencia.ufal.br/multimidia/livros-digitais-cadernos-tematicos/Plasticos_caracteristicas_usos_producao_e_impactos_ambientais.pdf>. Acesso em: 18 out. 2018.

POTULSKI, D. C. **INFLUÊNCIA DA NANOCELULOSE NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DE PAPEL PRIMÁRIO E RECICLADO DE PINUS E EUCALYPTUS**. 2016. 100 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba/ Pr, 2016.

PUBLIO, R. Aplicação de celulases no refino de fibras celulósicas Kraft branqueadas de eucalipto. 105p Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Técnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

RESENDE, M. D. V., 1., 2001, Curitiba/ Pr. **Utilização de Espécies do Gênero Acacia na Produção de Celulose de Fibra Curta no Sudeste Asiático e na África**. Curitiba/ Pr: Embrapa Florestas, 2001. 25 p.

REZENDE, M. D. V. de. Utilização de espécies do gênero acácia na produção de celulose de fibra curta no Sudeste Asiático e na África. Livro; Embrapa Florestas. 2001.

RIBES, D.D.; ZANATTA P.; GATTO D.A., 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.

RÍO, J. C.; GUTIÉRREZ, A.; ROMERO, J.; MARTINEZ, M.J.; MARTINEZ, A.T.; Identification of residual lignin markers in eucalypt kraft pulps by Py-Gc:MS. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 58-59, p. 425-439, 2001.

ROJO, E.; PERESIN, M. S.; SAMPSON, W. W.; HOEGER, I. C.; VARTAINEN, J.; LAINE, J. (2015) Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films. Green Chem 17:1853–1866. <https://doi.org/10.1039/c4gc02398f>

ROWELL, R. M. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, 2º ed. Taylor and Francis Group, TCC. 2005.

SAELEE, K.; YINGKAMHAENG, N.; NIMCHUA, T.; SUKYAI, P. An environmentally friendly xylanase-assisted pretreatment for cellulose nanofibrils isolation from sugarcane bagasse by high-pressure homogenization. Industrial Crops and Products, Inglaterra, v. 82, p. 149–160, 2016.

SANTOS, I. D. Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica, contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado. 2008. 57p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade de Brasília, Brasília, DF.

SANTOS, P. S. B. XXIV congresso de iniciação científica da universidade federal de pelotas, 24., 2015, Pelotas/ Rs. **Capacidade antioxidante de lignina kraft obtidas por diferentes métodos de precipitação seletiva**. Pelotas/ Rs: Universidade Federal de Pelotas, 2015. 5 p.

SCHNEIDER, P.R.; FINGER, C.A.G.; SOBRINHO, V.G.; SCHNEIDER, P.S.P. 2005. Determinação indireta do estoque de biomassa e carbono em povoamentos de Acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.). *Ciência Florestal*, 15(4): 391-402.

SCHNEIDER, P.R.; OESTEN, G.; BRILL, A.; MAINARDI, G.L. 1991. Determinação da produção de casca em acácia- negra, *Acacia mearnsii* De Wild. *Ciência Florestal*, 1(1): 64-75.

SEGAL, L. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.

SEHAQUI, H.; ALLAIS, M.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. *Composites Science and Technology*, v. 71, n. 3, p. 382-387, 2011.

SEZGI, U. S., ABUHASAN, M. J., JAMEEL, H., CHANG, H. Effect of anthraquinone in Rapid Displacement Heating (RDH) kraft pulping. In: APPITA ANNUAL GENERAL CONFERENCE, 45, Melbourne, 1991. Proceedings... Melbourne: Appita, 1991. v.2. p.213-219.

SILVA, T. S. S. **ESTUDO DE TRATABILIDADE FÍSICO -QUÍMICA COM USO DE TANINOS VEGETAIS EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO E DE ESGOTO**. 1999. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 1999.

SJÖSTRÖM, E. *Wood chemistry: fundamentals and application*. London: Academic Press, 1993. 293 p.

SPENCE, K.; VENDITTI, R.; ROJAS, O.; HABIBI, Y.; PAWLAK, J. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications. *Cellulose*, v. 117, p. 835–848, 2010.

SUN, X.; WU, Q.; LEE, S.; QING, Y.; WU, Y. (2016) Cellulose nanofibers as a modifier for rheology, curing and mechanical performance of oil well cement. *Sci Rep* 6:1–9. <https://doi.org/10.1038/srep31654>.

SUYENAGA, E.S.; NUNES, A.J.S.; SILVEIRA, M.; KREUTZ, O.C.; MORISSO, F.; OLIVEIRA, C.T.; MOURA, A.B.D.. Acácia-negra: potenciais usos de reaproveitamento Revista Conhecimento Online, 2015, 7(1), 2.

SYVERUD, K.; CARRASCO, G. C.; TOLEDO, J.; TOLEDO, P. G. A comparative study of *Eucalyptus* and *Pinus radiata* pulp fibers as raw materials for production of cellulose nanofibrils. Carbohydrate Polymers, v. 84, p. 1033-1038, 2011.

TANAKA, H. Paper. In: OSHIMA, H.; FURUSAWA, K. (Ed.). Electrical phenomena at interfaces: fundamentals, measurements, and applications. New York: Marcel Dekker, 1998. p. 389-403.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper industry. Tappi test methods. Atlanta, TAPPI Press, 1994.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper industry. T 220- om01, Physical testing of pulp handsheets. 2001.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper industry. T 412 om02, Moisture in pulp, paper and paperboard. 2002a.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper industry. T 441 om-98, Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard (Cobb test). 1998.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper industry. T410- om02, Grammage of paper and paperboard (weight per unit area). 2002b.

TEÓFILO, Alessandra Luzirene Costa. **Síntese e Caracterização de Nanotubo de Carbono Derivado de Lignina Extraída do Mesocarpo do Dendê (*Elaeis guineensis*)**. 2017. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/ Rn, 2017.

TRAVALINI, A. P.; PRESTES, E.; PINHEIRO, LA; DEMIATE, I. M. Nanocelulose de elevada cristalinidade extraída da fibra do bagaço de mandioca. O Papel (São Paulo), v. 77, p. 73-80, 2016.

TUTUS, A; ATES, S.; DENIZ, I. Pulp and paper production from Spruce wood with kraft and modified kraft methods. African Journal of Biotechnology, v. 9, n. 11, p. 1648- 1654, mar. 2010.

VIANA, L. C. Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da polpa kraft de *Pinus* sp. Tese apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR, p. 129, 2013.

VILAR, Madalena Félix. **CONTRIBUIÇÃO PARA A AVALIAÇÃO DA SEGURANÇA DE NANOFIBRAS DE CELULOSE COM APLICAÇÃO EM MEDICINA DENTÁRIA.** 2018. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Medicina Dentária, Instituto Universitário Egas Moniz, Almada, Portugal, 2018.

WATKINS, D.; NURUDDIN, M.; HOSUR, M.; TCHERBI-NARTEH, A.; JEELANI, S.. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *Journal of Materials Research and Technology*, v.4, n.1, p. 26-32, 2015.

WISE, L. E.; MURPHY, M.; D ADIECO, A. A. A chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and studies on the hemicelluloses. *PAPER TRADE JOURNAL*, v. 122, p. 35–43, 1946.

ZHU, H. et al. Transparent paper: fabrications, properties, and device applications. *Energy Environ. Sci.*, v. 7, n. 1, p. 269–287, 2014.