

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DANIELE CRISTINA POTULSKI

**INFLUÊNCIA DA NANOCELULOSE NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E
MECÂNICAS DE PAPEL PRIMÁRIO E RECICLADO DE PINUS E EUCALYPTUS**

CURITIBA

2016

DANIELE CRISTINA POTULSKI

**INFLUÊNCIA DA NANOCELULOSE NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E
MECÂNICAS DE PAPEL PRIMÁRIO E RECICLADO DE PINUS E EUCALYPTUS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Florestal, Área de Concentração de Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

Orientadora: Dr.^a Graciela Ines Bolzon de Muniz

Co-orientadores: Dr. Umberto Klock

Dr. Alan Sulato de Andrade

CURITIBA

2016

Ficha catalográfica elaborada pela
Biblioteca de Ciências Florestais e da Madeira - UFPR

Potulski, Daniele Cristina

Influência da nanocelulose nas propriedades físicas e mecânicas de papel primário e reciclado de pinus e eucalyptus / Daniele Cristina Potulski. – Curitiba, 2016.

97 f. : il.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Graciela Ines Bolzon de Muniz

Coorientadores: Prof. Dr. Umberto Klock

Prof. Dr. Alan Sulato de Andrade

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Defesa: Curitiba, 16/03/2016.

Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

1. Celulose - Química. 2. Resíduos de papel – Reaproveitamento. 3. Papel - Confecção. 4. Teses. I. Muniz, Graciela I. B. de. II. Klock, Umberto. III. Andrade, Alan Sulato de. IV. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias. V. Título.

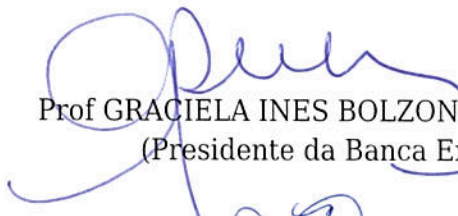
CDD – 634.9

CDU – 634.0.813.13

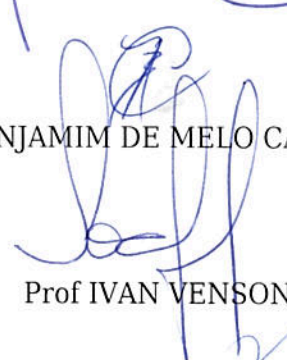
TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA FLORESTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Tese de Doutorado de **DANIELE CRISTINA POTULSKI**, intitulada: "**INFLUÊNCIA DA NANOCELULOSE NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DE PAPEL PRIMÁRIO E RECICLADO DE PINUS E EUCALIPTUS**", após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação.

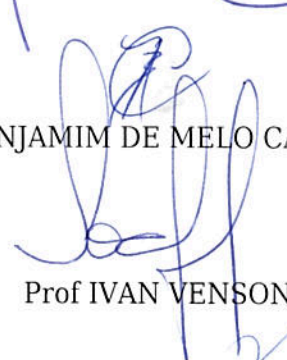
Curitiba, 16 de Março de 2016.



Prof GRACIELA INES BOLZON DE MUNIZ (UFPR)
(Presidente da Banca Examinadora)



Prof BENJAMIM DE MELO CARVALHO (UEPG)



Prof IVAN VENSON (UFPR)



Prof LUÍS ANTONIO PINHEIRO (UEPG)



Prof MARINA MIEKO NISHIDATE KUMODE (PUC/PR)



AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e oportunidades.

Ao meu esposo Diogo Ribeiro da Silva, pelo amor, compreensão e dedicação neste momento especial.

Aos meus pais e minha irmã pelo apoio e incentivo.

A Universidade Federal do Paraná pela oportunidade e disponibilidade dos laboratórios.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal pela oportunidade e possibilidade de ampliar meus conhecimentos.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A Professora e Orientadora Dr.^a Graciela Ines Bolzon de Muniz pela dedicação, confiança e carinho.

Aos Professores e co-orientadores Dr. Umberto Klock e Dr. Alan Sulato de Andrade, pelos ensinamentos, disponibilidade e colaboração, sempre procurando ajudar e ensinar.

A amiga e Doutora em Engenharia Florestal Lívia Viana pelo companheirismo e importante colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Polpa e Papel da Universidade Federal do Paraná, especialmente a Mestre em Química e técnica do laboratório Eliane Silva, pelo auxílio nas análises realizadas.

Ao Laboratório de Anatomia da madeira da Universidade Federal do Paraná por disponibilizar seus equipamentos para execução das análises.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná pelo grande auxílio na obtenção de imagens necessárias ao estudo, especialmente ao Técnico e Mestre em Química Deunir.

Ao Laboratório de Óptica de Raios-x e Instrumentação da Universidade Federal do Paraná, especialmente ao Professor Irineu Mazzaro.

Aos Professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal pela formação.

E a todos aqueles que direta ou indiretamente participaram da execução deste trabalho.

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência da adição de celulose nanofibrilada (CNF) nas propriedades do papel. Foram utilizadas polpas *kraft* de fibras primárias de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. e fibras recicladas de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. Avaliou-se três números de passes (0, 2, 10 e 20 passes) pelo moinho desfibrilador Super Masscolloider Masuko Sangyo e a adição de três cargas (0, 3, 6 e 9%) de celulose nanofibrilada deslignificada de *Eucalyptus* sp. no papel de fibras primárias de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. e fibras recicladas de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp., totalizando 40 tratamentos. Para visualizar a estrutura e as dimensões das fibras e nanofibrilas de celulose foram usadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, transmissão e força atômica. O índice de cristalinidade foi determinado por meio a difração de Raios-X. Foi avaliada a influência do número de passes pelo moinho e as porcentagens de adições de nanofibras de celulose sobre as propriedades físicas e mecânicas do papel. Os resultados mostraram que foi possível obter celulose nanofibrilada em escala nanométrica. O aumento do número de passes da polpa pelo moinho desfibrilador resultou na diminuição no grau de cristalinidade da celulose nanofibrilada. A variação do número de passes pelo moinho, assim como, a porcentagem de adição influenciaram significativamente nas propriedades físicas e mecânicas do papel. A adição de celulose nanofibrilada no papel proporcionou a redução na espessura, aumento da densidade aparente e decréscimo na absorção de água, devido à estrutura mais compacta e de menor porosidade proporcionada pela maior superfície de contato das nanofibrilas. Os índices de resistência à tração, ao arrebentamento e ao rasgo aumentaram significativamente com a adição de nanocelulose ao papel, devido às interações intra e intermoleculares. A adição de 9% de celulose nanofibrilada obtida a partir de 2 passes pelo moinho apresentou os maiores ganhos em porcentagens para as propriedades de resistência mecânica, variando entre 47,31 e 111,35 para o índice de tração, 61,63 e 114,53% para o índice de arrebentamento e 25,07 a 70,13% para o índice de rasgo. A adição de celulose nanofibrilada ao papel influencia positivamente nas propriedades e pode ser considerada um potencial aditivo para papel.

Palavras-chave: CNF, papel reciclado, resistência do papel.

ABSTRACT

The main objective of this research was to study the influence of nanofibrillated cellulose on the mechanical and physical properties of paper. Both primary and secondary fiber of Eucalyptus sp. and Pinus sp. were used. Nanofibrillated cellulose delignified of Eucalyptus sp. has been obtained in three different passes (2, 10 and 20 passes) through the grinder Super Masscolloider Masuko Sangyo and have been added 3, 6 and 9% in paper of both primary and secondary fiber of Eucalyptus sp. e Pinus sp.. Transmission Electron Microscopy and Atomic Force were used to visualize the structures and dimensions of the cellulose nanofibers. The cellulosic crystallinity index on the films were obtained using X-Ray diffraction. Was measured the influence of passes number by grinder and the cellulose nanofiber addition from physical and mechanical paper properties. The results showed that was possible to obtain nanofibrillated cellulose in nanometric scale. The crystallinity index of nanofibrillated cellulose has been reduced with the increase of passe in grinder. Papers with nanofibrillated cellulose presented resistance properties with values statistically superior to the treatments without addition. Owing to the more compact structure and lower porosity provided by the large specific surface area and high aspect ratio to the nanofibrils. Mechanical properties increases with cellulose nanofibrillated addition in paper, due to inter and intramolecular bonds. Addition of 9 % of cellulose nanofirils by 2 passes provided the best results, with improvement of tensile, burst and tear resistance, between 47.31 and 111.35%, 61.63 and 114.53% and 25.07 and 70.13%, respectively. Cellulose nanofibrillated can be used as additive paper because have significant positive influence on the strength properties.

Keywords: NFC, secondary paper, paper strength.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ORIGEM DA CELULOSE E DETALHES DA ESTRUTURA DA FIBRA E DA MOLÉCULA DE CELULOSE.....	21
FIGURA 2 – MOINHO DE NANOCELULOSE SUPER MASSCOLLOIDER MASUKO SANGYO	25
FIGURA 3 – A) FIBRA VIRGEM DE <i>Eucalyptus</i> sp. B) FIBRA VIRGEM DE <i>Pinus</i> sp. C) FIBRA RECICLADA <i>Eucalyptus</i> sp. D) FIBRA RECICLADA <i>Pinus</i> sp.....	28
FIGURA 4 – PROCESSO DE DESLIGNIFICAÇÃO	30
FIGURA 5 - MOINHO MICROPROCESSADOR MASUKO SANGYO - SUPER MASSCOLLOIDER	31
FIGURA 6 – SUSPENSÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA.....	32
FIGURA 7 – FILMES DE CELULOSE NANOFIBRILADA	33
FIGURA 8 – FLUXOGRAMA DAS CARACTERIZAÇÕES DAS POLPAS CELULÓSICAS E DA CELULOSE NANOFIRILADAS (CNF)	33
FIGURA 9 – AMOSTRAS PREPARADAS PARA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	35
FIGURA 10 – FLUXOGRAMA DA ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA (CNF) NA PRODUÇÃO DOS PAPÉIS	38
FIGURA 11 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DAS FIBRAS AUMENTO 100 VEZES / ESCALA 500 μm A) FIBRAS VIRGENS DE <i>Eucalyptus</i> sp. B) FIBRAS RECICLADAS DE <i>Eucalyptus</i> sp. C) FIBRAS VIRGENS DE <i>Pinus</i> sp. D) FIBRAS RECICLADAS DE <i>Pinus</i> sp.....	44
FIGURA 12 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DAS FIBRAS AUMENTO 500 VEZES / ESCALA 100 μm A) FIBRAS VIRGENS DE <i>Eucalyptus</i> sp. B) FIBRAS RECICLADAS DE <i>Eucalyptus</i> sp. C) FIBRAS VIRGENS DE <i>Pinus</i> sp. D) FIBRAS RECICLADAS DE <i>Pinus</i> sp.....	46
FIGURA 13 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DAS FIBRAS VIRGENS DE <i>Eucalyptus</i> sp. A) AUMENTO 500 VEZES / ESCALA 100 μm B) AUMENTO 2k VEZES / ESCALA 40 μm	47
FIGURA 14 – POSSÍVEIS ALTERAÇÕES DA ESTRUTURA DA FIBRA DEVIDO AO TRATAMENTO MECÂNICO - SUGERIDO POR COUTTS (2005).	48
FIGURA 15 – CELULOSE NANOFIBRILADA DE <i>Eucalyptus</i> sp. DESLIGNIFICADA. AUMENTO 2k VEZES. ESCALA 2 μ . A) 2 PASSES B) 10 PASSES C) 20 PASSES	49

FIGURA 16 – CELULOSE NANOFIBRILADA <i>Eucalyptus</i> sp. DESLIGNIFICADA. A) 2 PASSES, AUMENTO 4k VEZES / ESCALA 2 μ B) 2 PASSES, AUMENTO 10k VEZES / ESCALA 500 nm (LARGURA DAS FIBRAS) C) 10 PASSES, AUMENTO 4K VEZES / ESCALA 2 μ D) 10 PASSES, AUMENTO 10k VEZES / ESCALA 500nm (LARGURA DAS FIBRAS) E) 20 PASSES AUMENTO 4k VEZES / ESCALA 2 μ F) 20 PASSES AUMENTO 10k VEZES / ESCALA 500 nm (LARGURA DAS FIBRAS).....	51
FIGURA 17 – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM) DA CELULOSE NANOFIBRILADA A) 2 PASSES B) 10 PASSES E C) 20 PASSES	52
FIGURA 18 – POSSÍVEL ALTERAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DA CELULOSE GERADA PELO DESFIBRILAMENTO MECÂNICO.....	55
FIGURA 19 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA CELULOSE NANOFIBRILADA COM DIFERENTES NÚMEROS DE PASSES.....	56
FIGURA 20 – POSSÍVEL INTERAÇÃO ENTRE AS FIBRAS E A CNF.	58
FIGURA 21 – GRAU SCHOPPER RIEGLER (°SR) COM ADIÇÃO DA CELULOSE NANOFIBRILADA.	61
FIGURA 22 – ESPESSURA MÉDIA DOS PAPÉIS PRODUZIDOS COM CELULOSE NANOFIBRILADA	65
FIGURA 23 - DENSIDADE APARENTE MÉDIA DOS PAPÉIS PRODUZIDOS COM CELULOSE NANOFIBRILADA	68
FIGURA 24 – ABSORÇÃO DE ÁGUA MÉDIA DOS PAPÉIS PRODUZIDOS COM CELULOSE NANOFIBRILADA	71
FIGURA 25 - ÍNDICE DE TRAÇÃO MÉDIO DOS PAPÉIS PRODUZIDOS COM CELULOSE NANOFIBRILADA	77
FIGURA 26 - ÍNDICE DE ARREBETAMENTO MÉDIO DOS PAPÉIS PRODUZIDOS COM CELULOSE NANOFIBRILADA	82
FIGURA 27 - ÍNDICE DE RASGO MÉDIO DOS PAPÉIS PRODUZIDOS COM CELULOSE NANOFIBRILADA	86

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PARÂMETROS DE CONTROLE PARA OBTENÇÃO DAS NANOFIBRILAS DE CELULOSE	31
TABELA 2 - PARÂMETROS DE CONTROLE CONFECÇÃO E SECAGEM DAS FOLHAS.....	37
TABELA 3 – DELINEAMENTO EXPERIMENTAL DA ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA EM DIFERENTES PORCENTAGENS.....	39
TABELA 4 - NORMAS TAPPI PARA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL	40
TABELA 5 – NORMAS TAPPI PARA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	41
TABELA 6 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS PADRÃO DO NÚMERO KAPPA DAS FIBRAS VIRGENS E RECICLADAS	43
TABELA 7 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS PADRÃO DA VISCOSIDADE DA CELULOSE E NANOCELULOSE	53
TABELA 8 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS PADRÃO DO ÍNDICE DE CRISTALINIDADE DA CELULOSE E NANOCELULOSE	54
TABELA 9 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS PADRÃO DO GRAU SCHOPPER RIEGLER (°SR) DAS FIBRAS VIRGENS E RECICLADAS DE <i>Eucalyptus</i> sp. e <i>Pinus</i> sp. SEM E COM ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA DE <i>Eucalyptus</i> sp. designificada.....	59
TABELA 10 – RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA FATORIAL DO °SR DOS PAPÉIS	60
TABELA 11 - VALORES MÉDIOS E DESVIOS PADRÃO DA ESPESSURA DOS PAPÉIS DE FIBRAS VIRGENS E RECICLADAS DE <i>Eucalyptus</i> sp. E <i>Pinus</i> sp. SEM E COM ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA	62
TABELA 12 – RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA FATORIAL DA ESPESSURA DOS PAPÉIS.....	63
TABELA 13 - VALORES MÉDIOS E DESVIOS PADRÃO DA DENSIDADE APARENTE DOS PAPÉIS DE FIBRAS VIRGENS E RECICLADAS DE <i>Eucalyptus</i> sp. E <i>Pinus</i> sp. SEM E COM ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA	67
TABELA 14 – RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA FATORIAL DA DENSIDADE APARENTE DOS PAPÉIS	67

TABELA 15 - VALORES MÉDIOS E DESVIOS PADRÃO DA ABSORÇÃO COBB ₆₀ DOS PAPÉIS DE FIBRAS VIRGENS E RECICLADAS DE <i>Eucalyptus</i> sp. E <i>Pinus</i> sp. SEM E COM ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA	70
TABELA 16 – RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA FATORIAL DA ABSORÇÃO COBB ₆₀ DOS PAPÉIS	70
TABELA 17 - VALORES MÉDIOS E DESVIOS PADRÃO DO ÍNDICE DE TRAÇÃO PARA OS PAPÉIS DE FIBRAS VIRGENS E RECICLADAS DE <i>Eucalyptus</i> sp. E <i>Pinus</i> sp. SEM E COM ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA.....	73
TABELA 18 – RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA FATORIAL DO ÍNDICE DE TRAÇÃO DOS PAPÉIS.....	75
TABELA 19 - VARIAÇÃO EM PORCENTAGEM DO ÍNDICES DE TRAÇÃO DOS PAPÉIS COM ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA EM RELAÇÃO AO SEM ADIÇÃO.....	76
TABELA 20 - VALORES MÉDIOS E DESVIOS PADRÃO DO ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO DOS PAPÉIS DE FIBRAS VIRGENS E RECICLADAS DE <i>Eucalyptus</i> sp. E <i>Pinus</i> sp. SEM E COM ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA	79
TABELA 21 – RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA FATORIAL DO ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO DOS PAPÉIS.....	80
TABELA 22 - VARIAÇÃO EM PORCENTAGEM DO ÍNDICES DE ARREBENTAMENTO DOS PAPÉIS COM ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA EM RELAÇÃO AO SEM ADIÇÃO	81
TABELA 23 - VALORES MÉDIOS E DESVIOS PADRÃO DO ÍNDICE DE RASGO PARA OS PAPÉIS DE FIBRAS VIRGENS E RECICLADAS DE <i>Eucalyptus</i> sp. E <i>Pinus</i> sp. SEM E COM ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA.....	83
TABELA 24 – RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA FATORIAL DO ÍNDICE DE RASGO DOS PAPÉIS.....	85
TABELA 25 – VARIAÇÃO EM PORCENTAGEM DO ÍNDICES DE RASGO DOS PAPÉIS COM ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA EM RELAÇÃO AO SEM ADIÇÃO.....	85

LISTA DE SIGLAS

AFM – Microscopia de força atômica
BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel
CED – Cuprietilenodiamina
CNC – Celulose Nanocristalina
CNF – Celulose Nanofibrilada
DR-X – Difração de Raios-x
IA – Índice de Arrebentamento
IC – Índice de cristalinidade
IR – Índice de Rasgo
IT – Índice de Tração
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MET – Microscopia eletrônica de transmissão
NFC – Nanofibrillated Cellulose (Celulose nanofibrilada)
MFC – Microfibrillated Cellulose (Celulose microfibrilada)
TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry
MOW – Mixed Office Waste (Mix de papéis de imprimir e escrever)
OCC – *Old Corrugated Containers* (Cartão ondulado usado)
OMG – *Old Magazine* (Revistas usadas)
ONP – *Old News Paper* (Papel jornal usado)
°SR – Grau Schopper Riegler

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	REVISÃO DE LITERATURA	14
2.1	SETOR DE PAPEL E CELULOSE.....	14
2.2	PAPÉIS RECICLADOS.....	15
2.3	PROCESSO DE PRODUÇÃO DE PAPEL.....	17
2.4	PROPRIEDADES DO PAPEL.....	18
2.5	CELULOSE.....	20
2.5.1	Cristalinidade da Celulose	22
2.6	CELULOSE NANOFIBRILADA	22
2.6.1	Obtenção da celulose nanofibrilada.....	24
2.6.2	Aplicações da celulose nanofibrilada	26
3	MATERIAL E MÉTODOS	28
3.1	MATERIAL	28
3.2	MÉTODOS.....	29
3.2.1	Preparação do material.....	29
3.2.2	Deslignificação da celulose.....	29
3.2.3	Obtenção da celulose nanofibrilada.....	30
3.2.4	Confecção dos filmes de celulose nanofibrilada	32
3.2.5	Caracterização da celulose e da celulose nanofibrilada	33
3.2.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	33
3.2.7	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	34
3.2.8	Microscopia de Força Atômica (AFM)	35
3.2.9	Difração de Raios-x	36
3.2.10	Viscosidade.....	36
3.2.11	Determinação do número <i>Kappa</i>	33
3.2.12	Determinação do Grau <i>Schopper Riegler</i>	36
3.2.13	Confecção das folhas de papel com incorporação de celulose nanofibrilada.....	36
3.2.14	Propriedades do papel.....	40
3.2.15	Análise estatística	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS E DA CNF	43
4.1.1	Número <i>Kappa</i>	43
4.1.2	Análise microscópica das fibras virgens e recicladas	44
4.1.3	Análise microscópica da CNF	47
4.1.4	Viscosidade.....	52
4.1.5	Índice de Cristalinidade.....	54
4.2	APLICAÇÃO DA CNF	57
4.2.1	Propriedades do papel.....	58
4.2.2	Grau <i>Schopper Riegler</i>	58
4.2.3	Propriedades físicas	62
4.2.4	Propriedades mecânicas	73
5	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	87
6	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	89

1 INTRODUÇÃO

O setor de celulose e de papel investem continuamente em pesquisas que buscam, principalmente, o aumento da qualidade do papel e o desenvolvimento de novos produtos, bem como, a redução do uso de insumos necessários no processo de produção. Esses insumos vão desde fibras, que são a matéria-prima principal, aos aditivos químicos, que visam a melhoria da qualidade do produto final.

No setor de celulose e papel, a matéria-prima principal é originária de plantios florestais, especialmente dos gêneros *Pinus* e *Eucalyptus*. A vantagem competitiva do Brasil no crescimento de florestas é o um ponto a ser destacado, reflexo da localização do país na zona tropical, abundante em luz do sol e água, as condições de clima e solo, a disponibilidade de terras, e aos altos investimentos em pesquisa e desenvolvimento (VIDAL & DA HORA, 2014).

Os avanços tecnológicos em genética e biotecnologia, a matéria-prima de alta qualidade, o planejamento socioambiental, o manejo florestal e a rotação de áreas plantadas contribuem para a produtividade destas florestas, permitindo que o setor de celulose e papel tenha crescimento anual constante e ocupe posições expressivas no mercado nacional e internacional (BRACELPA, 2014).

No entanto, o desafio de produzir papéis para o desenvolvimento de embalagens inovadoras e sustentáveis tem levado as indústrias do setor a buscarem novas tecnologias que garantam a sustentabilidade de seus produtos e processos e que simultaneamente possibilitem a redução no consumo de energia, água e produtos químicos aplicados como aditivos.

A celulose comercial é um recurso renovável que tem sido amplamente estudado, pois é encontrado abundantemente na natureza, tem baixo custo, é biodegradável e apresenta potenciais de aplicação em variadas áreas. Um dos produtos obtidos a partir da celulose por meio de processos mecânicos, químicos, físicos e/ou biológicos é a nanocelulose, que apresenta potencial para reforço e desenvolvimento de novos produtos, pois possui capacidade de formar maior quantidade de ligações de hidrogênio, além de ter baixo peso e elevada resistência e rigidez, quando comparado a celulose (YANO & NAKAHARA, 2004; HUBBE et al., 2008; NAKAGAITO et al., 2009; FRONE et al., 2011; GONZÁLEZ et al., 2014).

Atualmente a aplicação da nanocelulose é feita em diversos setores, entre eles, a indústria de papel, fármacos e cosméticos, produtos para construção,

componentes de alimentos e embalagens, indústria eletrônica e elétrica, setor têxtil e biomedicina, por ser um material altamente promissor e que atrai cada vez mais investimentos (IOELOVICH, 2008).

Na indústria papelreira a nanocelulose vem sendo estudada como potencial aditivo para promover o melhoramento das propriedades físicas e o aumento da resistência das propriedades mecânicas dos papéis, e também no desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados para aplicação em embalagens especiais e funcionais, principalmente para a indústria de alimentos (JONOOBI et al., 2012; POTULSKI, 2013; BRODIN et al., 2014).

A celulose nanofibrilada (CNF) é um tipo de nanocelulose obtida a partir da desfibrilação mecânica, de polpa celulósica ou fibras de madeira com ou sem aplicação de pré-tratamentos. Neste processo de micromoagem a celulose é forçada através de uma abertura entre um rebolo de pedra rotativo e um de pedra estático. Estas pedras em contato com as fibras geram forças de cisalhamento que com apoio dos sulcos de pressão, gerados pelo equipamento, desintegram a celulose em sub-componentes nanoestruturais e altamente fibrilados (YANO & NAKAGAITO, 2004; SPENCE, 2011).

No processo de obtenção de celulose nanofibrilada o número de passes pelo moinho é um fator importante no que diz respeito as propriedades finais de nanofilmes, nanocompósitos e papéis nanoestruturados (VIANA, 2013).

A partir das características apresentadas a celulose nanofibrilada se mostra interessante para aplicação em papéis, sendo uma alternativa potencial na substituição de aditivos químicos, pois é biodegradável e possui a função de melhorar a capacidade de ligações e a retenção das fibras de celulose e consequentemente as propriedades de resistência mecânica do papel. Com isso processos convencionais como a refinação podem ser substituídos ou ter a intensidade reduzida com a adição de nanocelulose ao papel sem perder suas propriedades. No mesmo sentido outra alternativa de processo com a utilização da CNF é a redução da quantidade de fibras necessárias para formar uma folha sem a redução de sua resistência. Ou ainda, a utilização de fibras de menor qualidade combinadas com as CNF poderá apresentar papéis com boas propriedades.

Sendo assim, este estudo teve como objetivo principal avaliar a influência da adição de celulose nanofibrilada sobre a qualidade do papel.

Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar as fibras primárias e secundárias (recicladas) de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. e caracterizar a celulose nanofibrilada de *Eucalyptus* sp.;
- Avaliar a influência do número de passes na obtenção de celulose nanofibrilada por meio das propriedades do papel de fibras virgens e recicladas;
- Avaliar a influência das porcentagens de adição de celulose nanofibrilada nas propriedades do papel de fibras primárias e secundárias.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 SETOR DE PAPEL E DE CELULOSE

A produção nacional de celulose em 2014, considerando fibra curta (eucalipto) e longa (pinus) e pasta de alto rendimento, foi de 16,46 milhões de toneladas, sendo o Brasil o quarto maior produtor. Na produção de papel do mesmo ano, o Brasil ocupou a 9ª posição, com uma produção de pouco mais de 10 milhões de toneladas (IBÁ, 2015).

O consumo nacional de papel atingiu 8,8 milhões de toneladas, com crescimento de 8,1% e participação de 2,2% no total mundial (VIDAL & DA HORA, 2014). Este consumo pode ser relacionado com o desenvolvimento do país, pois quanto maior a renda e a escolaridade de uma população, maior é o consumo de livros, cadernos, papéis para fins sanitários e papéis de imprimir e escrever em geral. O mesmo observa-se no setor industrial, quanto maior a produção e o fluxo de mercadorias, maior será o consumo de papéis para embalagem destes produtos (FAE, 2001).

Nos setores de celulose e de papel, a matéria-prima é originária da silvicultura, especialmente dos gêneros *Pinus* e *Eucalyptus*. A vantagem competitiva que o Brasil apresenta no plantio de florestas é o principal ponto a ser destacado, reflexo da localização do país na zona tropical, abundante em luz do sol e água, às condições de clima e solo, aos altos investimentos em pesquisa e desenvolvimento, à mão de obra qualificada e ao setor privado que é muito organizado (VIDAL & DA HORA, 2014).

Os avanços tecnológicos nas áreas de genética e biotecnologia, a matéria-prima de alta qualidade, o planejamento socioambiental, o manejo florestal e a rotação de áreas plantadas contribuem para a alta produtividade das florestas plantadas no Brasil permitindo que o setor de celulose e papel tenha crescimento anual significativo e ocupe posições expressivas no mercado internacional (BRACELPA, 2014).

O gênero *Pinus* é uma das principais matérias-primas para a produção de celulose de fibra longa não branqueada, devido as suas características e ao seu incremento médio anual de 38 m³/ha/ano (BRACELPA, 2014). É utilizado no

segmento de papéis para embalagem, como na produção de papelão ondulado, papel cartão e *sack Kraft* (sacos para embalar cimento, químicos, açúcar, grãos agrícolas, rações, entre outros), por conferir maior resistência mecânica exigida por esses produtos (VIDAL & DA HORA, 2014).

As florestas plantadas do gênero *Eucalyptus* são fonte de matéria-prima para a produção de polpa celulósica de fibra curta branqueada utilizada no segmento de papel para escrita, impressão e para fins sanitários (ANDRADE, 2010). O que torna esse gênero muito importante para o setor de produção fibras curtas, além das características morfológicas da espécie, é a produtividade das florestas, sendo possível uma produção média anual de 44 m³/ha/ano, significando uma rotação de sete anos dos plantios (BRACELPA, 2014).

Uma das principais preocupações do setor de celulose e papel está relacionada com a questão ambiental, por utilizarem em seus processos de produção produtos químicos que podem gerar altos níveis de poluição (FAE, 2001).

2.2 PAPÉIS RECICLADOS

As fibras secundárias, oriundas dos processos de reciclagem de papel, são utilizadas para produção de papéis, para diferentes fins, devido a fatores, principalmente, econômicos e ambientais (CARDOSO et al, 2012).

No Brasil a taxa de recuperação do papel em 2012 correspondeu à 45,7% do total do consumo aparente de papel, valor muito inferior ao apresentado por outros países, como a Alemanha, que em 2010 apresentou uma taxa de recuperação de 84,8%, devido à variedade de produtos que utilizam o papel reciclado como matéria-prima (BRACELPA, 2014).

A evolução no consumo de aparas é motivada pela necessidade de reduzir custos de produção e minimizar o impacto de resíduos sólidos. O reaproveitamento de materiais já utilizados, viabiliza o uso de matéria-prima de menor valor agregado e o desenvolvimento de novas tecnologias (MANFREDI, 2010).

A reciclagem de papel ocorre a partir de matérias-primas renováveis, que após serem usadas, podem ser transformadas em um novo material, que é reinserido na cadeia de produção do papel. Papéis reciclados podem se tornar fonte de matéria-prima primária ou secundária para indústria papelreira quando utilizados como polpa celulósica para a produção de papel, em substituição as polpas virgens

oriundas de espécies como *Pinus* sp. ou *Eucalyptus* sp., ou combinadas com matérias-primas convencionais (DIENES et al., 2004).

O papel reciclado é classificado em: *Old Paper News* (ONP) – Papel jornal usado, *Old Magazine* (OMG) – Revistas usadas, *Mixed Office Waste* (MOW) - Mix de papéis de imprimir e escrever, e *Old Corrugated Containers* (OCC) – Papéis ondulados usados (BRANCATO, 2008). Esses papéis podem ser compostos por celulose de fibra longa (*Pinus*) ou curta (*Eucalyptus*) obtidas por polpa química ou mecânica de acordo com a sua aplicação.

Sob a perspectiva ambiental, o aproveitamento das fibras por meio da reciclagem do papel promove a preservação dos recursos florestais que seriam utilizados para a produção de papéis de fibras convencionais. Além de reduzir o volume de material que seria descartado em lixões e aterros sanitários (LIANG et al., 1994; SIXTA, 2006).

Com o processo de reciclagem, o consumo de energia pode ser reduzido entre 50 e 78% se comparado com o processo de produção em refinador de pasta mecânica, para produção de papel jornal, além da economia de água (NASCIMENTO et al., 2009).

Do ponto de vista tecnológico, uma das principais desvantagens na reutilização é que papéis produzidos a partir de fibras recicladas apresentam propriedades de resistência menores quando comparados a papéis constituídos por fibras virgens (SPAGERBERG, 1993; CARDOSO et al., 2012).

Segundo Manfredi (2010) quando as fibras são submetidas ao processo de fabricação do papel ocorrem modificações na sua estrutura fibrilar. Essa mudança estrutural causa a redução da qualidade das fibras recicladas e ocorre devido às repetidas operações de secagem e reumedecimento, o chamado fenômeno de hornificação, que consiste na formação de regiões pseudocristalinas na estrutura da parede celular, quando ocorre o contato entre as cadeias de celulose, com a remoção das moléculas de água durante a secagem (BRANCATO, 2008; MANFREDI, 2010; CARDOSO et al, 2012).

Por este motivo as fibras recicladas mostram-se morfologicamente diferentes de fibras virgens, apresentando redução do comprimento médio, menor capacidade de hidratação, menor flexibilidade e menor capacidade de ligação entre as fibras (SPAGERBERG, 1993; CARDOSO et al., 2012).

As modificações na estrutura fibrilar das fibras recicladas reduzem a sua habilidade de formarem uma rede fibrosa de qualidade ao serem submetidas a um novo ciclo de produção (MANFREDI, 2010). Resultando na redução de determinadas propriedades do papel, principalmente o alongamento e o índice de tração (SPAGERBERG,1993).

Afim de reduzir os efeitos dos processos de produção de papel anteriores sobre novos produtos, autores sugerem alguns métodos para promoção da melhoria da qualidade de papéis produzidos com fibras recicladas, tais como adição de agentes químicos, refinação e aplicação de ultrassom (WISTARA et al., 1999; ZHANG et al., 2002; MANFREDI, 2010; HEYDARI et al., 2013; MANFREDI et al., 2013).

2.3 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE PAPEL

O processo de fabricação do papel é muito mais complexo do que se pode imaginar e envolve a aplicação específica de tecnologias e técnicas para obtenção de folhas com a qualidade final exigida para sua utilização. Os equipamentos e os processos utilizados na fabricação do papel variam de acordo com seu uso final (papel de imprimir e escrever, papel cartão, papel ondulado, papel *couché*, papel jornal, para fins sanitários, entre outros), no entanto, de maneira geral, existem etapas comuns na produção da maioria destes tipos de papéis (PUBLIO, 2012).

O processo de produção de papel se inicia com o recebimento da celulose, na forma fardos de celulose (umidade entre 10 e 60%) ou de polpa celulósica, que pode ocorrer por meio do processo de bombas que transportam a polpa, de tanques de estocagem ou fardos. A celulose segue então para a etapa de desintegração do material afim de obter uma suspensão de polpa celulósica e água (PUBLIO, 2012).

Para melhorar a qualidade da polpa celulósica e atingir as condições ideais para sua aplicação é necessário realizar o processo de refinação, no qual a polpa celulósica é tratada mecanicamente com objetivo de melhorar as propriedades de resistência mecânica do papel (ANDRADE, 2010).

Finalmente, após o processo de refinação, a polpa celulósica segue para a filtragem, para consolidar a formação da folha e retirar a água da suspensão, possibilitando assim, obter uma distribuição de fibras bem homogênea e com bom

acabamento superficial. A formação da folha é dividida em três etapas: etapa da parte úmida, da parte seca e de acabamentos superficiais (SMOOK, 1989).

Na primeira etapa ocorrem os processos de deposição da suspensão de fibras e água, provenientes da caixa de entrada, sobre uma tela apoiada em uma mesa formadora, em seguida o deságue, no qual a maior parte da água é retirada, e a prensagem, processo que consiste na passagem da folha entre rolos de pressão e feltros que auxiliam na retirada da água e permitem que ocorram as primeiras ligações entre as fibras (SMOOK, 1989).

Após o processo de prensagem o papel já está parcialmente seco e segue para a segunda fase, a etapa da parte seca, na qual ocorre o processo de secagem do papel. O restante da água da folha é eliminado para consolidação das ligações entre as fibras, por meio de cilindros aquecidos (SMOOK, 1989).

O acabamento do papel, depende da aplicação final do mesmo. Os processos empregados para melhorar sua qualidade final podem ser a aplicação de aditivos, como amido, aplicado na superfície do papel com o objetivo de reduzir a absorção de água, reter as fibras e uniformizar a superfície da folha, e a calandragem, para obter maior lisura e brilho superficial (PUBLIO, 2012).

Além de fibras celulósicas e água outras substâncias, como as colas, cargas minerais, corantes e agentes de retenção, podem ser utilizadas no processo de fabricação do papel para promoção da melhoria das propriedades e auxílio no processo (HANLON et al., 1998).

2.4 PROPRIEDADES DO PAPEL

A avaliação da qualidade do papel é feita com base em suas propriedades. As principais propriedades podem ser ópticas (alvura, opacidade, brilho e cor), físicas (umidade, gramatura, espessura, densidade aparente, absorção, permeância) e de resistência mecânica (tração, arrebetamento e rasgo) (D'ALMEIDA^b, 1988; SMOOK, 1989; BIERMANN, 1996; MARK et al. 2001).

A qualidade do papel está relacionada a uma série de fatores que influenciam direta ou indiretamente em suas propriedades. Entre eles, pode-se citar os relacionados ao tipo de fibra ou elemento fibroso, como o processo de obtenção da polpa celulósica, processo de branqueamento e grau de ligação ou refinação das fibras, além de fatores relacionados à confecção do papel, como a umidade, a

gramatura, a pressão exercida na confecção do papel e a adição de aditivos químicos (D'ALMEIDA^a, 1988; SCOTT et al., 1995).

As propriedades ópticas tem maior relevância em papéis para imprimir e escrever e para fins decorativos. Os ensaios comumente realizados para a determinação da qualidade óptica do papel são opacidade e alvura, sendo que a opacidade está relacionada com a quantidade de luz transmitida através do papel e a alvura como o fator de refletância intrínseco determinado a um comprimento de onda de 457nm (D'ALMEIDA^b, 1988; SMOOK, 1989).

A umidade, gramatura, espessura, densidade aparente, permeância ou resistência à passagem do ar e absorção são os ensaios que compõem o conjunto de propriedades físicas do papel, e podem influenciar diretamente nas suas propriedades de resistência mecânica (D'ALMEIDA^b, 1988; MARK et al. 2001).

Para papéis que estão constantemente sujeitos à esforços aplicados, como papéis para embalagem, a resistência mecânica é uma das propriedades mais importantes. O comportamento do papel frente à ação de forças externas depende de sua distribuição e composição fibrosa, por isso, as propriedades de resistência mecânica utilizadas para determinar a qualidade do papel em relação aos esforços mecânicos são, principalmente, a resistência à tração, ao arrebentamento e ao rasgo (D'ALMEIDA^b, 1988).

Para Publio (2012), um grande desafio do setor de papel é desenvolver tecnologias de refinação que permitam promover as propriedades do papel com equipamento que possibilitem o menor consumo energético possível, e sugere otimização das condições do processo ou a aplicação de agentes químicos e biológicos.

A aplicação de nanocelulose ao papel afim de promover as propriedades de resistência mecânica tem sido amplamente estudada. Para Belbekhouche et al. (2011) a celulose nanofibrilada (CNF) ou a celulose nanocristalina (CNC) têm grande potencial de emprego na fabricação de papéis, sendo utilizadas como aditivos de revestimentos, na produção de papéis de segurança e de embalagens de alimentos.

González et al. (2012) recomenda a utilização de celulose nanofibrilada como aditivo na produção de papéis para aumentar a densidade e a resistência mecânica do papel, sendo possível reduzir a intensidade da refinação, sem redução nas propriedades mecânicas. Potulski et al. (2014) estudou a aplicação da celulose nanofibrilada como aditivo na fabricação de papel e constatou que a sua utilização

promove o incremento das propriedades de resistência mecânica, sendo possível substituir a aplicação de aditivos químicos ou redução da etapa de refinação que tem como função melhorar a qualidade do papel.

Estudos recentes, têm sido realizados, no sentido de desenvolver novos tipos de papéis, que utilizem como base a celulose nanofibrilada, e estão sendo chamados de filmes celulósicos nanoestruturados ou “nanopapers”. Estes novos nanocompósitos apresentam baixa absorção de água, alta densidade e boas propriedades de resistência mecânica, e podem ser empregados no desenvolvimento de embalagens renováveis e biodegradáveis, destinadas principalmente a indústria de alimentos (HENRIKSSON et al., 2008; SEHAQUI et al., 2011; VIANA, 2013; WANG et al., 2013; BUFALINO, 2014; KHALIL et al., 2014; DAMASIO, 2015).

2.5 CELULOSE

A madeira é composta principalmente por celulose e hemiceluloses, lignina, extrativos e, em pequena quantidade, por compostos inorgânicos. A celulose é um componente estrutural e a hemicelulose e a lignina componentes subestruturais da parede celular (KOLLMANN & CÔTE, 1968; FENGEL & WEGENER, 1984; MIMMS, 1993).

A celulose é o polímero mais abundante, renovável e natural, pois é a estrutura básica das células das plantas e está localizada principalmente na parede celular secundária, correspondendo a aproximadamente 40 a 45% da massa da madeira (SJÖSTRÖM, 1981). Além das plantas, pode ser sintetizada também por bactérias, algas e fungos, mas em menor quantidade (FENGEL & WEGENER, 1984; KHALIL et al., 2014).

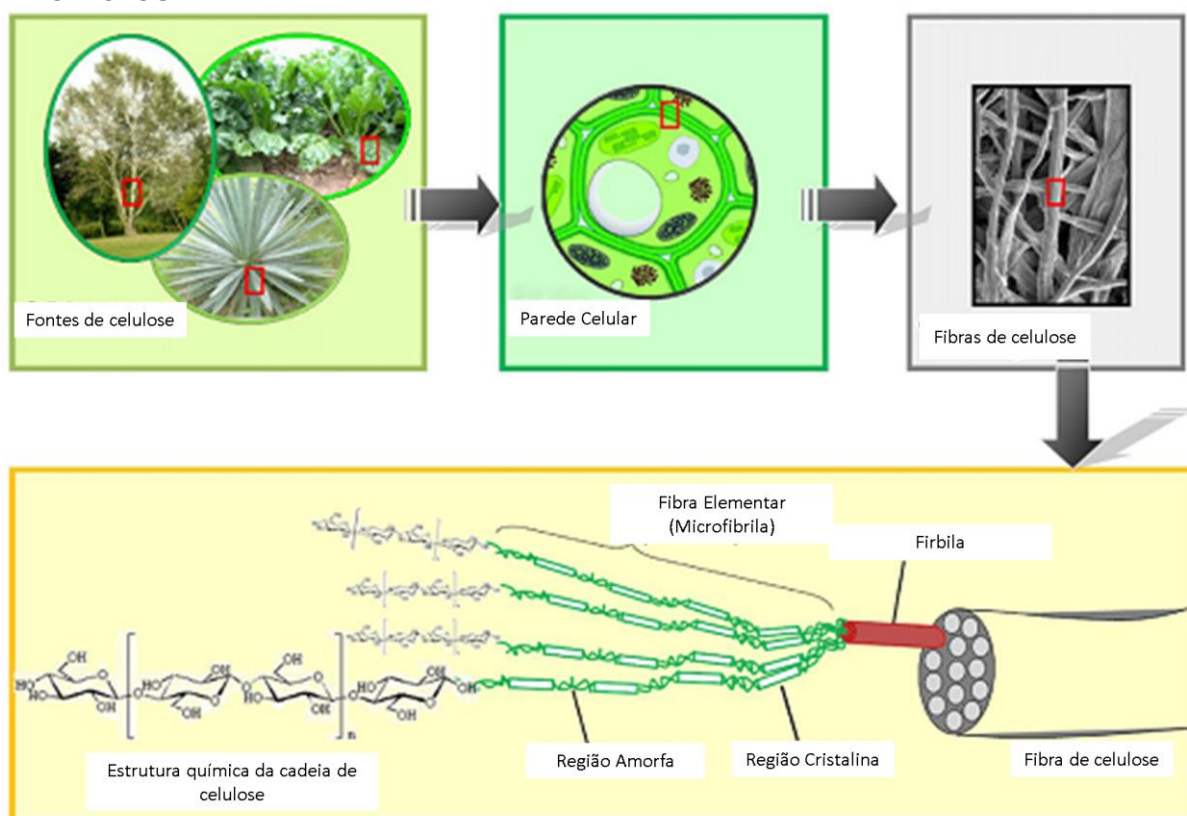
A celulose é composta por unidades de β -D-anidroglicopirranose que se ligam entre si por meio dos carbonos 1- 4, formando uma unidade básica chamada de celobiose, que consiste na ligação de duas moléculas de anidroglicose (SJÖSTRÖM, 1981; MOHAN et al., 2006).

A cadeia da celulose é linear e de alto peso molecular, que tende a formar ligações de hidrogênio entre as moléculas (MIMMS, 1993; KHALIL et al., 2014). Os grupos hidroxilas das moléculas de celulose formam ligações de hidrogênio que podem ser intramoleculares ou intermoleculares, e são essas ligações que fazem

com que a celulose seja um polímero estável e apreciado como reforço em compósitos (MOREIRA, 2009; DAMASIO, 2015).

A sua estrutura organizada é formada por microfibrilas de celulose, que devido às ligações intermoleculares formam as fibrilas que, por sua vez, se compõem de forma ordenada em camadas a fim de formar as fibras celulósicas. As fibras de celulose são constituídas por duas regiões, a região cristalina, na qual as microfibrilas se apresentam de forma extremamente ordenada e a região amorfa, na qual se dispõem de maneira menos ordenada. (SJÖSTRÖM, 1981) (Figura 1).

FIGURA 1 - ORIGEM DA CELULOSE E DETALHES DA ESTRUTURA DA FIBRA E DA MOLÉCULA DE CELULOSE



FONTE: Adaptado de LAVOINE et al. (2012).

A parede celular é formada pelas paredes primária, secundária e pela lamela média. A parede primária está depositada sobre a lamela média, e nela as fibrilas de celulose são arranjadas de forma desordenada cruzando-se entre si e formando um aspecto de rede. A parede secundária é a camada mais espessa da célula, está depositada sobre a parede primária e consiste em três camadas, S1, S2 e S3, sendo que se diferenciam especialmente pela orientação das microfibrilas. Na camada S1, com espessura de aproximadamente 0,2 a 0,3 μm , as fibrilas de celulose se

apresentam inclinadas formando um ângulo de 50 a 70° entre as fibrilas em relação ao eixo longitudinal da célula. A camada S2 é a mais espessa da parede celular, compondo de 70 a 80%, sua espessura varia de 1 a 9 µm, na qual as fibrilas se dispõem formando um ângulo de 10 a 30° com o eixo longitudinal da célula. Na camada S3 as fibrilas estão dispostas formando um ângulo de 60 ° a 90 ° em relação ao eixo longitudinal, como na camada S1. São as diferenças entre as orientações das fibrilas que conferem elasticidade e resistência à tração e compressão para as células (KOLLMANN & CÔTE, 1968).

2.5.1 Cristalinidade da Celulose

A celulose é um polímero semicristalino formado por uma estrutura que possui arranjos organizados, chamadas de regiões cristalinas, e regiões amorfas que se apresentam de forma menos organizada ou desordenada. Essas regiões não possuem delimitações e a razão entre elas pode variar de acordo com a origem da celulose (FENGEL & WEGENER, 1984; SJÖSTRÖM, 1993).

Nas regiões cristalinas a penetração de solventes é, relativamente, mais difícil, assim como a resistência à tração e ao alongamento que é maior nessa região do que nas regiões amorfas (SMOOK, 1989, FENGEL & WEGENER, 1984).

O índice de cristalinidade de um material é definido como a relação entre a quantidade de celulose cristalina e a quantidade total de material da amostra, incluindo partes cristalinas e amorfas (WANG et al., 2006).

A determinação do índice de celulose cristalina, que se refere à quantidade relativa de celulose na região cristalina, pode ser feita por diversos métodos, entre estes, se destaca o método sugerido por Segal *et. al.* (1959), por meio da difração de raios-x. O índice de cristalinidade da celulose da madeira varia dependendo da amostra e do método de determinação da mesma, variando entre 60 e 95% (FENGEL & WEGENER, 1984; PHILIPP & ALMEIDA, 1988).

2.6 CELULOSE NANOFIBRILADA

O termo microfibrila de celulose (MFC) foi usado, primeiramente, por TURBAK *et al.* e HERRICK *et al.* em 1983, em estudos no quais usaram polpa de madeira e um homogeneizador de alta pressão para redução das dimensões da celulose (YANO & NAKAGAITO, 2004; SPENCE *et al.*, 2011; KHALIL *et al.*, 2012).

Outros termos também são utilizados para materiais celulósicos que possuem pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, como nanocelulose, celulose nanofibrilada, nanofibras de celulose ou nanofibrilas de celulose (ABE *et al.*, 2007, HENRIKSSON & BERGLUND, 2007, SEHAQUI *et al.*, 2011; KHALIL *et al.*, 2014).

Basicamente, a nanocelulose pode ser classificada em três subcategorias principais, baseadas em suas dimensões, funções e pelos métodos de aplicados em seu preparo, os quais por sua vez dependem principalmente da fonte de celulose e das condições de processamento (KHALIL *et al.*, 2014).

A celulose nanofibrilada pode ser caracterizada por materiais que apresentem diâmetro entre 1 e 100 nm e comprimentos variáveis (CHAKRABORTY *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2006; TORVINEN *et al.*, 2011; CHINGA-CARRASCO, 2011, MISSOUM *et al.*, 2013).

Sehaqui (2011) classifica como celulose nanofibrilada materiais nanométricos, obtidos a partir de fibras de polpa de madeira, que apresentem diâmetros entre 5 e 30 nm, e de celulose microfibrilada materiais com diâmetro entre 25 e 100 nm. Lavoine *et al.* (2012) comenta que a celulose microfibrilada também é chamada de celulose nanofibrilada e possui diâmetro entre 20 e 60 nm e alguns micrômetros de comprimento. Por sua vez, Khalil *et al.*, 2014 define como celulose nanofibrilada materiais com diâmetro de 5 a 60 nm e diferentes micrômetros de comprimento, obtidos a partir de madeira.

A celulose nanofibrilada possui propriedades singulares, como a baixa expansão térmica e boas propriedades mecânicas e ópticas, alta resistência e rigidez e baixo peso (NOGI *et al.*, 2009; SIRÓ & PLACKETT, 2010; BELBEKHOUCHE *et al.*, 2011).

Outra característica importante da nanocelulose é o fato de ser obtida a partir da celulose, que é um recurso renovável, encontrado abundantemente na natureza, tem baixo custo e é biodegradável (SIRÓ & PLACKETT, 2010; HUBBE *et al.*, 2008; NAKAGAITO *et al.*, 2009).

2.6.1 Obtenção da celulose nanofibrilada

A nanocelulose pode ser produzida por diferentes métodos a partir de várias fontes lignocelulósicas (KHALIL et al., 2014).

A celulose nanofibrilada é normalmente obtida por um método mecânico que pode ser de homogeneização, microfluidização ou desfibrilação mecânica (micro-moagem) (SPENCE, 2011). Todos estes métodos levam à produção de um gel com elevado teor de água, que pode ainda ser transformado em pó se sujeito à um processo de secagem (KOLAKOVIC *et al.*, 2011).

O processo mecânico de obtenção de celulose nanofibrilada promove a desintegração da parede celular da madeira, expondo as fibrilas e microfibrilas de celulose. Esse processo pode modificar as suas propriedades estruturais e de superfície, além da dimensão das fibras de celulose (YANO & NAKAGAITO, 2004; HENRIKSSON, 2008).

Outros métodos também podem ser aplicados na produção de nanocelulose, como a utilização de tratamentos enzimáticos, hidrólises ácidas e carboximetilação (HENRIKSSON, 2008).

No método de homogeneização a polpa passa por um ou dois estágios, nos quais as fibras são sujeitas a rápidas quedas de pressão que geram um alto cisalhamento e a forças de impacto contra uma válvula de homogeneização (YANO & NAKAGAITO 2004; SPENCE, 2011; LAVOINE et al., 2012).

Na microfluidização a polpa celulósica passa através de uma bomba intensificadora que aumenta a pressão de saída, seguida por uma câmara de interação que desfibrila as fibras por forças de cisalhamento, devido a colisão contra as paredes do canal, a uma taxa de cisalhamento constante (SPENCE, 2011; KHALIL et al., 2014).

No processo de desfibrilação mecânica (micro-moagem) a celulose nanofibrilada é obtida a partir da polpa celulósica ou fibras de madeira que são forçadas através de uma abertura entre um disco de pedra rotativo e um disco de pedra estático (Figura 2). Estes discos em contato com as fibras e com apoio dos sulcos de pressão gerados pelo equipamento desintegram a celulose em sub-componentes estruturais, ou seja, o contato das fibras com as superfícies duras e

ciclos repetidos resulta em sua desfibrilação, e obtenção da celulose nanofibrilada (YANO & NAKAGAITO 2004; SPENCE, 2011; LAVOINE et al., 2012).

FIGURA 2 – MOINHO DE NANOCELULOSE SUPER MASSCOLLOIDER MASUKO SANGYO



FONTE: Adaptado de SPENCE (2011).

O tratamento mecânico de desfibrilação promove alterações irreversíveis nas fibras, aumentando seu potencial de ligação por modificação de sua morfologia e tamanho, devido à fibrilação externa das fibras, que degrada as camadas externas da parede celular e expõe as camadas mais internas (YANO & NAKAGAITO, 2004).

Os parâmetros de controle durante o processo de obtenção de celulose nanofibrilada no moinho Masuko são o número de passes da suspensão de celulose, a rotação e a distância entre os discos e a consistência da suspensão (KANG & PALAPURO, 2006).

Estes parâmetros devem ser estimados de acordo com a matéria-prima utilizada e com as características da suspensão. Abe et al (2007) obteve celulose nanofibrilada de uma suspensão 1% de fibras de *Pinus radiata* com 1 passe pelo moinho a uma rotação de 1500 rpm. Abe e Yano (2011) utilizaram os mesmos parâmetros para obtenção de hidrogéis de nanofibras de celulose. Potulski (2012) caracterizou celulose nanofibrilada de *Eucalyptus* sp. com 30 passes pelo moinho a 1500 rpm e 0,5 % de consistência. Wang et al. (2013) obteve celulose nanofibrilada, de papéis ondulados reciclados, com 20 passes pelo moinho, a 1600 rpm e consistência 1%. Viana (2013) caracterizou celulose nanofibrilada branqueada e não branqueada de *Pinus* sp. obtida a partir de 2, 5, 10, 20, 30 e 40 passes, a 1500 rpm e 1% de consistência, e observou que todos os materiais obtidos apresentaram estrutura nanométrica e que houve redução da cristalinidade e da viscosidade com o aumento do número de passes da celulose pelo moinho.

O custo energético envolvido no processo de obtenção de nanofibrilas é diretamente dependente do processo e dos equipamentos escolhidos. Spence et al. (2011) desenvolveram um estudo comparativo do consumo de energia de diferentes métodos de obtenção de celulose nanofibrilada e compararam com a refinação convencional e descreveram que utilizando o processo de desfibrilação mecânica no moinho Masuko Super MassColloider, a 1500 rpm com 9 passes, gerou um menor consumo de energia (1550 kWh/ton), quando comparado com os métodos de homogeneização e microfluidização, e com o processo de refinação (2008 kWh/ton) em refinador Valley Iron Works, concluindo que a CNF produzida por micro moagem é economicamente viável para potenciais aplicações em embalagens.

2.6.2 Aplicações da celulose nanofibrilada

São diversos os setores que podem ser beneficiados pela utilização da celulose nanofibrilada, dentre eles, são a indústria de papel, fármacos e cosméticos, a fabricação de produtos para construção civil, componentes de alimentos e embalagens, a indústria eletrônica e elétrica, o setor têxtil e o de biomedicina (IOELOVICH, 2008). A versatilidade em sua aplicação só tende a aumentar sua aplicação, tornando a nanocelulose um material promissor e que atrai cada vez mais investimentos.

Outra possibilidade de aplicação, é na produção de bionanocompósitos (BELBEKHOUCHE et al., 2011; NAKAGAITO et al., 2009). A incorporação de nano aditivos biodegradáveis, como adição de CNF em polímeros, já provou ser uma estratégia importante para obtenção de nanocompósitos com maior desempenho mecânico (KHALIL et al., 2012). Estes nano aditivos também oferecem grandes possibilidades para o desenvolvimento de novos produtos (NAKAGAITO et al., 2009).

Na produção de papel, a celulose nanofibrilada se destaca na substituição dos aditivos aplicados, tornando seu uso na produção de papéis nanoestruturados atrativo, pois permite adequar a porosidade e a resistência desses papéis (BELBEKHOUCHE et al., 2011; KHALIL et al., 2014). Ioelovich (2010) estudou a contribuição da adição celulose nanofibrilada na formação da estrutura do papel através das suas propriedades físico-mecânicas, pois o papel preparado com adição

de nanocelulose tende a ter alta resistência à tração e baixa absorção de água (HASSAN et al., 2011).

Dentre os estudos que mostraram resultados positivos, tem-se o de Sehaqui et al. (2011) que analisou biocompósitos produzidos de celulose e micro e nanofibrilas de celulose, o de González et al. (2012) que utilizaram celulose nanofibrilada obtida por uma combinação de tratamento químico e um processo mecânico de homogenização de alta pressão, a polpa celulósica de *Eucalyptus* sp. não refinada, e observaram aumento das propriedades mecânicas dos papéis. Viana (2013) desenvolveu filmes celulósicos nanoestruturados a partir de polpa kraft de *Pinus* sp.. González et al. (2014) analisou as propriedades físicas e mecânicas de papéis e papéis nanoestruturados. Potulski et al. (2014) avaliou a influência da adição de celulose nanofibrilada nas propriedades mecânicas no papel e Damasio (2015) também estudou a influência da adição de diferentes porcentagens de nanofibras de celulose no papel de *Eucalyptus*.

Outros estudos foram feitos no sentido de adicionar celulose nanofibrilada a fim de aumentar a qualidade de impressão, ou seja, aplicadas como um aditivo superficial (LUU et al., 2011^{a,b}).

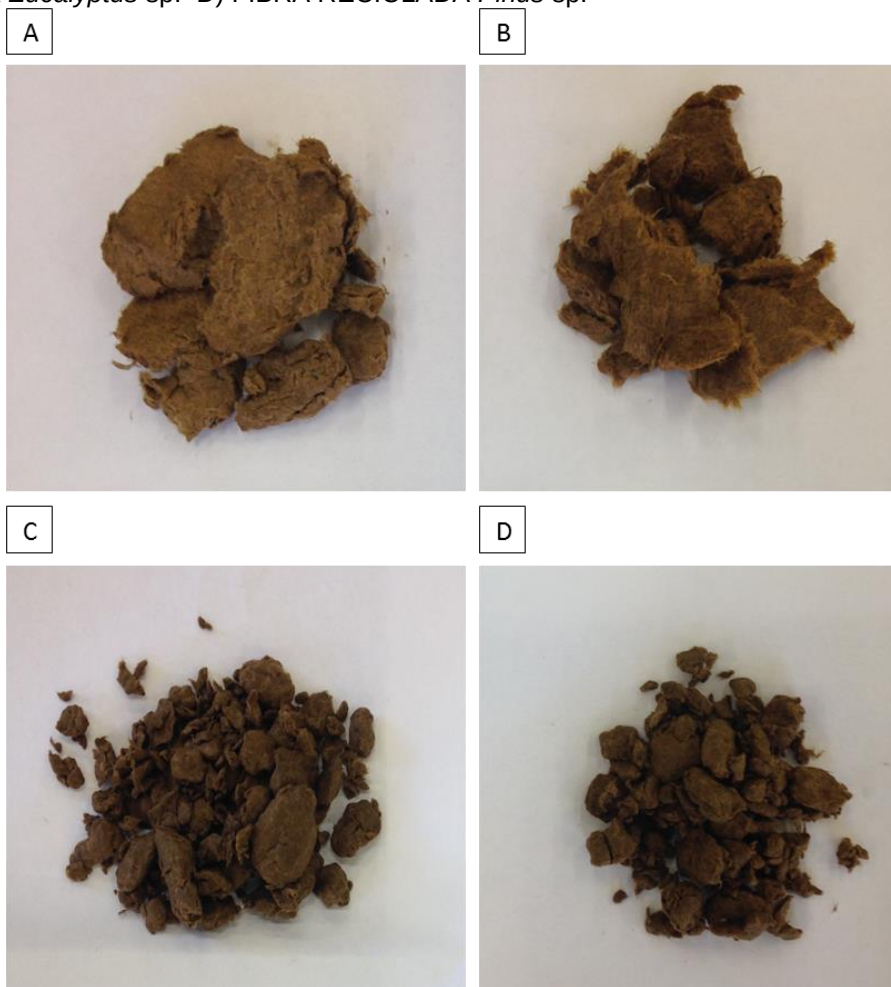
Existe hoje, uma ampla gama de aplicações das nano partículas celulósicas, mas da mesma forma muitas possíveis maneiras de utilização da celulose nanofibrilada permanecem desconhecidas (BELBEKHOUCHE et al., 2011).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

Neste estudo foram utilizadas amostras de polpa celulósica industrial obtida pelo processo *Kraft*, de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. e fibras recicladas de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. (Figura 3).

FIGURA 3 – A) FIBRA VIRGEM DE *Eucalyptus* sp. B) FIBRA VIRGEM DE *Pinus* sp. C) FIBRA RECICLADA *Eucalyptus* sp. D) FIBRA RECICLADA *Pinus* sp.



FONTE: O autor (2016).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação do material

As polpas celulósicas de fibras virgens e recicladas de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. foram recebidas na forma de cartões com umidades médias de 11%. As placas de celulose foram desintegradas a uma consistência de 1% em desfibrador de disco tipo Bauer.

O processo mecânico de desintegração das fibras teve como objetivo promover a individualização das mesmas. Após a desintegração a polpa celulósica seguiu para a etapa de centrifugação.

A umidade foi determinada por análise gravimétrica em estufa a $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Após a determinação da umidade foi feita caracterização das polpas de fibras virgens e recicladas.

Uma parte da polpa de fibra virgem de *Eucalyptus* sp. foi deslignificada para obtenção de celulose nanofibrilada.

3.2.2 Deslignificação da celulose

O processo de deslignificação foi aplicado apenas em uma parte da polpa virgem de *Eucalyptus* sp., afim de torná-la menos rígida e facilitar o processo de obtenção de nanocelulose por desfibrilação mecânica.

A deslignificação foi realizada com 3% de Clorito (NaClO_2) 20 g.L^{-1} (base polpa seca) e o mesmo volume de solução tampão (*Buffer*) em uma consistência de 10 g.kg^{-1} por 1 hora em banho-maria na temperatura de 90°C .

Foram realizadas quatro etapas de deslignificação nas mesmas condições, sendo a polpa celulósica lavada em água corrente ao final de cada estágio, para eliminar a lignina residual da polpa e também resíduos de solução (Figura 4).

FIGURA 4 – PROCESSO DE DESLIGNIFICAÇÃO



FONTE: O autor (2016).

3.2.3 Obtenção da celulose nanofibrilada

As amostras de polpa celulósica foram primeiramente desintegradas durante cinco minutos para obtenção de uma suspensão homogênea de fibras.

A suspensão de fibras e água a consistência de 1,0% base massa seca seguiram para o processo de desfibrilação mecânica no moinho Microprocessador *Super Masscolloider Masuko Sangyo* (Figura 5).

FIGURA 5 - MOINHO MICROPROCESSADOR MASUKO SANGYO - SUPER MASSCOLLOIDER



FONTE: O autor (2016).

O moinho consiste em um conjunto de pedras com sulcos, sendo um disco de pedra rotativo e um disco de pedra fixa com uma abertura ajustável entre eles, para que por meio do contato mecânico que gera forças de cisalhamento sobre a polpa celulósica, as fibras sejam desfibriladas, ou seja, reduzidas a tamanhos menores.

Os parâmetros utilizados foram determinados com base em estudos realizados anteriormente por outros autores utilizando o mesmo equipamento (KANG & PAULAPURO, 2006; ABE et al., 2007; YANO et al., 2008; ABE & YANO, 2010; ABE & YANO, 2011; HASSAN et al., 2011; POTULSKI et al., 2014).

A síntese dos parâmetros de controle utilizados para obtenção da celulose nanofibrilada está apresentada na Tabela 1.

TABELA 1 - PARÂMETROS DE CONTROLE PARA OBTENÇÃO DAS NANOFIBRILAS DE CELULOSE

PARÂMETRO DE CONTROLE	CONDIÇÃO
Consistência	1,0%
Rotação	1500 rpm
Número de passes	2, 10 e 20
Distância entre os discos	0,1 μ m

Após a passagem da suspensão de polpa celulósica pelo moinho, a suspensão foi transformada do aspecto líquido para aspecto de gel (Figura 6).

FIGURA 6 – SUSPENSÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA



FONTE: O autor (2016).

3.2.4 Confeção dos filmes de celulose nanofibrilada

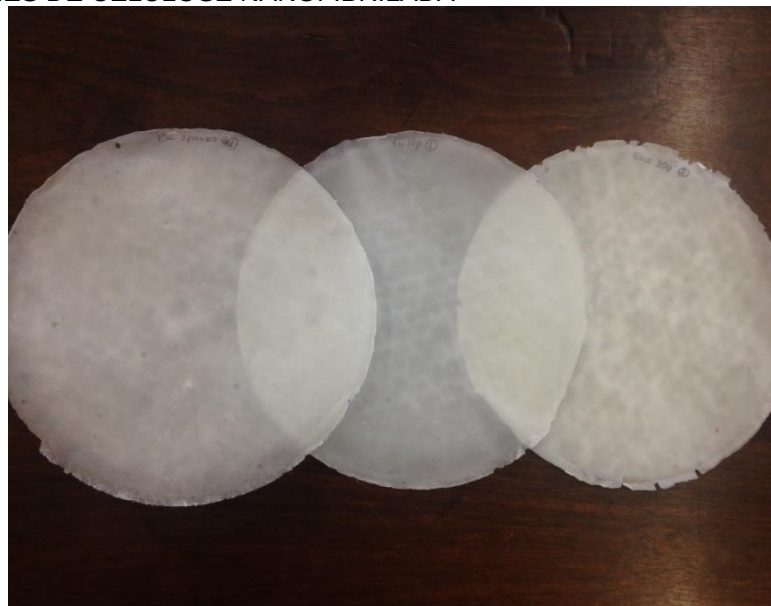
Para determinação do índice de cristalinidade da celulose antes e após o processo de desfibrilação no moinho, foram produzidos filmes com gramatura objetiva de 60 g/m². Para cada tratamento (2, 10 e 20 passes) foram produzidos três filmes, totalizando 12 filmes.

Os filmes de celulose nanofibrilada, foram produzidos pela deposição do material sobre uma tela de nylon e com auxílio de uma bomba de vácuo para eliminar do excesso de água. O filme do tratamento testemunha foi confeccionado em uma formadora de papel.

Após filtragem os filmes passaram 10 minutos em estufa à temperatura de ± 50 °C e, em seguida foram encaminhados à secadora de papel à temperatura de ± 60 °C e pressão de 80 kPa, por um tempo médio de 30 minutos. Filmes do tratamento testemunha (0 passes) foram produzidos na formadora de papel e secos nas mesmas condições dos filmes de nanocelulose.

Os filmes (Figura 7) foram acondicionados em câmara climatizada à temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa de 50 ± 2 % (TAPPI T402–om-94 e então encaminhados para determinação do índice de cristalinidade e visualização das estruturas por microscopia eletrônica de varredura.

FIGURA 7 – FILMES DE CELULOSE NANOFIBRILADA

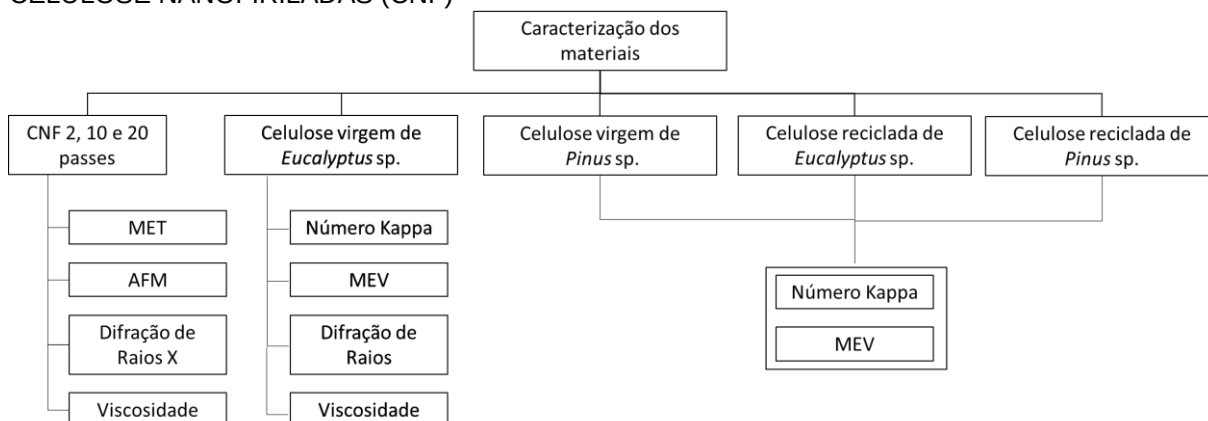


FONTE: O autor (2016).

3.2.5 Caracterização da celulose e da celulose nanofibrilada

As análises de caracterização da celulose e da celulose nanofibrilada seguiram o fluxograma apresentado na Figura 8.

FIGURA 8 – FLUXOGRAMA DAS CARACTERIZAÇÕES DAS POLPAS CELULÓSICAS E DA CELULOSE NANOFIRILADAS (CNF)



FONTE: O autor (2016).

3.2.6 Determinação do número *Kappa*

A caracterização inicial da polpa celulósica foi realizada com a determinação do número Kappa que corresponde ao processo de oxidação da lignina residual

contida na polpa celulósica em permanganato de potássio (KMnO_4) e solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4). A análise foi realizada de acordo com a norma T236-om99 (TAPPI).

3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para visualizar as estruturas e dimensões das fibras foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura FEI - Quanta 450 FEG localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná.

Para obtenção das imagens de microscopia eletrônica de varredura da celulose foram utilizados filmes de fibras celulósicas conforme método descrito no item “Confecção dos filmes de celulose nanofibrilada”.

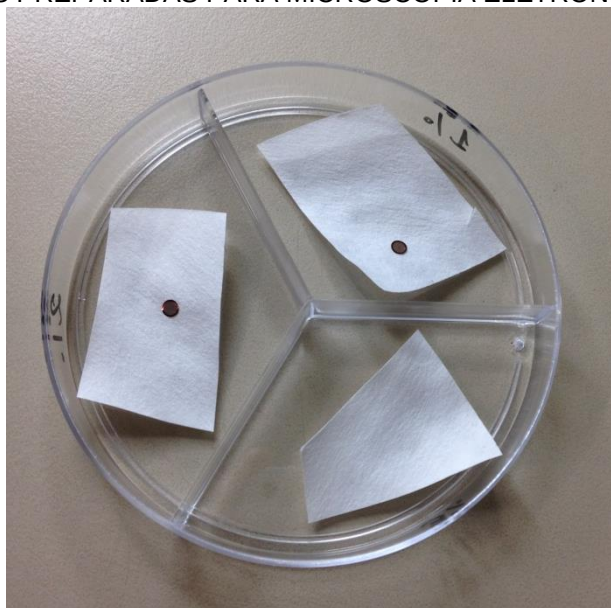
A técnica de microscopia eletrônica de varredura permite mapear superfícies com altas resoluções e a obtenção de micrografias destas superfícies.

3.2.8 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A caracterização das estruturas e dimensões da celulose nanofibrilada foi realizado utilizando o Microscópio Eletrônico de Transmissão Joel - JEM 1200EX-II – com resolução de 0,5 nm e magnificações de até 600 kX, com câmera de alta resolução CCD Gatan (Orius SC1000B) localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná.

Para obtenção das imagens, uma gota de uma solução com concentração de 0,05% de celulose nanofibrilada e água foi depositada sobre um suporte (rede metálica de 200 mesh recoberta por uma membrana de parlódio) que foi deixado à temperatura ambiente para evaporação da água e formação de um filme extremamente fino (Figura 9).

FIGURA 9 – AMOSTRAS PREPARADAS PARA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO



FONTE: O autor (2016).

As técnicas de microscopia eletrônica de transmissão e de varredura permitem mapear superfícies com alta resolução e a obter micrografias de superfícies, logo, estas técnicas permitem a observação de materiais com dimensões nanométricas devido a sua capacidade e resolução.

3.2.9 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A técnica de microscopia de força atômica também foi utilizada para avaliar a superfície nanométrica da celulose nanofibrilada. Cada amostra foi solubilizada em água e depositada sobre mica mantendo-se o substrato 2 horas, em estufa a vácuo a $\pm 30^{\circ}\text{C}$, de modo a formar uma fina camada de material disperso. A imagem topográfica das amostras foi efetuada por meio de microscopia de força atômica com aparelho Agilent5500 Scanning Probe Microscope (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EUA) e software de imagens Pico view (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EUA). As imagens foram obtidas pelo modo não-contato com pontas de silício Vistaprobes® (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EUA) (constante de mola de 48 N/m e frequência de ressonância de $\sim 180\text{ KHz}$) e resolução de $11.0\text{ }\mu\text{m} \times 11.0\text{ }\mu\text{m}$.

3.2.10 Difração de Raios-x

A determinação do índice de cristalinidade da celulose nos filmes foi realizada no Laboratório de Óptica de Raios-x e instrumentação da Universidade Federal do Paraná, em um difratômetro de Raios-x (XRD-7000 / Shimadzu), na configuração de reflexão com monocromador, fendas na configuração (1,1,0,3), operado a 40 kV e corrente de 20 mA. A velocidade de varredura foi de 1°/min de 3 a 45°, usando radiação Cu-K α com comprimento de onda de 0,15418 nm.

Para cada tratamento foram obtidos três valores de índice de cristalinidade, que foram determinados com base no método sugerido por Segal et al. (1959), e com auxílio do software OringinPro 7.0.

3.2.11 Viscosidade

A viscosidade está relacionada com o grau de polimerização das cadeias e ao nível da degradação da celulose devido ao processo de polpação, deslignificação e o tratamento de desfibrilação mecânica.

A viscosidade da polpa e das suspensões de celulose nanofibrilada foi determinada no laboratório de Celulose e Papel do SENAI localizado na cidade de Telêmaco Borba. O solvente para dissolução foi cuproetilenodiamina (CED) por meio de um viscosímetro capilar de acordo com a Norma TAPPI T 230 om-94.

Para avaliar o efeito do tratamento mecânico sobre a viscosidade da celulose foram submetidas a análise duas amostras de celulose sem tratamento mecânico e duas amostras de celulose nanofibrilada obtida a partir de 2, 10 e 20 passes pelo moinho desfibrilador.

3.2.12 Determinação do Grau *Schopper Riegler*

A determinação da resistência à drenagem de água da polpa celulósica foi realizada em aparelho *Schopper Riegler*, seguindo a norma ISO 5267/1.

3.2.13 Confecção das folhas de papel com incorporação de celulose nanofibrilada

A confecção das folhas de papel foi realizada seguindo as normas ISO 5269/2 e T205 sp-02, em uma estação formadora tipo *Rapid-Köethen*.

As folhas de fibras virgens de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. e fibras recicladas de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. foram formadas com incorporações de celulose nanofibrilada de 2, 10 e 20 passes nas proporções de 3, 6 e 9%, totalizando 40 tratamentos, como descrito no delineamento experimental (Tabela 3). As adições de celulose nanofibrilada foram feitas com base na massa seca da folha (2 gramas secas) afim de atingir a gramatura seca objetiva $60 \pm 3 \text{ g/m}^2$.

Foram confeccionadas cinco folhas por tratamento, de acordo com os parâmetros de controle da confecção e secagem das folhas descritos na Tabela 2.

TABELA 2 - PARÂMETROS DE CONTROLE CONFECÇÃO E SECAGEM DAS FOLHAS

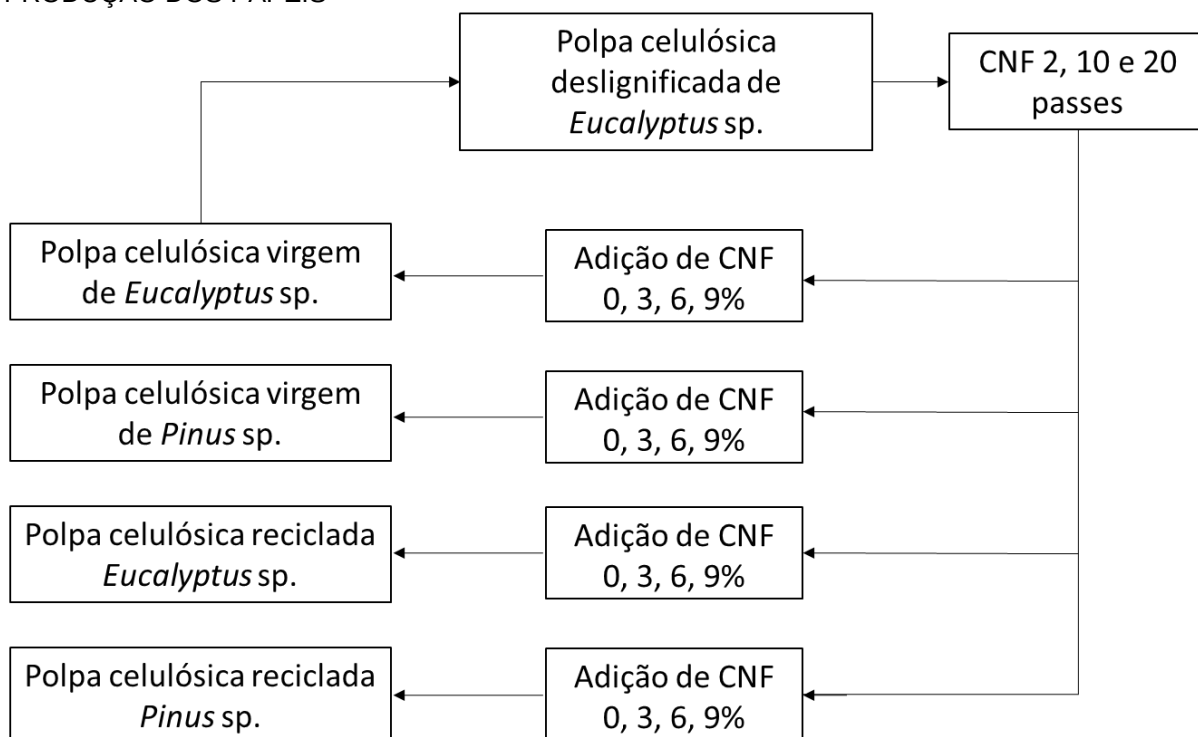
PARÂMETRO DE CONTROLE	CONDIÇÃO
Gramatura seca objetiva	$60 \pm 3 \text{ g/m}^2$
Temperatura de secagem	$90 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$
Pressão de secagem	80 kPa
Umidade final	$8 \pm 1\%$

FONTE: O autor (2016).

Após a secagem os papéis confeccionados foram climatizados seguindo a norma T402–om94, a temperatura de $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de $50 \pm 2\%$, para seguirem para os ensaios físicos e mecânicos.

A Figura 10 apresenta o fluxograma da adição de celulose nanofibrilada nos papéis de fibras virgens e recicladas de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp.

FIGURA 10 – FLUXOGRAMA DA ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA (CNF) NA PRODUÇÃO DOS PAPÉIS



FONTE: O autor (2016).

A Tabela 3 apresenta o delineamento experimental adotado no estudo da influência da adição de diferentes porcentagens de celulose nanofibrilada obtida a partir de 2, 10 e 20 passes pelo moinho.

TABELA 3 – DELINEAMENTO EXPERIMENTAL DA ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA EM DIFERENTES PORCENTAGENS.

POLPA CELULÓSICA	NÚMERO DE PASSES NO MOINHO	PERCENTUAL DE ADIÇÃO NANOCELULOSE (%)
Polpa de <i>Eucalyptus</i> sp.	0	0
		3
	2	6
		9
	10	3
		6
		9
	20	3
		6
		9
Polpa de <i>Pinus</i> sp.	0	0
		3
	2	6
		9
	10	3
		6
		9
	20	3
		6
		9
Polpa reciclada de <i>Eucalyptus</i> sp.	0	0
		3
	2	6
		9
	10	3
		6
		9
	20	3
		6
		9
Polpa reciclada de <i>Pinus</i> sp.	0	0
		3
	2	6
		9
	10	3
		6
		9
	20	3
		6
		9

FONTE: O autor (2016).

3.2.14 Propriedades do papel

A partir das folhas climatizadas os ensaios físicos e mecânicos foram realizados.

As propriedades físicas foram determinadas seguindo as Normas Tappi descritas na Tabela 4.

TABELA 4 - NORMAS TAPPI PARA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL

PROPRIEDADES FÍSICAS	NORMA
Umidade	T412–om02
Gramatura	T410–om02
Espessura	T411–om97
Densidade aparente	T220–sp01
Absorção de água – Cobb	T441–om98

FONTE: TAPPI - *Technical Association of Pulp and Paper Industry* (2004).

A umidade representa a quantidade de água contida na folha de papel e foi determinada pelo método gravimétrico, através de pesagem em balança analítica, em ambiente controlado com temperatura (23 ± 2 °C) e umidade relativa do ar ($50 \pm 2\%$) e secagem em estufa a 103 ± 2 °C.

A determinação da gramatura foi realizada através de pesagem em balança analítica e determinação da área dos corpos de prova em ambiente controlado. A gramatura é determinada em g/m².

A espessura foi determinada por meio do equipamento REGMED em µm em ambiente controlado.

A densidade aparente é a razão entre a gramatura e a espessura do papel expressa em g.cm⁻³.

O procedimento para determinação da absorção de água pelo método Cobb foi adaptado da norma T441–om98 e corresponde a quantidade de água absorvida por 1m² de papel, em condições controladas, por um determinado intervalo de tempo. Neste estudo o tempo utilizado na execução do teste foi de 60s.

As propriedades mecânicas foram determinadas seguindo as Normas Tappi descritas na Tabela 5.

TABELA 5 – NORMAS TAPPI PARA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

PROPRIEDADES MECÂNICAS	NORMA
Resistência à tração	T494–om01
Resistência ao arrebentamento (Estouro)	T403–om02
Resistência ao rasgo	T414–om98

FONTE: TAPPI - *Technical Association of Pulp and Paper Industry* (2004).

A resistência à tração foi determinada por meio de um dinamômetro e é expressa em kN.m^{-1} . Seu índice foi calculado pela relação entre a resistência à tração e a gramatura, expresso em N.m.g^{-1} .

A resistência ao arrebentamento é expressa em kPa e seu índice foi calculado através da relação entre a resistência ao arrebentamento e a gramatura, sendo expresso em $\text{kPa.m}^2.\text{g}^{-1}$.

A resistência ao rasgo foi determinada através do equipamento Pêndulo de Elmendorf e é expressa em mN. Seu índice foi calculado pela razão entre a resistência ao rasgo e a gramatura, sendo expresso em $\text{mN.m}^2.\text{g}^{-1}$.

3.2.15 Análise estatística

Para verificar a influência do número de passes pelo moinho sobre o índice de cristalinidade e a viscosidade da celulose e das nanofibrilas de celulose, os valores obtidos foram sujeitos à análise de variância com comparação de médias pelo Teste de *Tukey* a 5% de probabilidade. Anteriormente, foi realizado o Teste de *Grubb* para identificar os *outliers*, e o teste de normalidade. O Teste de *Bartlett* foi realizado para testar a homogeneidade das variâncias. O *software* utilizado foi o STATGRAPHICS Centurion XVI®.

A fim de avaliar se houve influência significativa dos fatores correspondentes a porcentagem de adição de celulose nanofibrilada e número de passes da celulose nanofibrilada, assim como, se houve interação destes fatores foi realizada uma análise de variância fatorial das propriedades físicas e mecânicas avaliadas a um nível de 95% de confiabilidade, ou seja, 5% de significância, utilizando o *software* STATGRAPHICS Centurion XVI®.

As hipóteses testadas corresponderam a: (H_0) - condição de não existir diferença entre os fatores sobre as propriedades analisadas ou (H_1) – condição de

existir diferença significativa entre os fatores ou combinação dos fatores, sobre as propriedades avaliadas.

Deste modo, foi aceito somente a hipótese H_1 quando o valor de p se apresentou menor que o nível de significância (α) adotado, evidenciando a influência do fator ou da combinação dos fatores sobre as propriedades do papel, se o valor de p foi maior que α , foi considerada a hipótese H_0 .

A homogeneidade de variâncias foi testada por meio do Teste de *Bartlett*, no qual todas as variâncias das amostras apresentaram-se homogêneas.

Confirmada a rejeição da hipótese de igualdade, foi aplicado o teste de *Tukey* para comparação de médias, considerando o nível de significância de 5%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS E DA CNF

4.1.1 Número Kappa

Os valores de número Kappa encontrados para as polpas celulósicas de fibras virgens de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. foram de 50,9 e 58,4 respectivamente, e de 56,7 e 56,3 para as polpas de fibras recicladas de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. (Tabela 6). Polpa celulósica com número Kappa nesta faixa é normalmente matéria-prima destinada a produção de papel e cartão empregados na fabricação de embalagens (ANDRADE, 2010).

O número Kappa é utilizado para determinar a quantidade de lignina residual na polpa, e está relacionado a aplicação final dos papéis. Quanto maior o número Kappa maior a rigidez e resistência da fibra.

O número Kappa das polpas celulósicas de fibras virgens de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. e fibras recicladas de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. estão apresentados na Tabela 6.

TABELA 6 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS PADRÃO DO NÚMERO KAPPA DAS FIBRAS VIRGENS E RECICLADAS

TRATAMENTO	NÚMERO KAPPA	
	$\bar{X}$	σ
Polpa de <i>Eucalyptus</i> sp.	50,9	1,6
Polpa de <i>Pinus</i> sp.	58,4	0,8
Polpa reciclada de <i>Eucalyptus</i> sp.	56,7	0,4
Polpa reciclada de <i>Pinus</i> sp.	56,3	0,9
Polpa designificada de <i>Eucalyptus</i> sp.	3,5	0,0

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: $\bar{X}$ corresponde ao valor médio e σ corresponde ao desvio padrão.

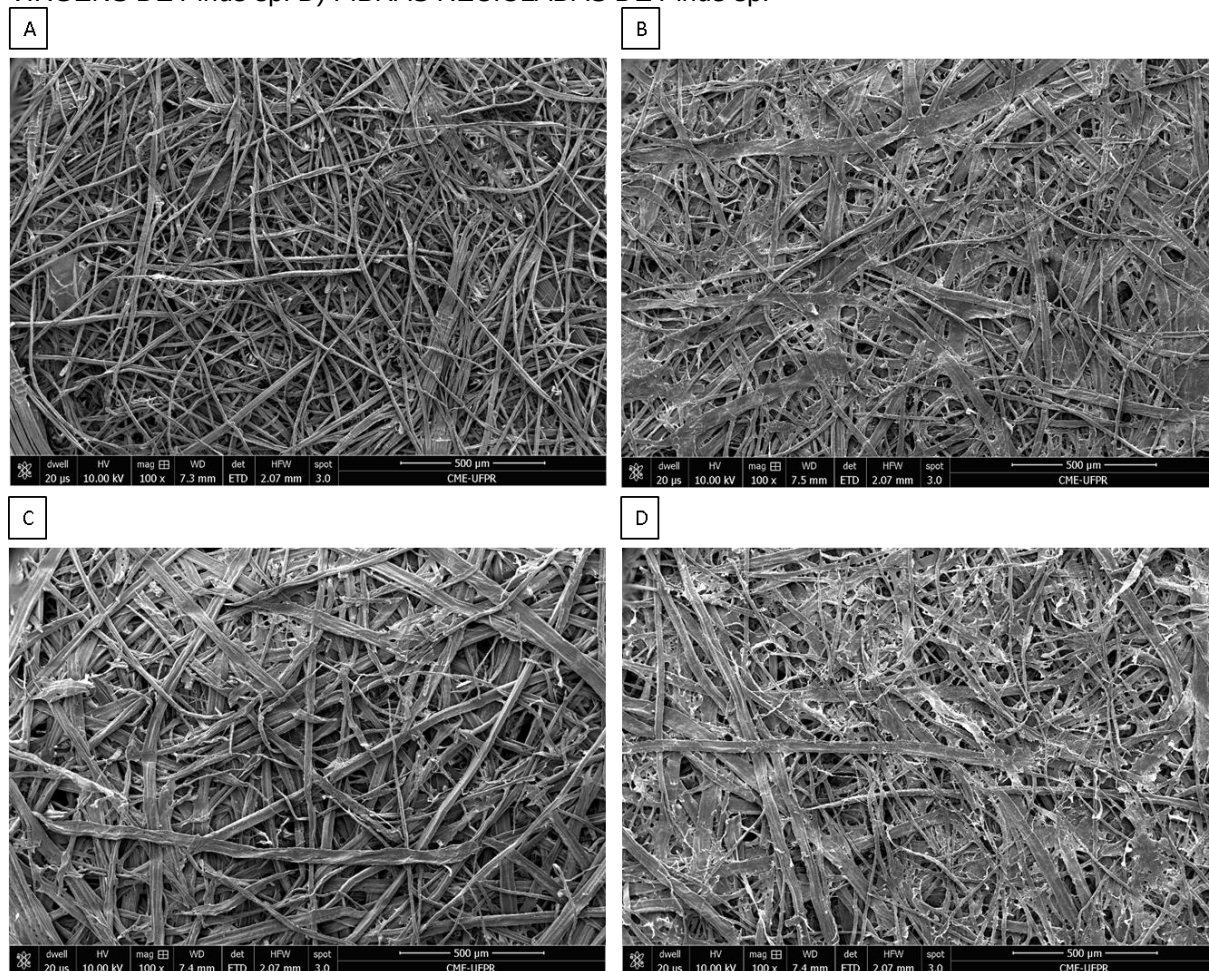
Outros trabalhos já utilizaram polpa celulósica designificada para produção e caracterização das propriedades da celulose nanofibrilada, uma vez que a remoção da lignina, que proporciona rigidez à fibra, pode facilitar o processo de desfibrilação e reduzir a energia gasta na obtenção de nanofibrilas (WANG et al. 2012); POTULSKI, 2012; LENGOWSKI, 2012; MISSOUM et al., 2013; VIANA, 2013).

Sehaqui et al. (2011), González et al. (2012), Potulski et al. (2014) e Damasio (2015), relataram aumento das propriedades de resistência de papéis produzidos com a adição de celulose nanofibrilada de fibra curta com número Kappa próximo a 3,5.

4.1.2 Análise microscópica das fibras virgens e recicladas

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite visualizar as estruturas, as dimensões e as diferenças entre os elementos fibrosos das fibras virgens e recicladas de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp., além da rede fibrilar formada entre esses elementos fibrosos (Figura 11).

FIGURA 11 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DAS FIBRAS AUMENTO 100 VEZES / ESCALA 500 μ m
A) FIBRAS VIRGENS DE *Eucalyptus* sp. B) FIBRAS RECICLADAS DE *Eucalyptus* sp. C) FIBRAS VIRGENS DE *Pinus* sp. D) FIBRAS RECICLADAS DE *Pinus* sp.



FONTE: O autor (2016).

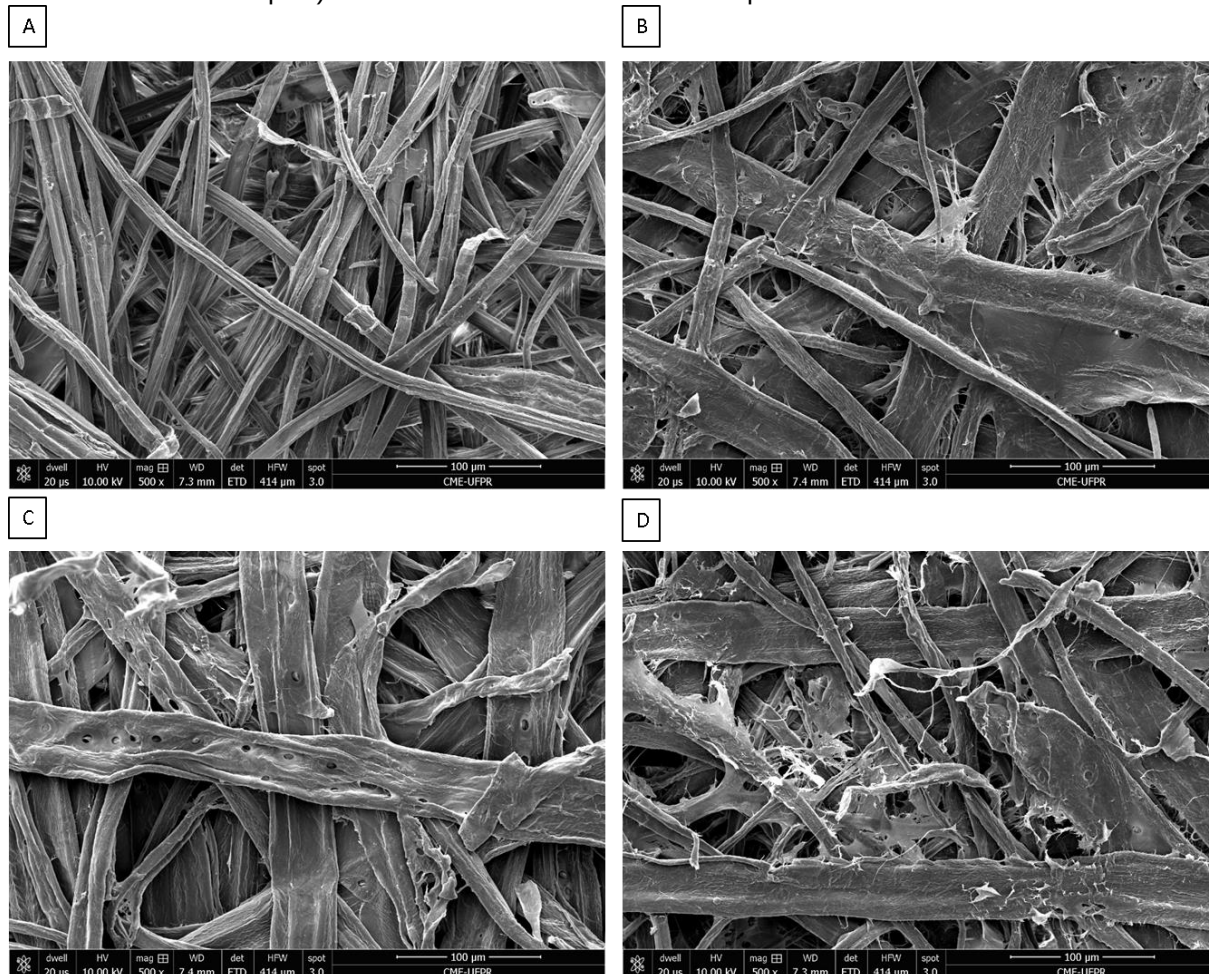
Observa-se por meio das Figuras 11 A e C as características dos elementos fibrosos de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. respectivamente. Estes elementos fibrosos consistem basicamente de fibras no caso do *Eucalyptus* sp. e os traqueoides no *Pinus* sp. Apesar das diferenças entre as fibras e os traqueoides ambos apresentam diâmetro na faixa de dezenas de micrômetros e comprimento que podem atingir até dezenas de milímetros.

Nisgoski (2005) encontrou valores médios para diâmetro de traqueoides de *Pinus taeda* de diferentes idades de 39,3 e 40,4 μm para árvores de 10 e 17 anos, respectivamente. Potulski (2012) verificou largura em torno de 14 μm para celulose deslignificada de *Eucalyptus* sp.

Nas Figuras 11 B e D é possível visualizar a diferença na estrutura dos elementos fibrosos das polpas recicladas de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp., respectivamente. As fibras virgens apresentaram comprimentos mais homogêneos com uma estrutura menos danificada quando comparadas às fibras recicladas.

É visível a diferença na conformação das fibras virgens e das fibras recicladas. Nas Figuras 12 B e D visualiza-se a degradação sofrida pelas fibras recicladas devido ao processo de reciclagem, apresentando maior quantidade de finos e uma estrutura mais heterogênea, isso porque uma grande quantidade de fibras é quebrada durante o processo de reciclagem (CARDOSO et al., 2012). Nas Figuras 12 A e C é possível notar que as fibras estão inteiras, e não há grande entrelaçamento entre elas, isso porque as fibrilas de celulose não estão expostas como na rede fibrilar formada nos papéis reciclados.

FIGURA 12 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DAS FIBRAS AUMENTO 500 VEZES / ESCALA 100 μm
 A) FIBRAS VIRGENS DE *Eucalyptus* sp. B) FIBRAS RECICLADAS DE *Eucalyptus* sp. C) FIBRAS VIRGENS DE *Pinus* sp. D) FIBRAS RECICLADAS DE *Pinus* sp.



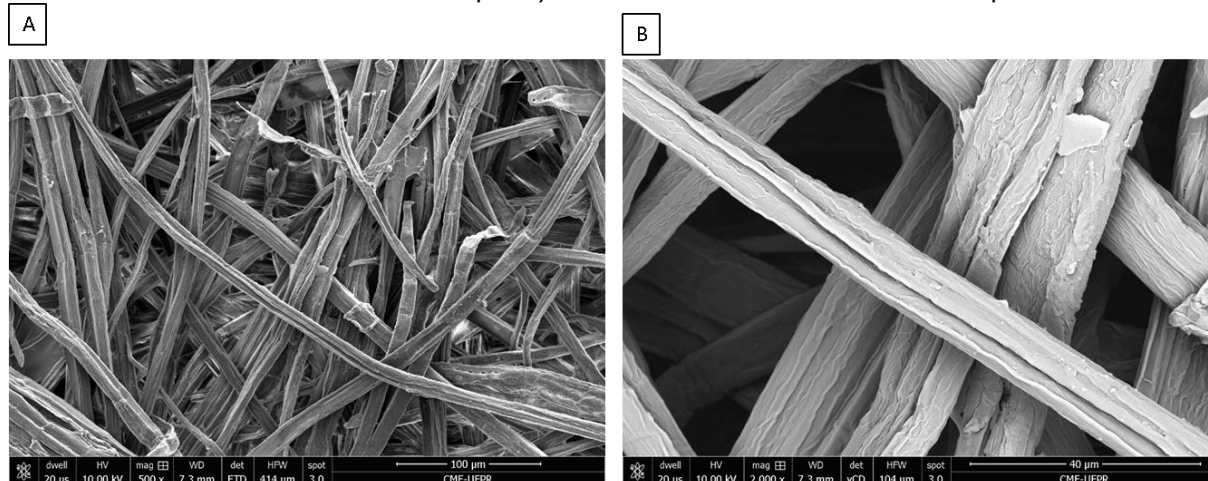
FONTE: O autor (2016).

Pode-se visualizar a presença de outros componentes além dos elementos fibrosos nos papéis reciclados, pois geralmente este tipo de papel pode conter também aditivos químicos residuais de processos anteriores, resíduos de tintas e substâncias adesivas, que originam os *stickies*, podendo levar a produtos de baixa qualidade e até mesmo a perda da produção, além de reduzir a vida útil dos componentes da máquina de papel (NASCIMENTO et al., 2009).

A Figura 13 apresenta imagens de MEV das fibras virgens de *Eucalyptus* sp. que foram utilizadas para obtenção de celulose nanofibrilada. Nota-se que as fibras de *Eucalyptus* sp. apresentaram diâmetro na escala micrométrica, ou seja para ser transformada em celulose nanofibrilada foi necessário que durante o processo de desfibrilação mecânica as fibras sofressem uma redução de diâmetro de dezenas de micrômetros para dezenas de nanômetros.

O tratamento mecânico de desfibrilação produziu a fibrilação externa das fibras, delaminando as camadas externas da parede celular (P e S1 camadas) e expondo a camada S2 (YANO e NAKAGAITO, 2004), conseguindo dessa forma reduzir o diâmetro dos elementos fibrosos à dimensões nanométricas.

FIGURA 13 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DAS FIBRAS VIRGENS DE *Eucalyptus* sp. A) AUMENTO 500 VEZES / ESCALA 100 μm B) AUMENTO 2k VEZES / ESCALA 40 μm



FONTE: O autor (2016).

4.1.3 Análise microscópica da CNF

A celulose nanofibrilada possui estrutura nanométrica com alta capacidade de formação de uma nano rede de nanofibrilas entrelaçadas e desordenadas, que ocorre pela grande quantidade de grupos hidroxílicos disponíveis à formar novas ligações, o que dificulta isolar uma única nanofibra. A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) permitiu a visualização dessa nano estrutura, do diâmetro das nanofibras e sua conformação fibrilar, confirmando a obtenção de materiais nanométricos por tratamento mecânico no moinho Super Mascolloider Masuko Sangyo. As micrografias também possibilitaram a visualização do processo de desfibrilação das fibrilas que ocorreu devido ao tratamento mecânico.

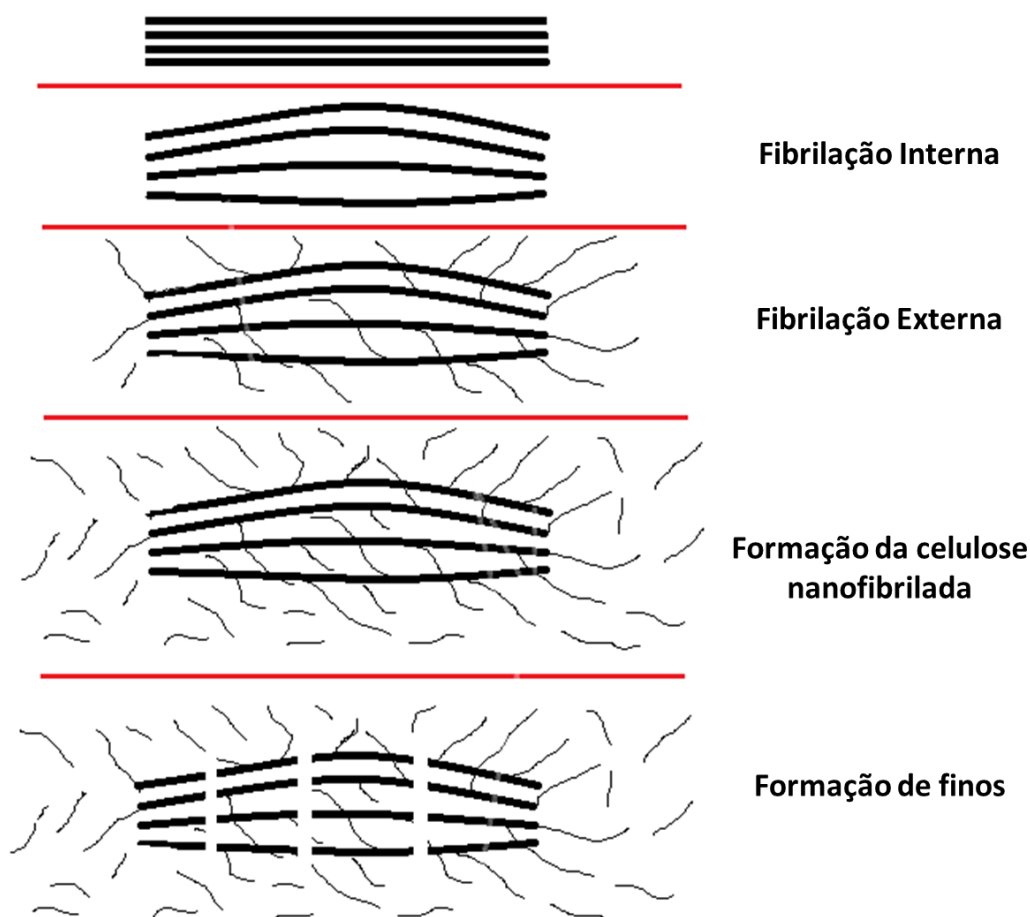
O processo de micro moagem para obtenção de CNF por desfibrilação mecânica pode ser comparado ao processo de refinação, mas os efeitos da micro moagem são muito mais intensos aos observados no refino (BUFALINO, 2014).

Para Coutts (2005) o tratamento mecânico causa alterações na estrutura da fibra. O autor sugere quatro fenômenos que podem ser observados devido ao processo de desfibrilação, sendo o primeiro a fibrilação interna, de difícil visualização

por microscopia, na qual considera como o afrouxamento do feixe de fibras, que gera inchamento e aumento da flexibilidade das fibras. O inchamento da celulose aumenta a sua acessibilidade a reagentes, e consequentemente, a sua reatividade.

O segundo efeito é a fibrilação externa na superfície da fibra, que é basicamente o processo de desfibrilação das fibrilas, mas sem a sua completa remoção, fenômeno que pode ser observado por meio de técnicas de microscopia. Quando essas fibrilas se desprendem por completo da fibra temos a geração das nanofibras, como a terceira alteração estrutural. E por fim a ocorrência da redução dimensional da própria fibra pelo desgaste mecânico (Figura 14).

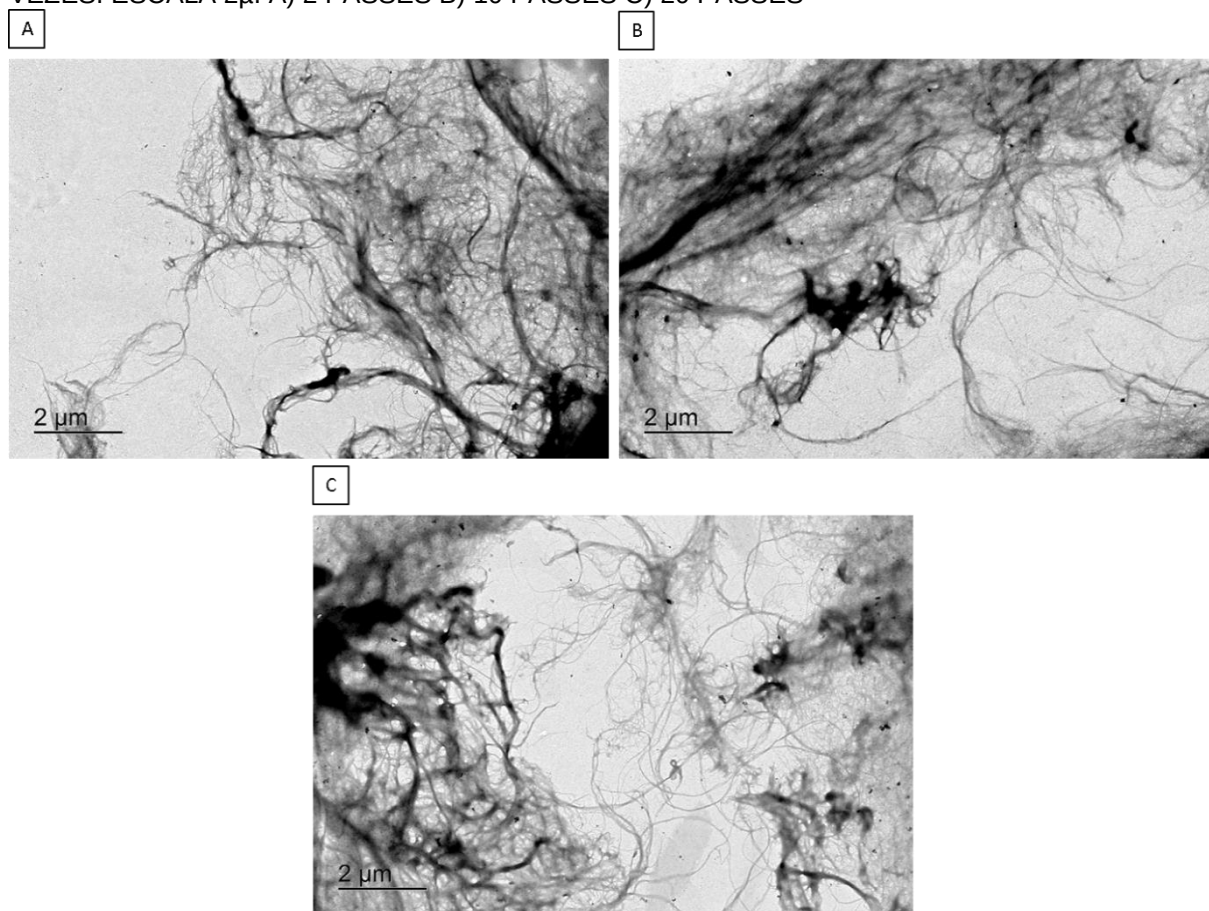
FIGURA 14 – POSSÍVEIS ALTERAÇÕES DA ESTRUTURA DA FIBRA DEVIDO AO TRATAMENTO MECÂNICO - SUGERIDO POR COUTTS (2005).



FONTE: O autor (2016)

Na Figura 15 é possível observar os efeitos do tratamento mecânico sugeridos por Coutts (2005) em celulose de *Eucalyptus* sp. O tratamento mecânico de micro moagem promoveu a fibrilação mecânica da parede celular das fibras, reduzindo o diâmetro das fibrilas e produzindo a celulose nanofibrilada com comprimento em escala de micrômetros e diâmetro na escala nanômetros.

FIGURA 15 – CELULOSE NANOFIBRILADA DE *Eucalyptus* sp. DESLIGNIFICADA. AUMENTO 2k VEZES. ESCALA 2 μ . A) 2 PASSES B) 10 PASSES C) 20 PASSES



FONTE: O autor (2016).

Hai et al, 2013 também observou que o tratamento mecânico de desfibrilação promoveu alterações irreversíveis nas fibras, como a redução da cristalinidade e da viscosidade, devido aos fenômenos de fibrilação interna e externa.

A desfibrilação gerada pela degradação das camadas externas da parede celular, expôs as camadas mais internas, e gerou a redução na dimensão das fibras, aumentando seu potencial de ligação e proporcionando a formação de uma nano rede. Yano & Nakagaito (2004) e Damasio (2015) já haviam observado que a

celulose nanofibrilada se apresenta como uma nano rede formada pelo entrelaçamento das nanofibrilas, para os autores a maior exposição dos seus sítios ativos é responsável por esse efeito.

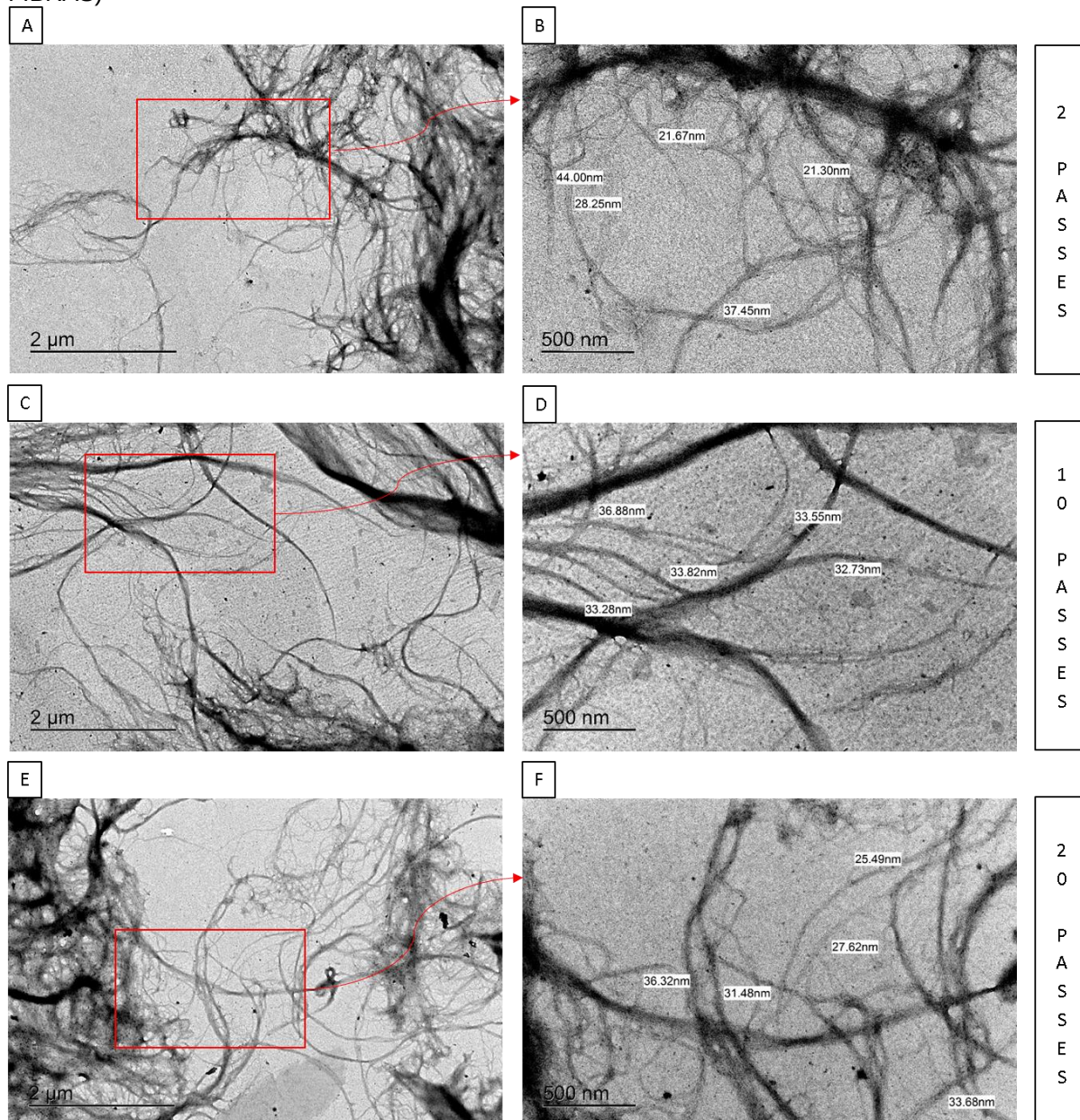
Comparando as imagens de MEV das fibras de *Eucalyptus* sp. (Figura 13) com as imagens obtidas por MET (Figura 15) é possível observar a redução dimensional e estrutural das fibras de celulose, gerada pelo tratamento mecânico.

Considerando celulose nanofibrilada como nanoestruturas que apresentam diâmetro menores que 100 nm (CHAKRABORTY et al., 2006; WANG et al., 2006; TORVINEN et al., 2011; CHINGA-CARRASCO, 2011, SEHAQUI et al., 2011) é possível observar que o processo de desfibrilação mecânica a partir de 2 passes pelo moinho promoveu a obtenção de materiais em escala nanométrica.

De forma geral, não foram encontradas diferenças significativas entre 2, 10 e 20 passes, sendo que o diâmetro médio observado para as nanofibras de celulose foi próximo a 30 nm (Figura 16). Outros autores também observaram a mesma tendência, como Wang et al (2013) que obteve nanofibrilas de celulose com diâmetro entre 30 a 100 nm após 20 passes pelo moinho a 1600 rpm e consistência de 1%. Viana (2013) também não observou diferenças significativas no diâmetro entre a celulose nanofibrilada obtida com 2, 5, 10, 20, 30 e 40 passes pelo moinho a 1% de consistência.

A Figura 16 apresenta, além da estrutura fibrilar, o diâmetro da celulose nanofibrilada obtida a partir de diferentes números de passes.

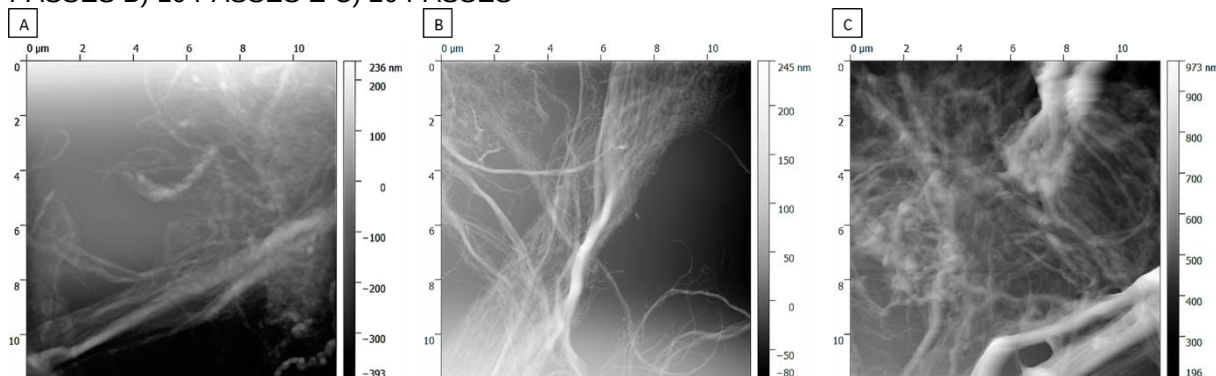
FIGURA 16 – CELULOSE NANOFIBRILADA *Eucalyptus* sp. DESLIGNIFICADA. A) 2 PASSES, AUMENTO 4k VEZES / ESCALA 2 μ B) 2 PASSES, AUMENTO 10k VEZES / ESCALA 500 nm (LARGURA DAS FIBRAS) C) 10 PASSES, AUMENTO 4K VEZES / ESCALA 2 μ D) 10 PASSES, AUMENTO 10k VEZES / ESCALA 500nm (LARGURA DAS FIBRAS) E) 20 PASSES AUMENTO 4k VEZES / ESCALA 2 μ F) 20 PASSES AUMENTO 10k VEZES / ESCALA 500 nm (LARGURA DAS FIBRAS)



FONTE: O autor (2016).

A Figura 17 apresenta imagens de microscopia de força atômica (AFM) da celulose nanofibrilada de *Eucalyptus* sp. deslignificada obtida por desfibrilação mecânica a partir de 2, 10 e 20 passes pelo moinho.

FIGURA 17 – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM) DA CELULOSE NANOFIBRILADA A) 2 PASSES B) 10 PASSES E C) 20 PASSES



FONTE: O autor (2016).

Na Figura 17 a celulose nanofibrilada pode ser visualizada por meio da técnica de microscopia de força atômica que permite a observação física da topografia das nanoestruturas, e consiste na representação de vales e picos que são desenhados em função da morfologia da nanocelulose com varredura na frequência de oscilação da ponta.

As imagens de microscopia de força atômica assim como as de microscopia de transmissão possibilitam observar que o material apresenta características de celulose nanofibrilada, com diâmetros na escala de nanômetros e comprimento alongado, que formam uma nano rede, e sendo assim, se diferem das fibras virgens que não passaram pelo tratamento de desfibrilação mecânica.

A diferença com relação as dimensões e estrutura entre as fibras virgens designificada de *Eucalyptus* sp. e a celulose nanofibrilada pôde ser observada comparando as imagens das fibras de celulose de *Eucalyptus* sp. sem tratamento mecânico (Figura 13) com as imagens da celulose nanofibrilada de *Eucalyptus* sp. designificada após a passagem pelo moinho (Figuras 15, 16 e 17).

4.1.4 Viscosidade

O valor médio da viscosidade da polpa celulósica de fibra virgem de *Eucalyptus* sp. que não sofreu tratamento mecânico (Kappa 3,5) foi de 48,63 mPa.s. Observa-se que a viscosidade das suspensões nanocelulósicas diminuiu em função do aumento da intensidade do processo mecânico de desfibrilação. Os valores foram de 36,77 mPa.s a 11,29 mPa.s para a celulose nanofibrilada obtida com 2 e com 20 passes pelo moinho, respectivamente (Tabela 7). A viscosidade da celulose

permite avaliar o seu grau de polimerização médio e está relacionada com o tamanho e a estrutura das moléculas.

TABELA 7 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS PADRÃO DA VISCOSIDADE DA CELULOSE E NANOCELULOSE

TRATAMENTO	Viscosidade (mPa.s)	
	$\bar{X}$	σ
Celulose deslignificada <i>Eucalyptus</i> sp.	48,63 a	2,07
Nanocelulose <i>Eucalyptus</i> sp. deslignificada 2 passes	36,77 b	2,03
Nanocelulose <i>Eucalyptus</i> sp. deslignificada 10 passes	14,83 c	0,02
Nanocelulose <i>Eucalyptus</i> sp. deslignificada 20 passes	11,29 d	0,40

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: $\bar{X}$ corresponde a média e σ corresponde ao desvio padrão. Letras diferentes demonstram diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Os resultados demonstraram que o tratamento mecânico influenciou significativamente na redução da viscosidade da celulose, gerando quatro grupos estatísticos distintos.

Para Andrade (2010) é possível verificar se após algum tratamento químico ou mecânico ocorreu a degradação da celulose por meio da determinação da viscosidade. Devido a separação das fibrilas de celulose durante o processo de desfibrilação mecânica, observados nas micrografias da celulose nanofibrilada obtidas por meio da MET, é provável que houve uma redução no tamanho das moléculas de celulose, diminuindo, significativamente, seu grau de polimerização, como pode ser observado pela queda nos valores da viscosidade.

Milanez et al. (2008) encontraram para polpa celulósica *Kraft* de eucalipto (Kappa 19,6) valor médio de viscosidade de 36,9 mPa.s. Ferreira et al. (2006) obtiveram viscosidade média de 82,5 e 43,20 mPa.s para polpa com kappa 18,0 e 9,8, respectivamente. Potulski (2012) observou uma redução da viscosidade de polpa celulósica de *Eucalyptus* sp. de 17,3 mPa.s para 6,8 mPa.s para celulose nanofibrilada com 30 passes pelo moinho. Iwamoto et al. (2007) verificaram a mesma tendência de redução para o grau de polimerização após o tratamento mecânico de desfibrilação.

A redução da viscosidade da celulose devido ao tratamento de desfibrilação mecânica também foi observada por outros autores, Zimmermann et al. (2010) verificaram uma redução entre 15% e 63% na viscosidade devido à fibrilação

mecânica, em um estudo sobre as propriedades da nanocelulose obtida a partir de diferentes matérias-primas. Pöhler *et al.* (2010) observaram perda da viscosidade em um estudo sobre a influência dos métodos de fibrilação nas características das nanofibrilas de celulose. Wang *et al.* (2012) constataram a redução do grau de polimerização para celulose nanofibrilada estudando o desenvolvimento morfológico de fibrilas de celulose de polpa designificada de eucalipto por fibrilação mecânica.

4.1.5 Índice de Cristalinidade

Os índices de cristalinidade para a celulose de *Eucalyptus* sp. não designificada e para a celulose nanofibrilada de *Eucalyptus* sp. designificada variaram entre 67,44 e 78,57% (Tabela 8), sendo que a redução do índice de cristalinidade ocorreu com o aumento do número de passes pelo moinho (20 passes), sugerindo que as regiões cristalinas podem ter tido sua estrutura degradada devido ao processo de desfibrilação.

TABELA 8 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS PADRÃO DO ÍNDICE DE CRISTALINIDADE DA CELULOSE E NANOCELULOSE

TRATAMENTO	ÍNDICE DE CRISTALINIDADE (%)	
	$\bar{X}$	σ
Celulose <i>Eucalyptus</i> sp.	78,57 a	1,00
Nanocelulose <i>Eucalyptus</i> sp. designificada 2 passes	73,48 b	0,55
Nanocelulose <i>Eucalyptus</i> sp. designificada 10 passes	69,98 c	0,31
Nanocelulose <i>Eucalyptus</i> sp. designificada 20 passes	67,44 d	0,90

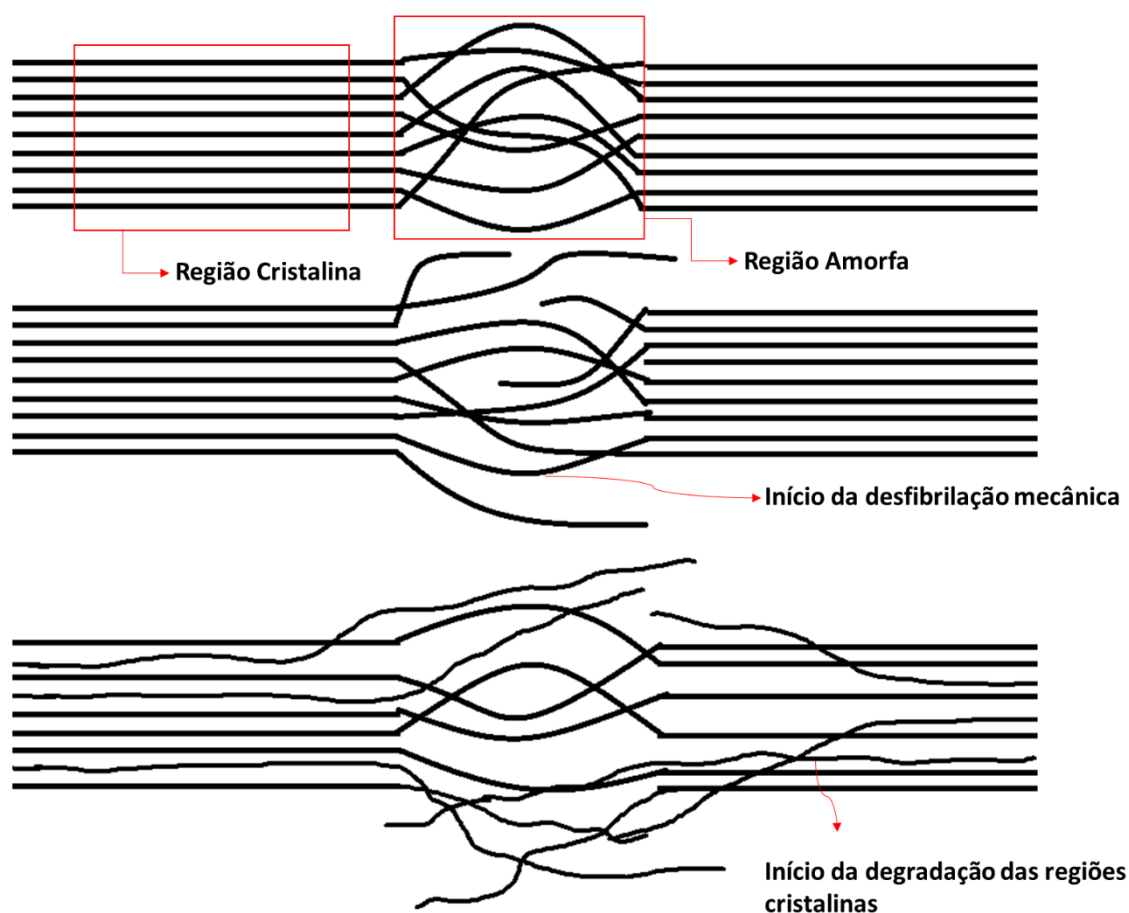
FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: $\bar{X}$ corresponde à média e σ corresponde ao desvio padrão. Letras diferentes demonstram diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Os resultados demonstram que o processo de desfibrilação mecânica influenciou significativamente na redução do índice de cristalinidade, gerando quatro grupos estatísticos diferentes. O maior número de passes no moinho resulta em um maior fibrilamento, o que pode gerar a degradação das regiões cristalinas da celulose (LENGOWSKI, 2012). A região amorfa menos ordenada e por isso menos resistente se torna o ponto frágil no processo de desfibrilação, onde inicia o desenrolamento das fibrilas da fibra até seu completo arrancamento, que pode atingir a região cristalina (Figura 18). O desfibrilamento interno e externo da fibra

além de causar a redução da cristalinidade e da viscosidade gera a redução nas dimensões das fibras, que após o tratamento mecânico passam a apresentar-se em escala nanométrica (Figura 15).

FIGURA 18 – POSSÍVEL ALTERAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DA CELULOSE GERADA PELO DESFIBRILAMENTO MECÂNICO.



FONTE: O autor (2016).

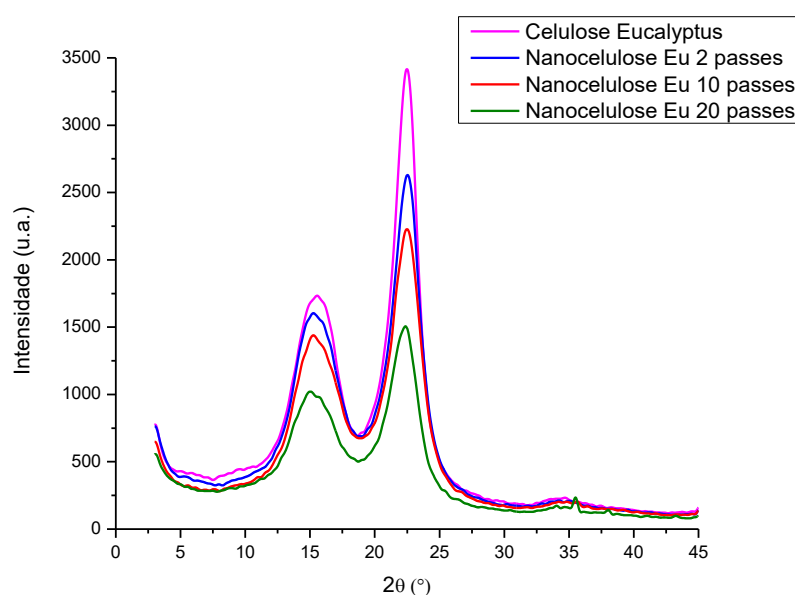
Uma das desvantagens do processo mecânico de desfibrilação é a redução do índice de cristalinidade da celulose (KALIA et al., 2014). O grau de cristalinidade está relacionado com a quantidade de regiões cristalinas da celulose, essas regiões apresentam maior resistência à tração e ao alongamento, sendo responsáveis pelas propriedades de resistência mecânicas do papel (SMOOK, 1989; FENGEL & WEGENER, 1984). Por outro lado a redução do índice de cristalinidade representa o aumento da quantidade de grupos OH disponíveis devido a desfibrilação mecânica que atinge as porções cristalinas. Por isso as propriedades dos papéis com adição de celulose nanofibrilada podem sofrer a influência da cristalinidade e os tratamentos com incorporação de nanofibras de celulose obtidas com 10 e 20

passes podem apresentar resistência inferior quando comparado ao com papéis de fibras combinadas com nanocelulose de 2 passes pelo moinho.

Em um estudo sobre as propriedades da celulose nanofibrilada, Iwamoto *et al.* (2007) notaram que o índice de cristalinidade reduziu com aumento do número de passes (1, 3, 5, 9, 15 e 30 passes). Lengowski (2012) encontrou valores médios entre 76,65 e 82,53% para o índice de cristalinidade da celulose nanofibrilada de *Eucalyptus* spp. designificada obtidas por processo mecânico de desfibrilação no moinho Masuko a 1000 e 1550 rpm. Potulski (2012) também avaliou o índice de cristalinidade da celulose nanofibrilada de *Eucalyptus* sp. designificada e encontrou valor médio de 67,11% para 30 passes no moinho Masuko a 1500 rpm. Tonoli *et al.* (2012) observaram a mesma tendência de redução no índice de cristalinidade (de 69 para 60%) em um estudo com polpa celulósica *kraft* de *Eucalyptus* sujeita a tratamento mecânico de refinação.

A curva de cristalinidade da celulose de qualquer origem possui como característica dois picos, sendo um de menor intensidade localizado na região 2θ de 15° e outro de maior intensidade observado na região 2θ de 22° , como pode ser visualizado na Figura 19, que apresenta a curva de cristalinidade da celulose de *Eucalyptus* sp. e da celulose nanofibrilada obtida a partir de diferentes números de passes no moinho (2, 10 e 20 passes).

FIGURA 19 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA CELULOSE NANOFIBRILADA COM DIFERENTES NÚMEROS DE PASSES



FONTE: O autor (2016).

O pico de maior intensidade representa a porção cristalina, ou seja, a celulose será mais cristalina quanto maior for o pico posicionado na região 2θ de 22° . Na Figura 19 pode ser observado celulose de *Eucalyptus* sp. que não sofreu tratamento mecânico apresenta o pico cristalino de maior intensidade e que houve redução na relação dos picos cristalinos e amorfos com o aumento do número de passes.

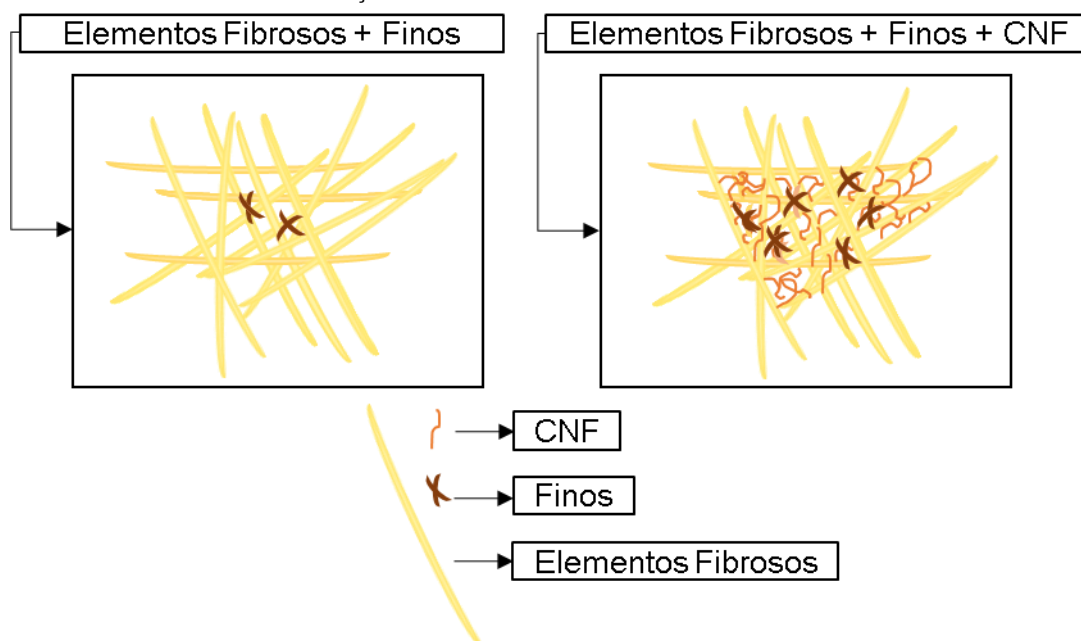
4.2 APLICAÇÃO DA CNF

Para avaliar a potencial aplicação da celulose nanofibrilada na produção de papel foi necessário conhecer o comportamento da interação entre nanofibras e as fibras. E para analisar o efeito dessa interação foi realizada a determinação do Grau Schopper Riegler e das propriedades físico-mecânicas do papel.

A interação entre as fibras e a CNF pode aumentar a quantidade de ligações inter e intrafibras e assim aumentar a capacidade do conjunto de elementos fibrosos a suportarem esforços de resistência, especialmente à tração e ao arrebentamento. Isso pode acontecer porque o tratamento mecânico de desfibrilação gera a exposição dos sítios ativos da CNF, permitindo um maior número de ligações com a celulose, e conseqüentemente contribuir na retenção e na formação das folhas, o que resulta em maior densidade e menor absorção de água pelo papel.

A Figura 20 apresenta a possível interação entre as fibras e a CNF baseado no mecanismo de reforço de CNF ao papel sugerido por Kalia et al. 2013.

FIGURA 20 – POSSÍVEL INTERAÇÃO ENTRE AS FIBRAS E A CNF.



FONTE: O autor (2016).

4.2.1 Propriedades do papel

As propriedades do papel podem variar devido à influência de uma série de fatores, como o tamanho, quantidade de fibras retidas na folha e a interação entre as fibras, e representam a qualidade e aplicação final de um papel. Papéis de alta resistência, são produzidos de fibra longa (*Pinus*) e são destinados ao uso para embalagens, enquanto que os que apresentam propriedades mecânicas menores, feitos de fibra curta (*Eucalyptus*) são utilizados, por exemplo, como papéis para imprimir e escrever. Portanto, nesse caso, espera-se que as propriedades físico-mecânicas do papel variem positivamente com a adição da celulose nanofibrilada nas diferentes polpas celulósicas estudadas, indicando modificações na qualidade final dos papéis.

4.2.2 Grau Schopper Riegler

Os valores de grau Schopper Riegler ($^{\circ}\text{SR}$) das polpas celulósicas de fibras virgens e recicladas de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. sem e com adição de 3, 6 e 9% de celulose nanofibrilada obtida a partir de 2, 10 e 20 passes pelo moinho Masuko estão apresentados na Tabela 9.

TABELA 9 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS PADRÃO DO GRAU SCHOPPER RIEGLER (°SR) DAS FIBRAS VIRGENS E RECICLADAS DE *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. SEM E COM ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA DE *Eucalyptus* sp. deslignificada.

GRAU SCHOPPER RIEGLER (°)								
TRATAMENTO	<i>Eucalyptus</i> sp.		<i>Pinus</i> sp.		<i>Eucalyptus</i> sp. Reciclado		<i>Pinus</i> sp. reciclado	
	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ
0	16,5 A	0,1	15,5 C	0,5	17,5 A	0,5	18,0 A	0,5
2B3	18,0 B	0,3	12,5 A	0,5	31,0 D	1,0	29,0 C	1,0
2B6	35,5 F	0,5	15,5 C	0,5	53,0 G	1,0	51,0 G	1,0
2B9	49,0 H	1,0	20,0 D	1,0	72,0 I	1,0	62,0 H	0,5
10B3	18,5 B	0,2	12,5 A	0,5	27,5 B	0,5	26,0 B	0,3
10B6	25,5 D	0,5	16,0 C	1,0	44,0 F	1,0	37,0 D	1,0
10B9	39,0 G	1,0	16,0 C	1,0	57,0 H	1,0	48,0 F	1,0
20B3	16,5 A	0,3	14,0 B	1,0	29,0 C	1,0	28,5 C	0,5
20B6	23,0 C	1,0	14,0 B	1,0	39,0 E	0,5	39,0 E	0,2
20B9	33,5 E	0,5	14,0 B	1,0	52,0 G	0,5	47,0 F	0,5

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: °SR corresponde ao Grau Schopper Riegler, B corresponde à celulose nanofibrilada de *Eucalyptus* deslignificada, o número antes de “B” significa o número de passes pelo moinho e o número após o “B” significa a porcentagem de adição de celulose nanofibrilada. 0 corresponde ao tratamento testemunha (sem adição de celulose nanofibrilada). $\bar{X}$ corresponde à média e σ corresponde ao desvio padrão. Letras diferentes demonstram diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de *Tukey*.

Os valores de grau Schopper Riegler (°SR) para os tratamentos sem adição de celulose nanofibrilada variam de 15,5 a 18°, sendo o menor valor para o *Pinus* sp. e o maior valor para o tratamento de fibras recicladas *Pinus* sp. (Tabela 9). Esses valores são, normalmente, observados para polpa celulósicas que não passaram pelo processo de refinação.

O °SR sofreu influência significativa tanto do número de passes (2, 10 e 20 passes), quanto a porcentagem de adição de CNF (3, 6 e 9%) e também da combinação dos fatores (%adição x número de passes) (Tabela 10). Os valores apresentaram acréscimo devido à adição da celulose nanofibrilada à polpa celulósica em todos os tipos de fibras estudados, sendo o maior aumento de 75% obtido para a composição de fibras recicladas de *Eucalyptus* sp. e adição de 9% de celulose nanofibrilada de 2 passes e a menor variação foi observada na incorporação de nanofibras de celulose em fibras recicladas de *Pinus* sp. Damasio (2015) constatou aumento de 48% no °SR em polpa celulósica de fibra curta deslignificada com adição de 12% de celulose nanofibrilada. A mesma tendência foi observada por González et al. (2012) que obtiveram aumento do °SR de 18 para 54

com a adição de 9 % de celulose nanofibrilada à polpa celulósica de *Eucalyptus* sp. designificada.

TABELA 10 – RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA FATORIAL DO °SR DOS PAPÉIS

GRAU SCHOPPER RIEGLER				
ANOVA	<i>Eucalyptus</i> sp.	<i>Pinus</i> sp.	<i>Eucalyptus</i> sp. reciclado	<i>Pinus</i> sp. reciclado
	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>p</i>
% adição celulose nanofibrilada	0,0001*	0,0001*	0,0001*	0,0001*
. Número de passes na obtenção da celulose nanofibrilada	0,0001*	0,0005*	0,0001*	0,0001*
% adição X nº passes	0,0001*	0,0001*	0,0001*	0,0001*

FONTE: O autor (2016).

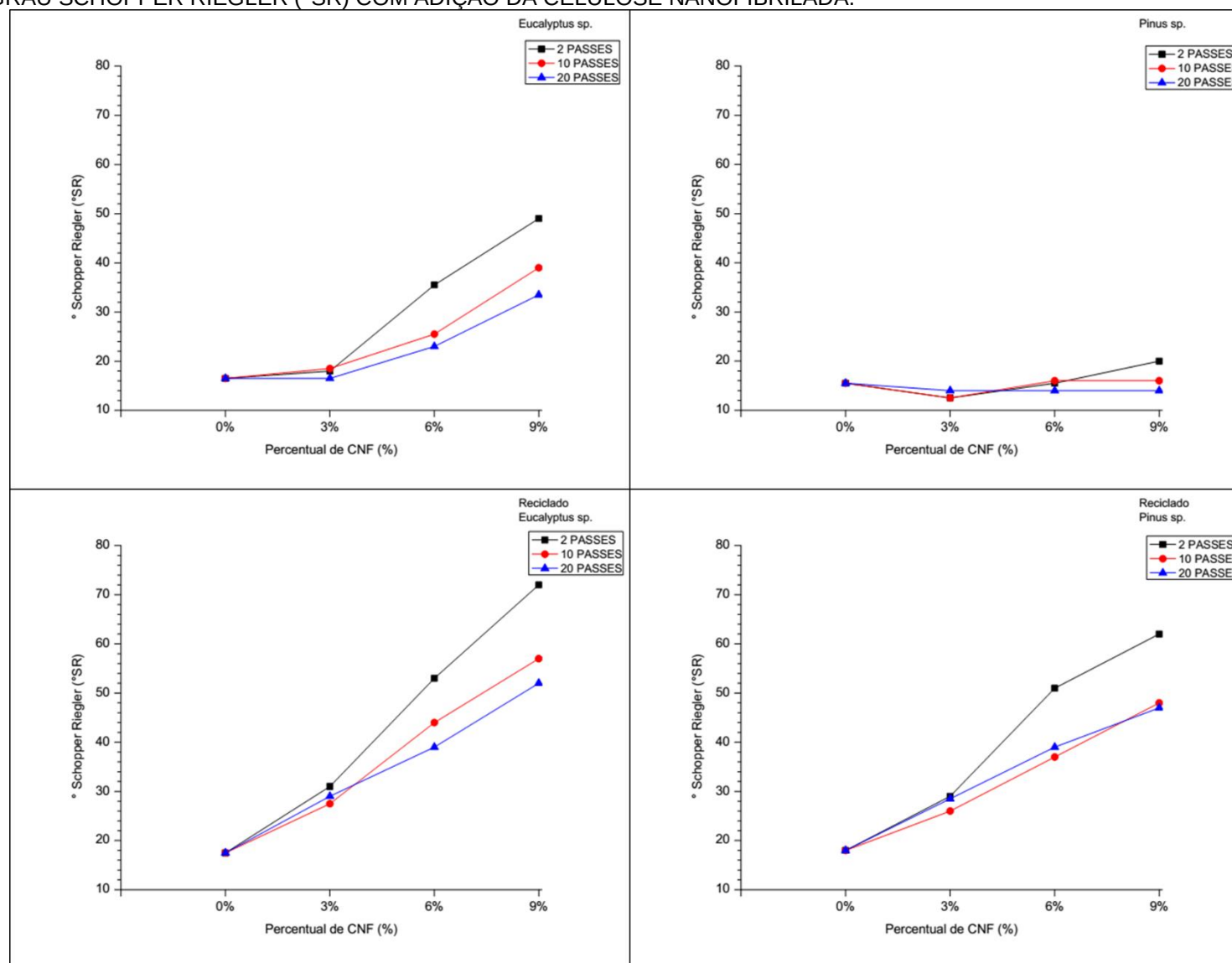
LEGENDA: * correspondem a diferença significativa ($p < 0,05$) e ^{ns} corresponde a não significativo ($p > 0,05$).

Os maiores valores de grau Schopper foram observados para os tratamentos com adição de celulose nanofibrilada obtida a partir de 2 passes pelo moinho, seguido do tratamento com adição de nanocelulose obtida a partir de 10 passes, e a polpa celulósica incorporada com nanocelulose obtida a partir de 20 passes apresentou os menores valores de °SR para as fibras virgens e recicladas de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. (Figura 21).

O °SR está inversamente relacionado a drenabilidade da polpa celulósica, no qual o aumento no Grau Schopper indicou redução da capacidade de drenagem da polpa. Os maiores ganhos em resistência à drenagem podem ser devido ao fato da celulose nanofibrilada ter promovido a maior quantidade de ligações de hidrogênio com as moléculas de água, por causa de sua superfície da parede celular mais exposta, e assim contribuiu para uma maior hidratação, consequentemente maior flexibilidade e melhor arranjo das fibras na formação da folha, o que poderia refletir consideravelmente nas propriedades físico-mecânicas do papel.

O comportamento observado com relação à resistência à drenagem sugere que a adição de celulose nanofibrilada possa auxiliar ou até reduzir parcialmente o processo de refinação, que nos processos convencionais tem como função o aumento da resistência à drenagem bem como o aumento das propriedades de resistência do papel (RAZZOLINI, 1994; KALIA et al. 2013).

FIGURA 21 – GRAU SCHOPPER RIEGLER (°SR) COM ADIÇÃO DA CELULOSE NANOFIBRILADA.



FONTE: O autor (2016).

4.2.3 Propriedades físicas

A gramatura dos papéis variou entre 58,94 e 63,37 g/m², estando dentro da variação aceita de 3 g/m², e foi utilizada para os cálculos da densidade aparente e dos índices de tração, arrebentamento e rasgo no ajuste das propriedades de acordo com a gramatura de cada folha.

O valor médio de espessura para os papéis de fibras virgens de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. foi de 178,65 e 192,11 µm, respectivamente. Para os papéis de fibras recicladas a média apresentada para a espessura foi de 149,53 e 147,64 µm para o tratamento *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp., respectivamente, sendo que os menores valores foram observados para os tratamentos com adição de 9% de celulose nanofibrilada (Tabela 11).

TABELA 11 - VALORES MÉDIOS E DESVIOS PADRÃO DA ESPESSURA DOS PAPÉIS DE FIBRAS VIRGENS E RECICLADAS DE *Eucalyptus* sp. E *Pinus* sp. SEM E COM ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA

ESPESSURA (µm)								
TRATAMENTO	<i>Eucalyptus</i> sp.		<i>Pinus</i> sp.		<i>Eucalyptus</i> sp. reciclado		<i>Pinus</i> sp. reciclado	
	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ
0	188,9 C	4,2	201,7 C	4,8	154,4 E	3,9	152,9 EF	3,8
2B3	183,2 BC	9,5	199,9 BC	8,7	152,7 DE	4,4	153,2 F	1,7
2B6	170,4 A	9,6	189,4 A	5,7	149,3 CD	3,9	150,2 DEF	3,1
2B9	175,3 AB	9,0	191,5 A	7,3	142,6 A	4,1	144,1 B	2,3
10B3	183,5 BC	6,7	188,1 A	3,6	152,8 DE	2,7	150,0 CDE	2,0
10B6	175,2 AB	8,1	187,9 A	6,6	147,9 BC	2,1	145,2 B	2,7
10B9	170,1 A	8,2	189,3 A	9,0	144,0 AB	3,4	139,7 A	2,4
20B3	182,9 BC	5,5	189,2 A	6,6	151,6 CDE	3,6	149,1 CD	2,1
20B6	177,7 AB	6,1	191,2 A	6,7	150,7 CDE	3,6	147,1 BC	2,1
20B9	179,3 B	7,0	192,9 AB	6,4	149,3 CD	3,7	144,9 B	3,3

Fonte: O autor (2016).

LEGENDA: B corresponde à celulose nanofibrilada de *Eucalyptus* sp. designificada, o número antes de "B" significa o número de passes pelo moinho e o número após o "B" significa a porcentagem de adição de celulose nanofibrilada. 0 corresponde ao tratamento testemunha (sem adição de celulose nanofibrilada). $\bar{X}$ corresponde à média e σ corresponde ao desvio padrão. Letras diferentes demonstram diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Andrade (2010) estudando as propriedades de papéis de fibra longa não branqueados (Kappa 60 e gramatura 60 g/m²) com °SR 25 obteve espessura média de 124,8 µm. Potulski (2012) encontrou valor médio de 146, 6 µm em papéis de fibra curta designificada (60g/m²) e observou a tendência de redução da espessura com a adição 1 a 6% de nanocelulose. Viana (2013) constatou que filmes formados por

nanofibrilas de celulose apresentam espessura três vezes menor que papéis formados sem adição de materiais nanocelulósicos.

A adição de celulose nanofibrilada permite a melhor conformação das fibras, devido à sua maior área superficial, que é uma das suas principais característica e ao grande número de ligações entre elas.

O fenômeno físico envolvido na aproximação entre fibras e nanofibras ocorre devido à formação de ligações de pontes de hidrogênio e possibilita a formação de uma estrutura mais uniforme e compacta, reduzindo assim a espessura dos papéis (NAKAGAITO et al., 2009).

TABELA 12 – RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA FATORIAL DA ESPESSURA DOS PAPÉIS

ANOVA	ESPESSURA			
	<i>Eucalyptus</i> sp.	<i>Pinus</i> sp.	<i>Eucalyptus</i> sp. reciclado	<i>Pinus</i> sp. reciclado
	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>p</i>
% adição celulose nanofibrilada	0,0001*	0,1774 ^{ns}	0,0001*	0,0001*
. Número de passes na obtenção da celulose nanofibrilada	0,0623 ^{ns}	0,0051*	0,0022*	0,0001*
% adição X nº passes	0,0646 ^{ns}	0,0050*	0,0004*	0,0022*

FONTE: O autor (2016).

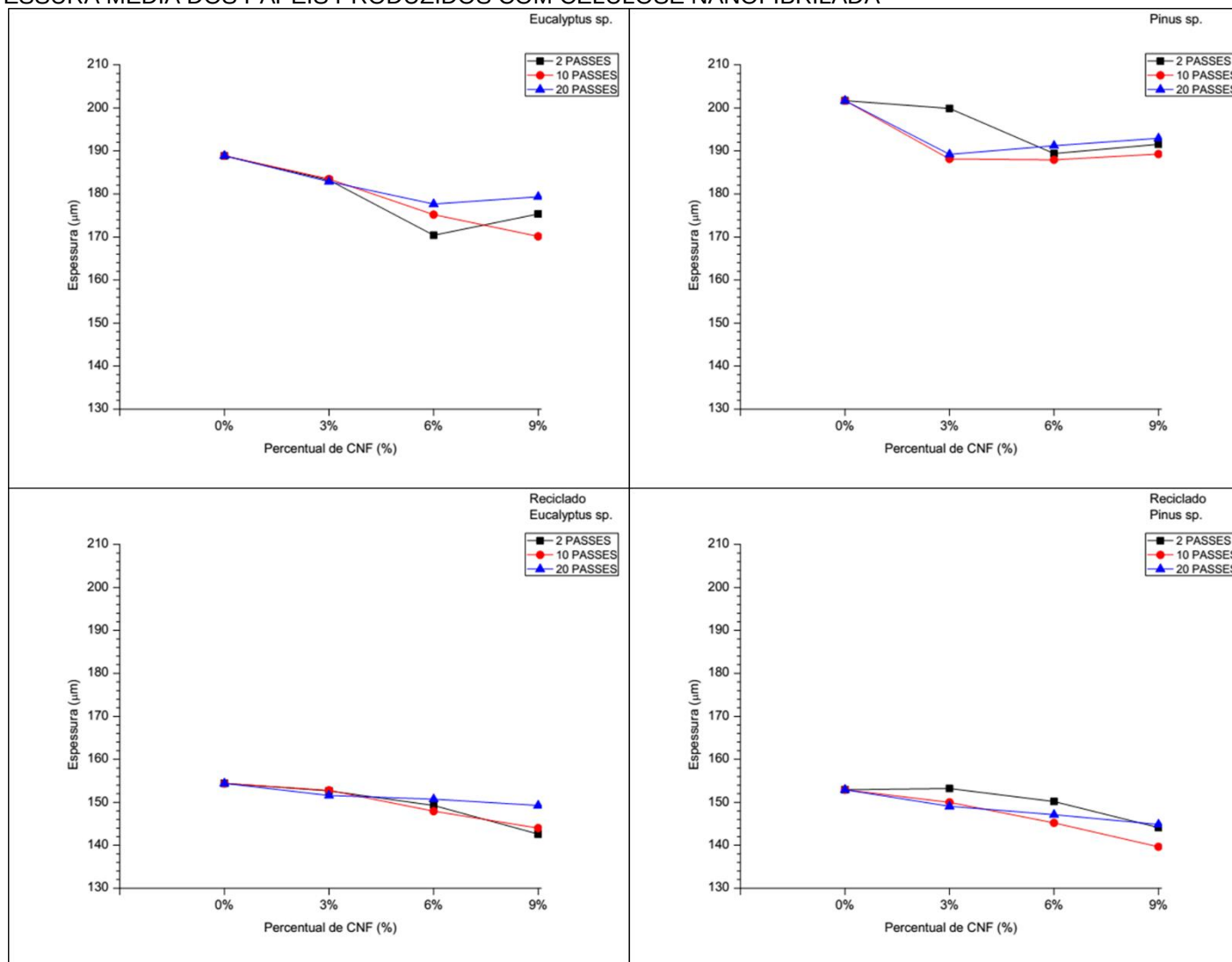
LEGENDA: * correspondem a diferença significativa ($p < 0,05$) e ^{ns} corresponde a não significativo ($p > 0,05$).

De acordo com a análise de variância fatorial, a porcentagem de adição de celulose nanofibrilada na produção do papel influenciou significativamente na espessura das folhas, com exceção dos papéis de *Pinus* sp. A variação no número de passes e a interação entre os fatores também apresentou influência nos valores de espessura para as fibras recicladas de *Eucalyptus* sp. e para os tratamentos *Pinus* sp. e *Pinus* sp. reciclado (Tabela 12).

A espessura dos papéis depende da gramatura e é afetada pelo grau de refinação das fibras e pelo processo de formação da folha (NISGOSKI, 2005). Cardoso et al. (2012) descreve que a espessura média dos papéis está também diretamente ligada às características morfológicas das fibras, por isso nota-se a diferença entre os valores médios de espessura para as fibras virgens e recicladas (Figura 22). Assim como a adição de celulose nanofibrilada, a utilização de fibras recicladas, devido à degradação sofrida em processos anteriores, gera uma

significativa fibrilação na polpa celulósica e conseqüentemente melhora a conformação das fibras durante o processo de formação das folhas de papel.

FIGURA 22 – ESPESSURA MÉDIA DOS PAPÉIS PRODUZIDOS COM CELULOSE NANOFIBRILADA



FONTE: O autor (2016).

A densidade aparente aumentou entre 9 e 15% para os papéis de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. com adição de 6% de nanofibras. Para os tratamentos de fibras recicladas com incorporação de 9% de celulose nanofibrilada os ganhos foram de 12,5 e 11,5% para o *Eucalyptus* sp. reciclado e *Pinus* sp. reciclado, respectivamente (Tabela 13). O crescimento do valor médio foi observado, principalmente, para a adição de nanocelulose obtida com 2 e 10 passes pelo moinho.

A tendência de crescimento da densidade foi relatada por Sehaqui et al. (2011) estudando as propriedades de papéis nanoestruturados com adição de 0 a 12% de micro e nanofibras de celulose. Stelte e Sanadi (2009) notaram que a densidade de filmes produzidos com nanofibras de coníferas é maior que a densidade de filmes nanocelulósicos de folhosas. Potulski (2012) verificou o aumento da densidade de papéis fibra curta deslignificada de 0,43 para 0,46 g.cm⁻³ com a adição de 6% de celulose nanofibrilada. Damasio (2015) também constatou ganho de até 18% no peso específico do papel com a adição de 6 e 12% de nanocelulose. Nisgoski (2005) obteve densidade aparente de 0,457 g.cm⁻³ para papéis de fibra longa não deslignificada com 35 minutos de refino. Cardoso et al. (2012) determinaram a densidade de seis tipos de papéis reciclados, produzidos industrialmente, e encontraram valores entre 0,62 e 0,70 g.cm⁻³. A diferença entre os valores apresentados deve-se às características intrínsecas de cada material estudado e à parâmetros do processo de produção dos papéis.

TABELA 13 - VALORES MÉDIOS E DESVIOS PADRÃO DA DENSIDADE APARENTE DOS PAPÉIS DE FIBRAS VIRGENS E RECICLADAS DE *Eucalyptus* sp. E *Pinus* sp. SEM E COM ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA

TRATAMENTO	DENSIDADE APARENTE (g.cm ⁻³)							
	<i>Eucalyptus</i> sp.		<i>Pinus</i> sp.		<i>Eucalyptus</i> sp. reciclado		<i>Pinus</i> sp. reciclado	
	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ
B	0,35 A	0,01	0,32 A	0,01	0,42 A	0,01	0,42 A	0,01
2B3	0,37 B	0,02	0,34 BC	0,01	0,43 BCD	0,01	0,43 B	0,00
2B6	0,40 C	0,01	0,34 BCD	0,01	0,45 E	0,01	0,43 BC	0,01
2B9	0,37 B	0,02	0,34 BCD	0,01	0,47 F	0,01	0,46 F	0,01
10B3	0,36 AB	0,01	0,35 D	0,01	0,43 AB	0,01	0,43 BC	0,01
10B6	0,37 B	0,02	0,35 D	0,01	0,44 CDE	0,01	0,45 DE	0,01
10B9	0,40 C	0,02	0,34 BCD	0,01	0,45 E	0,01	0,47 F	0,01
20B3	0,36 AB	0,01	0,35 CD	0,01	0,44 BCD	0,01	0,44 CD	0,01
20B6	0,37 B	0,01	0,34 BCD	0,01	0,43 ABC	0,01	0,44 CD	0,01
20B9	0,37 B	0,01	0,33 AB	0,01	0,44 DE	0,01	0,45 E	0,01

Fonte: O autor (2016).

LEGENDA: B corresponde à celulose nanofibrilada de *Eucalyptus* sp. designificada, o número antes de "B" significa o número de passes pelo moinho e o número após o "B" significa a porcentagem de adição de celulose nanofibrilada. O corresponde ao tratamento testemunha (sem adição de celulose nanofibrilada). $\bar{X}$ corresponde à média e σ corresponde ao desvio padrão. Letras diferentes demonstram diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Na Tabela 14 é possível verificar, por meio da análise de variância fatorial, que a porcentagem de adição, o número de passes na obtenção da celulose nanofibrilada e a interação entre os dois fatores (%adição X nº passes) influenciou significativamente no aumento da densidade aparente dos papéis, em decorrência da formação de redes compactas juntamente entre as fibras e nanofibras de celulose.

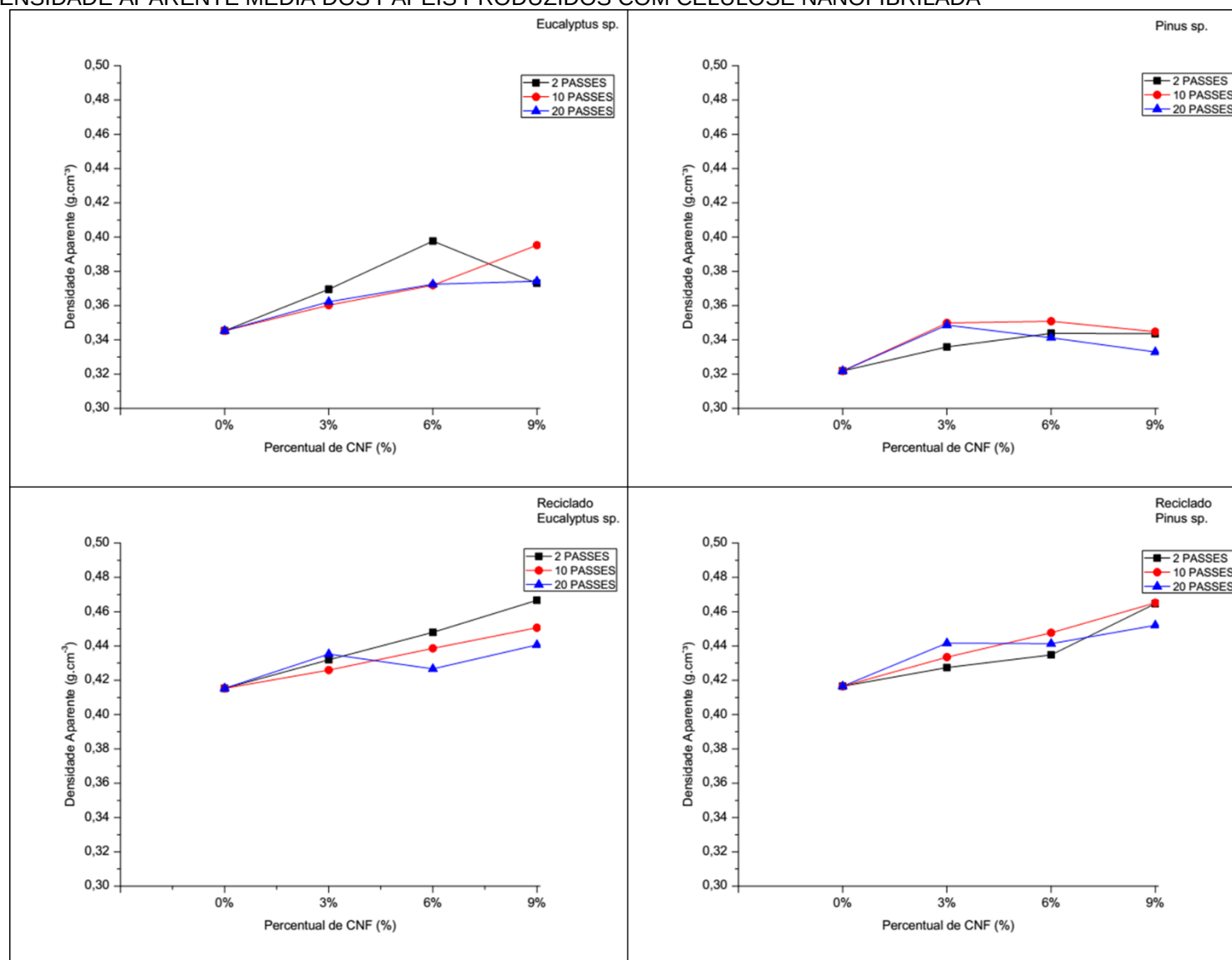
TABELA 14 – RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA FATORIAL DA DENSIDADE APARENTE DOS PAPÉIS

ANOVA	DENSIDADE APARENTE			
	<i>Eucalyptus</i> sp.	<i>Pinus</i> sp.	<i>Eucalyptus</i> sp. reciclado	<i>Pinus</i> sp. reciclado
	p	p	p	p
% adição celulose nanofibrilada	0,0001*	0,1723 ^{ns}	0,0001*	0,0001*
. Número de passes na obtenção da celulose nanofibrilada	0,0130*	0,0108*	0,0001*	0,0051*
% adição X nº passes	0,0001*	0,0221*	0,0000*	0,0001*

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: * correspondem a diferença significativa ($p < 0,05$) e ^{ns} corresponde a não significativo ($p > 0,05$).

FIGURA 23 - DENSIDADE APARENTE MÉDIA DOS PAPÉIS PRODUZIDOS COM CELULOSE NANOFIBRILADA



FONTE: O autor (2016)

O aspecto mais desfibrilado das fibras recicladas, devido ao processo de reciclagem, e a formação de uma estrutura mais compacta e menos porosa pode explicar os maiores valores de densidade para os tratamentos de fibras recicladas de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp., quando comparados com os papéis produzidos com fibras virgens (Figura 23), isso porque, assim como a espessura a densidade do papel também é afetada, principalmente, pelo grau de ligações interfibras.

É possível visualizar a redução na absorção de água dos papéis produzidos com fibras virgens e a incorporação de celulose nanofibrilada. O tratamento feito de *Eucalyptus* sp. com adição de 9% de celulose nanofibrilada obtida com 2 passes pelo moinho apresentou diminuição de 72% em relação ao tratamento sem adição de nanocelulose, enquanto que o tratamento *Pinus* sp. com adição de apenas 3% da nanocelulose com o mesmo número de passes apresentou decréscimo de 31% na absorção de água (Tabela 15). A mesma tendência não foi observada para os papéis produzidos com fibras recicladas e celulose nanofibrilada, nos quais a maioria dos tratamentos de adição de nanocelulose apresentou aumento na absorção de água. Andrade (2010) obteve valor médio de absorção de 139,4 g.m⁻² para papéis não branqueados (Kappa 60) de *Pinus* com °SR 25. Viana (2013) constatou que filmes nanocelulósicos absorvem quatro vezes menos água que papéis formados por fibras sem tratamento mecânico, que não estão em escala nanométrica. Spence (2011) observou que a retenção de água é menor em filmes formados por fibra longa quando comparados aos de fibra curta, mesma tendência observada neste estudo.

TABELA 15 - VALORES MÉDIOS E DESVIOS PADRÃO DA ABSORÇÃO COBB₆₀ DOS PAPÉIS DE FIBRAS VIRGENS E RECICLADAS DE *Eucalyptus* sp. E *Pinus* sp. SEM E COM ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA

ABSORÇÃO COBB ₆₀ (g.m ⁻²)								
TRATAMENTO	<i>Eucalyptus</i> sp.		<i>Pinus</i> sp.		<i>Eucalyptus</i> sp. reciclado		<i>Pinus</i> sp. reciclado	
	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ
B	229,7 G	1,3	160,8 C	2,5	137,0 ABC	7,9	128,5 B	5,5
2B3	151,7 CD	1,5	122,2 A	10,4	134,4 AB	4,4	137,4 C	7,1
2B6	153,7 CDE	3,0	123,6 A	10,5	142,2 ABCD	9,3	148,1 D	2,2
2B9	133,0 A	2,7	133,7 A	2,4	144,9 CD	7,6	139,0 C	4,9
10B3	169,9 F	1,0	148,5 B	11,4	142,2 ABCD	5,3	135,6 BC	7,1
10B6	166,5 F	3,6	130,9 A	7,0	133,0 A	3,6	133,6 BC	4,7
10B9	158,5 DE	1,7	125,0 A	6,4	144,1 BCD	7,5	120,2 A	8,0
20B3	142,9 B	3,0	131,2 A	9,9	155,1 E	5,6	153,4 DE	6,2
20B6	147,3 BC	3,5	132,9 A	10,5	146,9 CDE	8,9	157,6 E	5,9
20B9	159,2 E	1,3	126,3 A	4,5	147,6 DE	6,5	148,9 D	2,4

Fonte: O autor (2016).

LEGENDA: B corresponde à celulose nanofibrilada de *Eucalyptus* sp. designificada, o número antes de "B" significa o número de passes pelo moinho e o número após o "B" significa a porcentagem de adição de celulose nanofibrilada. O corresponde ao tratamento testemunha (sem adição de celulose nanofibrilada). $\bar{X}$ corresponde à média e σ corresponde ao desvio padrão. Letras diferentes demonstram diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Por meio da análise variância fatorial observa-se que os papéis produzidos com fibras de *Eucalyptus* sp. sofreram a influência significativa da porcentagem de adição, da variação de número de passes na obtenção da celulose nanofibrilada e da combinação dos tratamentos (%adição x nº passes). O tratamento *Pinus* sp. apresentou influência significativa apenas na combinação dos tratamentos de porcentagem de adição e variação de número de passes (Tabela 16).

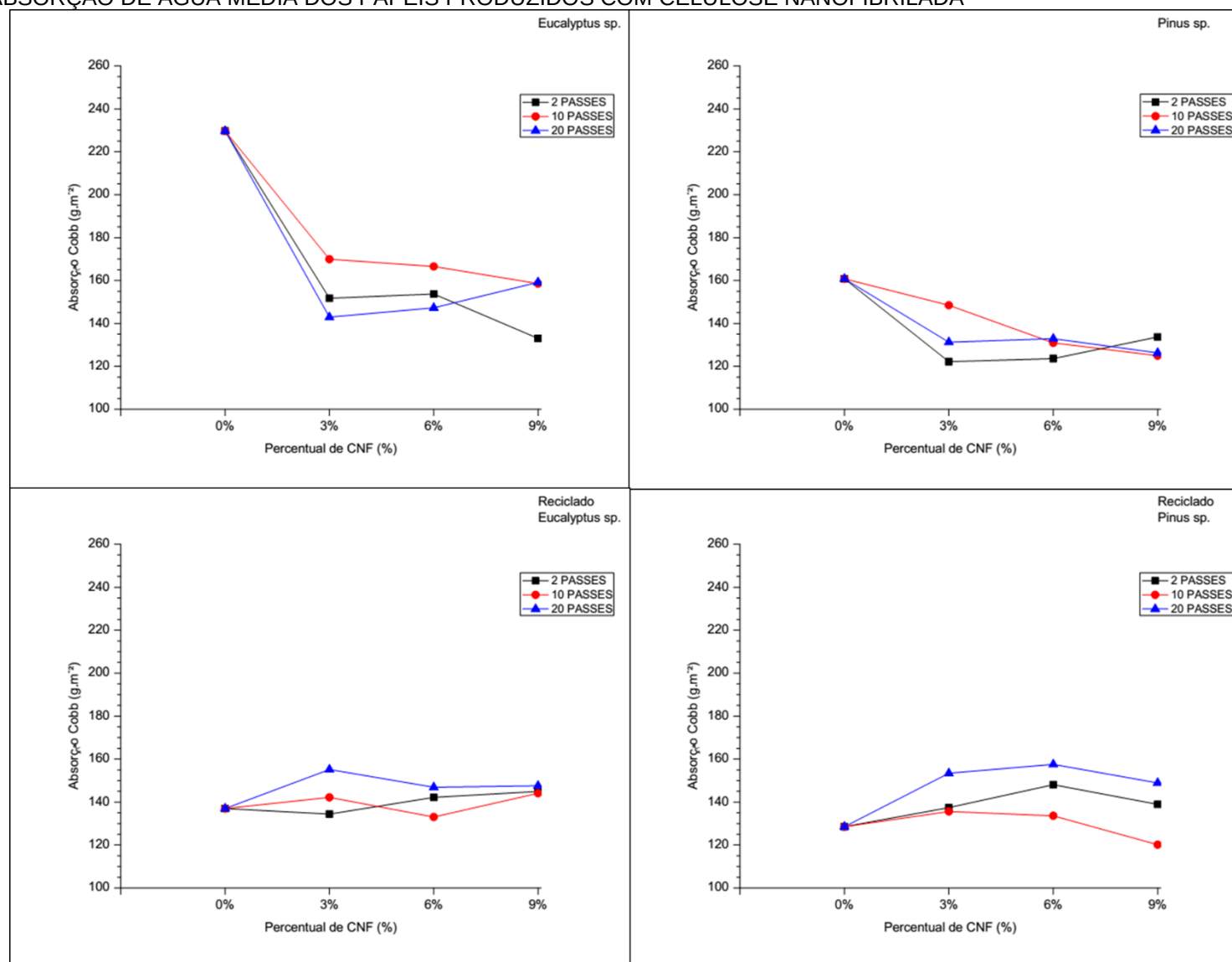
TABELA 16 – RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA FATORIAL DA ABSORÇÃO COBB₆₀ DOS PAPÉIS

ABSORÇÃO COBB ₆₀				
ANOVA	<i>Eucalyptus</i> sp.	<i>Pinus</i> sp.	<i>Eucalyptus</i> sp. reciclado	<i>Pinus</i> sp. reciclado
	p	p	p	p
% adição celulose nanofibrilada	0,0004*	0,1870 ^{ns}	0,2197 ^{ns}	0,0005*
. Número de passes na obtenção da celulose nanofibrilada	0,0001*	0,0507 ^{ns}	0,0015*	0,0001*
% adição X nº passes	0,0001*	0,0022*	0,0380*	0,0694 ^{ns}

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: * correspondem a diferença significativa ($p < 0,05$) e ^{ns} corresponde a não significativo ($p > 0,05$).

FIGURA 24 – ABSORÇÃO DE ÁGUA MÉDIA DOS PAPÉIS PRODUZIDOS COM CELULOSE NANOFIBRILADA



FONTE: O autor (2016).

Para os papéis produzidos com fibras recicladas o número de passes influenciou significativamente tanto no tratamento de fibras recicladas de *Eucalyptus* sp. como no de fibras recicladas de *Pinus* sp.

A redução na absorção de água nos papéis de fibras virgens de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. com a incorporação de celulose nanofibrilada pode ser observada na Figura 24. A estrutura mais compacta dos papéis formados com nanofibras e a melhor conformação das fibras nestes casos, diminuem a penetração de água (DUFRESNE, 2012; VIANA, 2013).

Os papéis de fibras recicladas apresentaram os menores valores de absorção de água para 0% de adição de CNF e um pequeno aumento com a adição de 3 e 6%. O fenômeno de hornificação, que consiste na formação de regiões pseudocristalinas na estrutura da parede celular, que é resultado da histerese, devido ao contato entre as cadeias de celulose, causados pela remoção das moléculas de água durante a secagem (MANFREDI, 2010), pode justificar o comportamento das fibras recicladas observado para a absorção de água. Segundo Brancato (2008) a redução na retenção de água da polpa está relacionada com o aumento dos níveis de hornificação da mesma, sendo que a hornificação das fibras é significativo no primeiro ciclo de reciclagem, o fenômeno também é observado nos próximos ciclos, mas em menor grau.

A influência do número de passes também se mostrou significativa, a absorção de água sofreu um ligeiro aumento nos valores médios para adição de CNF de 10 e 20 passes. A celulose é composta por regiões amorfas e regiões cristalinas que são altamente ordenadas e menos susceptível à penetração água, por isso esse comportamento pode ser explicado pela redução da cristalinidade da celulose nanofibrilada obtida com o maiores número de passes pelo moinho.

4.2.4 Propriedades mecânicas

A qualidade do papel para embalagem está relacionada com as características morfológicas das fibras e é mensurada por meio das suas propriedades de resistência a tração, ao arrebitamento e ao rasgo.

Na Tabela 17 estão apresentados os índices de tração para as fibras virgens e recicladas de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. com adição de celulose nanofibrilada.

TABELA 17 - VALORES MÉDIOS E DESVIOS PADRÃO DO ÍNDICE DE TRAÇÃO PARA OS PAPÉIS DE FIBRAS VIRGENS E RECICLADAS DE *Eucalyptus* sp. E *Pinus* sp. SEM E COM ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA

ÍNDICE DE TRAÇÃO (N.m.g ⁻¹)								
TRATAMENTO	<i>Eucalyptus</i> sp.		<i>Pinus</i> sp.		<i>Eucalyptus</i> sp. reciclado		<i>Pinus</i> sp. reciclado	
	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ
B	18,1 A	1,9	23,4 A	3,6	28,5 A	2,7	27,9 A	4,3
2B3	30,2 CDE	2,2	27,2 AB	3,2	36,5 BC	5,3	34,2 ABCD	6,3
2B6	36,0 FG	4,7	36,3 D	4,1	45,4 D	6,6	40,4 DE	5,7
2B9	38,2 G	4,6	38,1 D	4,4	46,8 D	4,5	41,1 E	5,4
10B3	24,9 B	1,9	26,2 AB	2,6	36,4 BC	4,1	34,2 ABCD	3,1
10B6	33,5 EF	3,2	33,0 CD	3,3	36,2 BC	4,7	39,0 CDE	3,7
10B9	34,3 EFG	3,6	36,4 D	3,7	45,3 D	6,7	38,2 CDE	5,2
20B3	26,0 BC	2,9	27,1 AB	3,4	30,5 AB	5,3	31,3 AB	3,9
20B6	26,9 BCD	3,2	28,3 ABC	2,3	40,7 CD	3,3	32,5 ABC	3,2
20B9	31,0 DE	2,7	29,5 BC	4,0	41,3 CD	4,7	36,1 BCDE	4,4

Fonte: O autor (2016).

LEGENDA: B corresponde à celulose nanofibrilada de *Eucalyptus* sp. designificada, o número antes de "B" significa o número de passes pelo moinho e o número após o "B" significa a porcentagem de adição de celulose nanofibrilada. O corresponde ao tratamento testemunha (sem adição de celulose nanofibrilada). $\bar{X}$ corresponde à média e σ corresponde ao desvio padrão. Letras diferentes demonstram diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

O índice de tração para os papéis com adição de nanocelulose apresentaram valores médios variando de 18,1 a 46,8 N.m.g⁻¹, para os tratamentos *Eucalyptus* sp. sem incorporação e *Eucalyptus* sp. reciclado com adição de 9% de celulose nanofibrilada obtida com 2 passes pelo moinho, é possível verificar o acréscimo do índice de tração dos papéis de fibras virgens e recicladas produzidos com adição de celulose nanofibrilada (Tabela 17).

Esse comportamento pode ocorrer devido a formação de uma grande quantidade de ligações entre fibras e nanofibras, isso porque o processo de desfibrilação expõe microfibrilas. Segundo Viana (2013) a propriedade de tração depende diretamente das ligações interfibras avaliadas por meio da área específica

da fibra, sendo assim, quanto menor o tamanho das fibras, maior é o potencial de ligações interfibrilares e a área de ligação entre elas.

Cardoso et al. (2012) avaliaram as propriedades físicas e mecânicas de seis tipos de papéis reciclados e obtiveram valores médios para o índice de tração entre 33,6 e 98,85 N.m.g⁻¹. Nascimento et al. (2009) estudando a influência de fibras recicladas nas propriedades físico-mecânicas do papel notaram que o índice de tração aumenta para uma composição de até 50% de fibras recicladas no papel.

Andrade (2010) obteve índice de tração de 48,9 N.m.g⁻¹ para papéis não branqueados de fibra longa com grau Schopper Riegler 25°, enquanto que neste estudo foi possível obter índice de tração próximo (46,8 N.m.g⁻¹) papéis produzidos com fibras curtas recicladas (*Eucalyptus* sp. reciclado) e adição de 9% de celulose nanofibrilada obtida com 2 passes pelo moinho. Sendo assim, seria possível manter a mesma resistência a tração do papel substituindo as embalagens produzidas com fibras longas sujeitas a um processo de refinação por fibras curtas e recicladas com adição de celulose nanofibrilada.

Avaliando a potencial aplicação da nanocelulose afim de melhorar a resistência do papel Sehaqui (2011) observou aumento de 64% no índice de tração com a adição de 10% de nanofibras. González et al. (2012) desenvolveram um estudo de incorporação de celulose nanofibrilada em polpa celulósica de *Eucalyptus* não refinada. Os autores encontraram valores médios para o índice de tração de 31,9 Nm/g para adição de 3% de celulose nanofibrilada e 42,8 N.m.g⁻¹ para adição de 6%. Potulski et al. (2014) também verificou aumento no índice de tração em papéis branqueados de *Eucalyptus* sp. com 5% de celulose nanofibrilada. Damasio (2015) obteve ganho de 33% na resistência a tração de papéis com adição de 12% nanocelulose.

A Tabela 18 apresenta o análise fatorial para o índice de tração, afim de identificar as possíveis influências dos tratamentos testados no estudo sobre as propriedades de resistência mecânica a tração.

TABELA 18 – RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA FATORIAL DO ÍNDICE DE TRAÇÃO DOS PAPÉIS

ÍNDICE DE TRAÇÃO				
ANOVA	<i>Eucalyptus</i> sp.	<i>Pinus</i> sp.	<i>Eucalyptus</i> sp. reciclado	<i>Pinus</i> sp. reciclado
	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>p</i>
% adição celulose nanofibrilada	0,0001*	0,0001*	0,0004*	0,0001*
. Número de passes na obtenção da celulose nanofibrilada	0,0001*	0,0001*	0,0001*	0,0001*
% adição X nº passes	0,0125*	0,0005*	0,0117*	0,3995 ^{ns}

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: * correspondem a diferença significativa ($p < 0,05$) e ^{ns} corresponde a não significativo ($p > 0,05$).

O índice de tração apresentou diferença estatística em todos os níveis de adição de celulose nanofibrilada. Na Tabela 18 é possível observar que a porcentagem de adição (3, 6 e 9%), a variação do número de passes na obtenção da celulose nanofibrilada (2, 10 e 20 passes) e da interação dos fatores (%adição x nº passes) influenciaram significativamente nos resultados obtidos.

A incorporação de 9% de celulose nanofibrilada obtida com 2 passes pelo moinho Masuko se destacou por proporcionar ganhos nos índices de tração de 111,35 e 62,73% aos papéis de fibras virgens de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp., respectivamente, quando comparado a 0% de adição. Acréscimos significativos em porcentagem também foram observados nos tratamentos com fibras recicladas, sendo 64,25% para o *Eucalyptus* sp. reciclado e 47,31% para o *Pinus* sp. reciclado com adição de 9% de nanocelulose 2 passes (Tabela 19).

Os menores aumentos em porcentagem obtidos foram para a incorporação de 3% de nanocelulose de 10 e 20 passes pelo moinho. Segundo Viana (2013) o processo de obtenção de celulose nanofibrilada por desfibrilação mecânica, gera a separação das nanofibrilas, mas também a redução de seu comprimento, o que pode influenciar negativamente sobre propriedades de resistência. Stelte e Sanadi, (2009) também observaram a redução do comprimento das nanofibrilas, devido as forças de cisalhamento elevadas, em tratamentos acima de 10 passes pelo moinho. Iwamoto et al. (2007) também notaram que o aumento do número de passes provoca a degradação da celulose nas nanofibrilas, devido à redução no grau de cristalinidade e polimerização da celulose, ocasionando uma diminuição significativa nas propriedades mecânicas.

TABELA 19 - VARIAÇÃO EM PORCENTAGEM DO ÍNDICES DE TRAÇÃO DOS PAPÉIS COM ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA EM RELAÇÃO AO SEM ADIÇÃO

AUMENTO EM PORCENTAGEM DO ÍNDICE DE TRAÇÃO (%)				
TRATAMENTO	<i>Eucalyptus</i> sp.	<i>Pinus</i> sp.	<i>Eucalyptus</i> sp. reciclado	<i>Pinus</i> sp. Reciclado
2B3	67,28	16,27	27,91	22,80
2B6	99,29	55,37	59,09	44,88
2B9	111,35	62,73	64,25	47,31
10B3	37,76	11,78	27,58	22,65
10B6	85,11	40,85	27,00	39,96
10B9	89,63	55,55	58,75	37,17
20B3	43,63	16,02	6,97	12,40
20B6	48,58	20,83	42,66	16,77
20B9	71,26	25,89	44,74	29,33

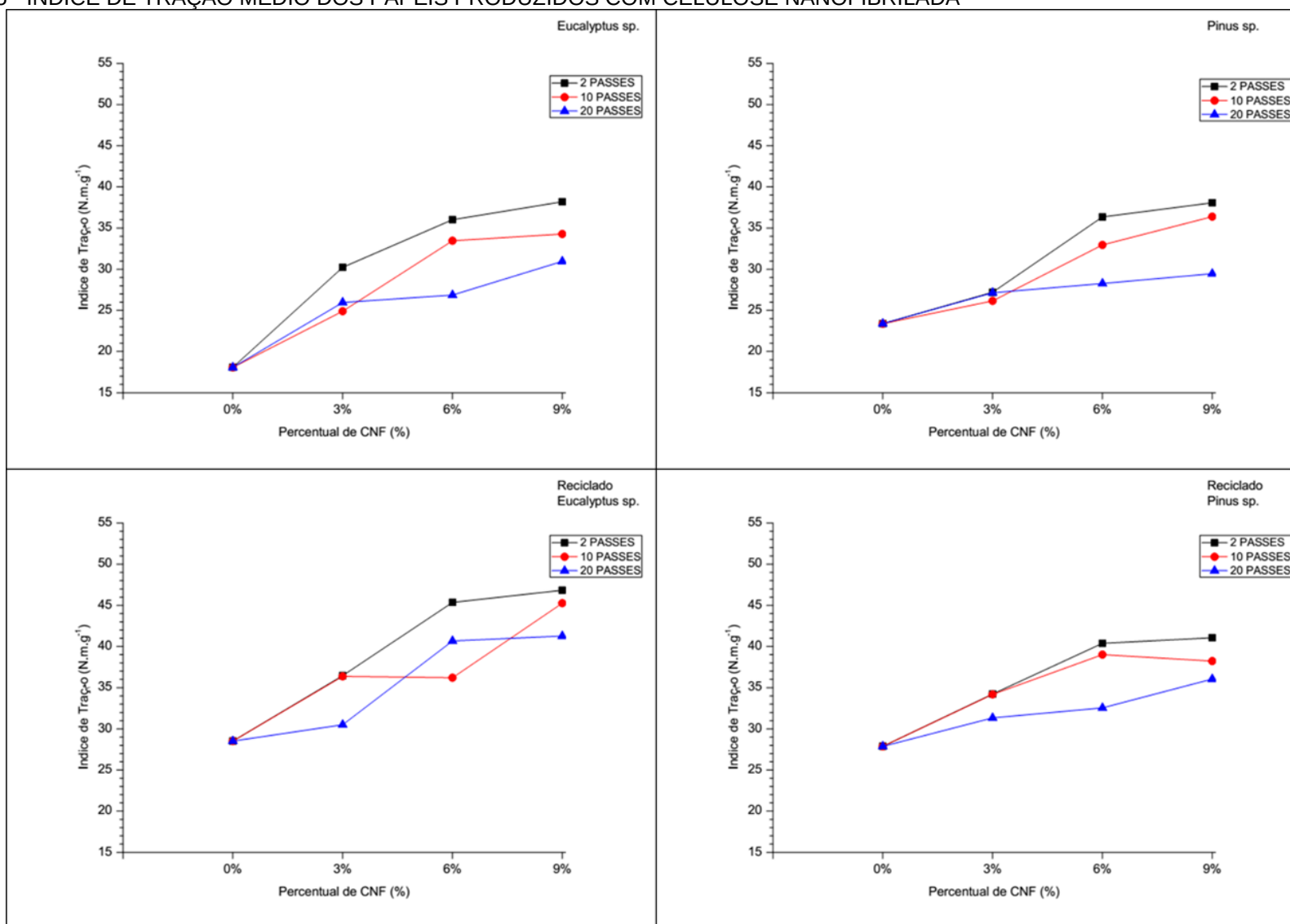
Fonte: O autor (2016).

LEGENDA: B corresponde à celulose nanofibrilada de *Eucalyptus* sp. designificada, o número antes de "B" significa o número de passes pelo moinho e o número após o "B" significa a porcentagem de adição de celulose nanofibrilada. O corresponde ao tratamento testemunha (sem adição de celulose nanofibrilada).

É importante ressaltar que para todas as porcentagens de adição de celulose nanofibrilada obtida nos diferentes números de passes, mesmo que em menor relevância, houve incremento do índice de tração, sugerindo assim, que a nanocelulose é um potencial aditivo para papel.

A Figura 25 apresenta o comportamento do índice de tração dos papéis em função da porcentagem de adição e a variação no número de passes para obtenção da celulose nanofibrilada.

FIGURA 25 - ÍNDICE DE TRAÇÃO MÉDIO DOS PAPÉIS PRODUZIDOS COM CELULOSE NANOFIBRILADA



Fonte: O autor (2016).

Analisando a Figura 25 é possível observar que as fibras recicladas de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. apresentaram resistência a tração superior quando comparadas as fibras virgens. Essa tendência era esperada, pois os valores de grau °SR obtidos também foram superiores para as fibras recicladas e a diminuição na drenabilidade da polpa indica um aumento das propriedades de resistência mecânica do papel. Comparando as Figuras 21 (°SR) e 25 (índice de tração) nota-se que o comportamento do índice de tração foi um reflexo do observado para o °SR, com exceção da polpa celulósica de fibra virgem de *Pinus* sp.

É importante destacar o comportamento das fibras virgens de *Eucalyptus* sp. que apresentou ganhos substanciais no índice de tração, alcançando os valores obtidos pelas fibras de *Pinus* sp., o que sugere que na produção de papéis embalagem, que são normalmente produzidos com fibras longas devido às exigências de qualidade, a combinação de fibras curtas de *Eucalyptus* com adição de CNF (9% de adição de CNF 2 passes) pode ser um promissor substituto. O gênero *Pinus* é uma das principais matérias-primas para a produção de celulose fibra longa não deslignificada, utilizado no segmento de papéis para embalagens do tipo papelão ondulado, papel cartão e *sack Kraft*, devido as suas características, especialmente, por conferirem maior resistência mecânica ao produto final (VIDAL E DA HORA, 2014). Mas considerando o incremento médio anual o gênero *Eucalyptus* se destaca com 44 m³/ha/ano, ou seja, uma rotação de plantios bem maior quando comparado com o *Pinus* que apresenta incremento médio de 38 m³/ha/ano (BRACELPA, 2014).

Sendo assim, foi possível observar, que para o índice de tração a adição de celulose nanofibrilada em diferentes tipos de fibras apresentou influência positiva na resistência final dos papéis.

O índice de arrebatamento ou estouro para os papéis com adição de nanocelulose apresentaram valores médios variando de 1,3 a 4,1 kPam².g⁻¹, para os tratamentos *Eucalyptus* sp. sem incorporação e *Eucalyptus* sp. reciclado com adição de 9% de celulose nanofibrilada obtida com 2 passes pelo moinho (Tabela 20).

TABELA 20 - VALORES MÉDIOS E DESVIOS PADRÃO DO ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO DOS PAPÉIS DE FIBRAS VIRGENS E RECICLADAS DE *Eucalyptus* sp. E *Pinus* sp. SEM E COM ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA

ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO (kPa.m².g⁻¹)								
TRATAMENTO	<i>Eucalyptus</i> sp.		<i>Pinus</i> sp.		<i>Eucalyptus</i> sp. reciclado		<i>Pinus</i> sp. reciclado	
	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ
B	1,3 A	0,1	1,9 A	0,1	2,3 A	0,2	2,4 A	0,2
2B3	2,1 C	0,1	2,5 B	0,2	3,2 C	0,2	3,1 C	0,1
2B6	2,6 E	0,2	3,1 C	0,2	3,6 D	0,1	3,4 D	0,3
2B9	2,9 F	0,1	3,4 C	0,3	4,1 E	0,2	3,8 E	0,2
10B3	1,8 B	0,1	2,5 B	0,2	2,9 B	0,2	2,8 B	0,2
10B6	2,2 CD	0,2	3,1 C	0,2	3,4 CD	0,2	3,2 C	0,2
10B9	2,5 E	0,1	3,3 C	0,3	4,0 E	0,2	3,7 DE	0,1
20B3	1,8 B	0,1	2,5 B	0,2	2,8 B	0,1	2,6 AB	0,2
20B6	2,1 C	0,1	2,5 B	0,2	3,2 C	0,2	3,1 C	0,2
20B9	2,3 D	0,2	2,7 B	0,3	3,6 D	0,2	3,2 C	0,3

Fonte: O autor (2016).

LEGENDA: B corresponde à celulose nanofibrilada de *Eucalyptus* sp. designificada, o número antes de "B" significa o número de passes pelo moinho e o número após o "B" significa a porcentagem de adição de celulose nanofibrilada. O corresponde ao tratamento testemunha (sem adição de celulose nanofibrilada). $\bar{X}$ corresponde à média e σ corresponde ao desvio padrão. Letras diferentes demonstram diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Carvalho et al. (2015) estudando a relação entre condições de polpação e propriedades físico-mecânicas do papel (Kappa 18,0) não refinado de um clone de eucalipto obtiveram índices de arrebentamento médio de 1,33 kPam².g⁻¹. Milanez et al. (2008) relataram valores médio de estouro de 1,67, 5,40 e 5,19 kPam².g⁻¹ para papéis de polpa celulósica *Kraft* de eucalipto (Kappa 19,6) sem refinação, com °SR 39,3 e com °SR 35,2, respectivamente.

Manfredi (2010) avaliou as propriedades de papéis reciclados composto de fibras de Pinus e Eucalipto e encontrou valores entre 1,06 e 1,21 kPam².g⁻¹ para o índice de arrebentamento.

A tendência de aumento no índice de arrebentamento com adição nanofibras de celulose também foi relatado por outros autores. González et al. (2012) observaram valor médio de índice de arrebentamento de 2,2 kPam².g⁻¹ e 2,9 kPam².g⁻¹ para polpa designificada de *Eucalyptus* com 3% e 6% de adição de celulose nanofibrilada, respectivamente. Damasio (2015) encontrou valores médios para o índice de arrebentamento de papéis branqueados de *Eucalyptus* não refinado com 0% de adição entre 0,5 e 0,7 kPam².g⁻¹ e obteve aumento de 80% na resistência ao estouro com a incorporação de 12% de nanofibras de celulose na produção dos papéis. Os resultados relatados pelos autores estão de acordo com os

encontrados neste estudo, considerando possíveis diferenças intrínsecas dos materiais e processos aplicados.

O índice de arrebetamento sofreu influência significativa da porcentagem de adição (3, 6 e 9%), da variação do número de passes na obtenção da celulose nanofibrilada (2, 10 e 20 passes) e da interação dos fatores (%adição x nº passes) (Tabela 21). Sendo assim, é possível afirmar que houve diferença estatística significativa em todos os níveis de adição de CNF.

TABELA 21 – RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA FATORIAL DO ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO DOS PAPÉIS

ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO				
ANOVA	<i>Eucalyptus</i> sp.	<i>Pinus</i> sp.	<i>Eucalyptus</i> sp. reciclado	<i>Pinus</i> sp. reciclado
	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>p</i>
% adição celulose nanofibrilada	0,0001*	0,0001*	0,0001*	0,0001*
. Número de passes na obtenção da celulose nanofibrilada	0,0001*	0,0001*	0,0001*	0,0001*
% adição X nº passes	0,0026*	0,0012*	0,1752 ^{ns}	0,0317*

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: * correspondem a diferença significativa ($p < 0,05$) e ^{ns} corresponde a não significativo ($p > 0,05$).

Como observado na resistência à tração, para o índice de arrebetamento a incorporação de 9% de celulose nanofibrilada obtida com 2 passes pelo moinho também se destacou por proporcionar ganhos de 114,53 e 75,97% aos papéis de fibras virgens e de 74,75 e 61,63 para os tratamentos de fibras recicladas de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp., respectivamente, quando comparados a 0% de adição (Tabela 22).

É importante destacar que o aumento na densidade e consequente redução da porosidade nos papéis estão intimamente relacionados com a melhoria das propriedades mecânicas. A superfície de contato maior entre as fibras de celulose adjacentes proporciona um maior número de ligações de ponte de hidrogénio, formando uma densa rede, resultando em mais resistência e a rigidez do papel.

A celulose nanofibrilada obtida a partir de 10 e 20 passes quando adicionada ao papel em pequenas concentrações não resultou em grandes aumentos de resistência ao arrebetamento (tratamento 10B3 e 20B30), mesmo comportamento observado no índice de tração. No entanto é necessário ressaltar que para todos os

níveis de adição de celulose nos diferentes números de passes, os resultados foram positivos, não sendo observado nenhum decréscimo no índice de arrebetamento.

TABELA 22 - VARIAÇÃO EM PORCENTAGEM DO ÍNDICES DE ARREBETAMENTO DOS PAPÉIS COM ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA EM RELAÇÃO AO SEM ADIÇÃO

AUMENTO EM PORCENTAGEM DO ÍNDICE DE ARREBETAMENTO (%)				
TRATAMENTO	<i>Eucalyptus</i> sp.	<i>Pinus</i> sp.	<i>Eucalyptus</i> sp. reciclado	<i>Pinus</i> sp. reciclado
2B3	52,85	30,40	37,13	31,15
2B6	92,90	61,87	52,46	44,46
2B9	114,53	75,97	74,75	61,63
10B3	31,85	31,88	23,97	15,86
10B6	63,01	61,13	45,13	32,37
10B9	87,58	74,04	69,71	53,74
20B3	34,16	30,49	19,30	9,99
20B6	52,36	29,53	37,99	28,29
20B9	67,62	40,51	53,50	32,40

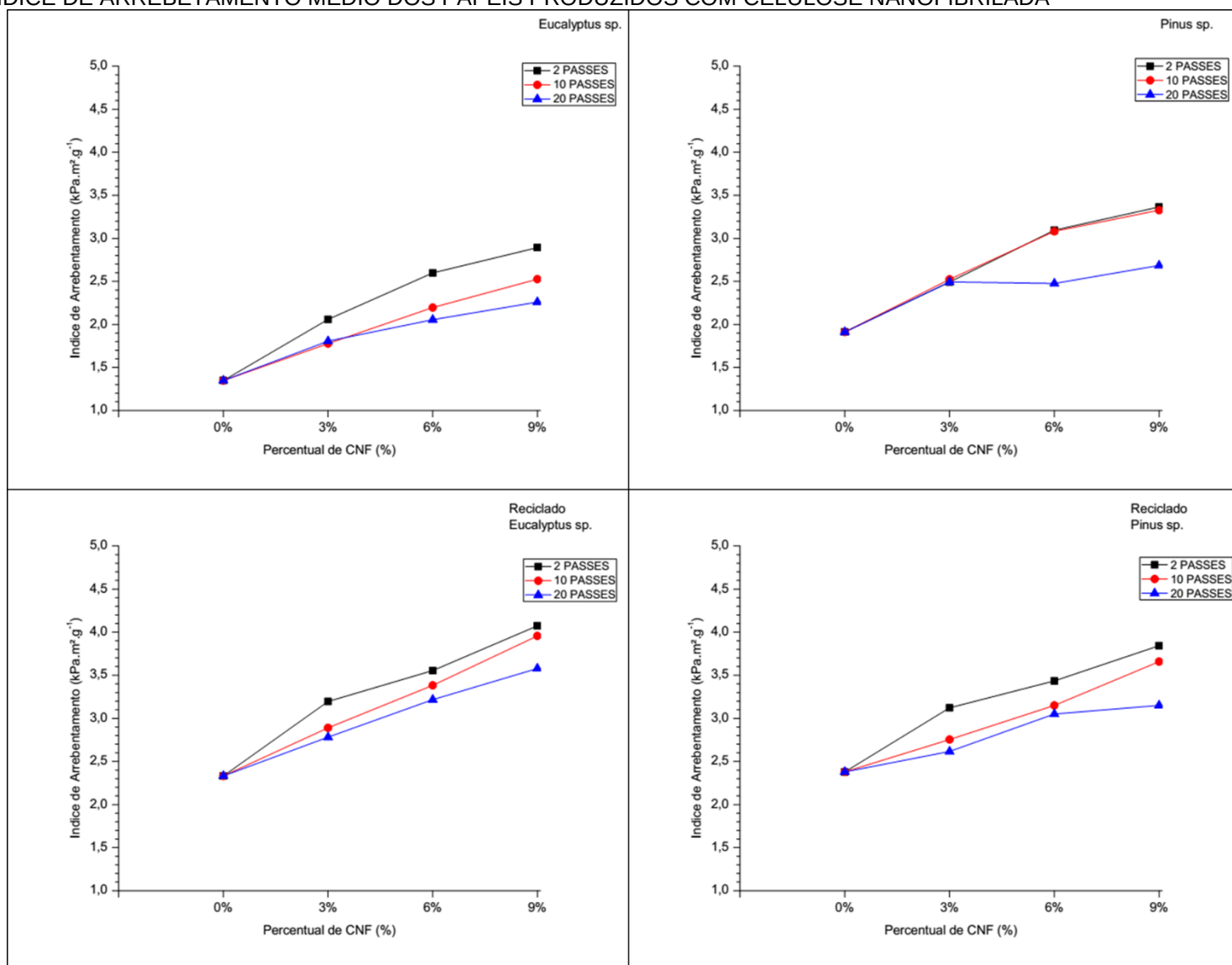
Fonte: O autor (2016).

LEGENDA: B corresponde à celulose nanofibrilada de *Eucalyptus* sp. designificada, o número antes de "B" significa o número de passes pelo moinho e o número após o "B" significa a porcentagem de adição de celulose nanofibrilada. O corresponde ao tratamento testemunha (sem adição de celulose nanofibrilada).

É possível observar o crescimento no índice de arrebetamento com o aumento das porcentagens de celulose nanofibrilada adicionadas à polpa celulósica na formação do papel (Figura 26). Segundo Kumar et al. (2014) o aumento na propriedade se deve à elevada área de superfície específica da celulose nanofibrilada que em contato com as fibras gera uma alta frequência de fortes ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares. A tendência análoga observada para a resistência ao estouro e o índice de tração, pode ser justificativa pelo fato das duas propriedades serem afetadas pelos mesmos fatores, principalmente a capacidade de ligação entre as fibras (POLTUSKI et al., 2014).

A Figura 26 apresenta o comportamento do índice de arrebetamento dos papéis de fibras virgens e recicladas com a adição de diferentes porcentagens de celulose nanofibrilada obtida a partir de 2, 10 e 20 passes pelo moinho Masuko.

FIGURA 26 - ÍNDICE DE ARREBETAMENTO MÉDIO DOS PAPÉIS PRODUZIDOS COM CELULOSE NANOFIBRILADA



FONTE: O autor (2016).

Para o índice de arrebentamento as fibras recicladas de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. apresentaram os maiores valores médios, enquanto que as fibras virgens demonstraram menor resistência ao estouro (Figura 26). Essa tendência também foi observada no índice de tração. Comparando as Figuras 21 (°SR) e 26 (índice de arrebentamento) observa-se que o comportamento do índice de arrebentamento foi um reflexo do observado para o °SR, com exceção da polpa celulósica de fibra virgem de *Pinus* sp.

De forma geral, foi observado aumento do índice de arrebentamento dos papéis com adição de diferentes porcentagens de nanofibras de celulose.

O índice de rasgo para os papéis com adição de nanocelulose apresentaram valores médios variando de 6,2 a 22,6 mN.m².g⁻¹, para os tratamentos *Eucalyptus* sp. sem incorporação e *Pinus* sp. com adição de 3% de celulose nanofibrilada obtida com 2 passes pelo moinho (Tabela 23).

TABELA 23 - VALORES MÉDIOS E DESVIOS PADRÃO DO ÍNDICE DE RASGO PARA OS PAPÉIS DE FIBRAS VIRGENS E RECICLADAS DE *Eucalyptus* sp. E *Pinus* sp. SEM E COM ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA

TRATAMENTO	ÍNDICE DE RASGO (mN.m ² .g ⁻¹)							
	<i>Eucalyptus</i> sp.		<i>Pinus</i> sp.		<i>Eucalyptus</i> sp. reciclado		<i>Pinus</i> sp. reciclado	
	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ
B	6,2 AB	0,3	15,7 AB	1,7	11,1 AB	0,7	12,0 D	1,2
2B3	7,1 BC	0,4	22,6 C	0,6	12,0 BCD	0,9	11,5 D	1,0
2B6	9,3 E	0,4	16,7 B	0,7	12,7 CDE	0,2	11,0 CD	0,6
2B9	10,6 F	0,5	16,1 AB	1,3	13,9 E	0,6	12,0 D	0,4
10B3	5,7 A	0,5	13,3 A	1,0	11,2 AB	0,5	7,5 A	0,5
10B6	7,4 C	0,6	16,1 AB	1,0	12,8 DE	0,5	9,7 BC	1,0
10B9	8,7 DE	0,5	14,2 AB	0,8	12,4 BCD	0,7	9,7 BC	0,3
20B3	5,5 A	0,4	15,2 AB	1,8	10,2 A	0,2	8,6 AB	0,7
20B6	6,0 A	0,1	13,6 A	2,2	11,3 ABC	0,9	12,1 D	1,2
20B9	7,8 CD	0,6	14,9 AB	1,5	12,7 CDE	1,0	10,6 CD	0,6

Fonte: O autor (2016).

LEGENDA: B corresponde à celulose nanofibrilada de *Eucalyptus* sp. designificada, o número antes de "B" significa o número de passes pelo moinho e o número após o "B" significa a porcentagem de adição de celulose nanofibrilada. O corresponde ao tratamento testemunha (sem adição de celulose nanofibrilada). $\bar{X}$ corresponde à média e σ corresponde ao desvio padrão. Letras diferentes demonstram diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Milanez et al. (2008) encontraram valor médio de índice de rasgo de 6,34, 8,54 e 9,53 mN.m².g⁻¹ para papéis de polpa celulósica *Kraft* de eucalipto (Kappa 19,6) sem refinação, com °SR 39,3 e com °SR 35,2, respectivamente. Nisgoski (2005), estudando as características da madeira do papel de *Pinus taeda*, obteve os

valores de rasgo entre 10,68 e 18,25 mN.m².g⁻¹ para papéis produzidos com fibras de °SR 100 e 35, respectivamente. Andrade (2010) obteve índice de rasgo médio de 8,7 mN.m².g⁻¹ para papéis não branqueados (Kappa 60) de fibra longa com grau Schopper Riegler 25°. Os resultados relatados pelos autores diferem dos encontrados neste estudo, isso devido à possíveis diferenças intrínsecas dos materiais e processos aplicados.

Manfredi (2010) encontrou valores de índice de rasgo entre 8,86 e 9,03 mN.m².g⁻¹ para papéis reciclados compostos de fibras de Pinus e Eucalipto, valores abaixo dos obtidos neste estudo.

Damasio (2015) observou o aumento de 45 e 70 % do índice de rasgo ao adicionar 6 e 12 % de celulose nanofibrilada na produção de papéis. Potulski (2012), avaliou a adição de 1 a 6% de nanofibras de celulose em polpas deslignificadas de *Eucalyptus* sem refinação e polpa com °SR 25 e encontrou índices de rasgo que variaram entre 2,88 e 7,38 mN.m².g⁻¹ e 9,86 e 13,86 mN.m².g⁻¹, respectivamente. Potulski et al. (2014) constataram para o índice de Rasgo que a incorporação de celulose nanofibrilada ao papel não apresentou ganhos significativo devido à geração de finos em excesso, pela combinação dos tratamentos de refinação e adição de nanocelulose.

É possível observar que houve diferença estatística significativa para todos os níveis de adição de nanocelulose. Os papéis produzidos de fibras virgens e recicladas de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. sofreram influência significativa da porcentagem de adição (3, 6 e 9%), da variação do número de passes na obtenção da celulose nanofibrilada (2, 10 e 20 passes) e da interação dos fatores (%adição x nº passes) (Tabela 24).

Ao contrário das outras propriedades, o índice de rasgo apresentou para alguns tratamentos com incorporação de celulose nanofibrilada redução nos valores médios quando comparados aos papéis com 0% de adição. No entanto, para os tratamentos com variação positiva, foi notado um comportamento similar às outras propriedades. No que diz respeito ao número de passes, foi observado aumento na resistência ao rasgo com a adição de celulose nanofibrilada obtida a partir de 2 passes pelo moinho. Da mesma forma foi possível observar que a adição de celulose nanofibrilada com 10 e 20 passes refletiu negativamente na resistência ao rasgo do papel, resultando em redução dos valores médios quando comparados ao tratamento com isento de CNF.

TABELA 24 – RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA FATORIAL DO ÍNDICE DE RASGO DOS PAPÉIS

ÍNDICE DE RASGO				
ANOVA	<i>Eucalyptus</i> sp.	<i>Pinus</i> sp.	<i>Eucalyptus</i> sp. reciclado	<i>Pinus</i> sp. reciclado
	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>p</i>
% adição celulose nanofibrilada	0,0001*	0,0006*	0,0001*	0,0001*
Número de passes na obtenção da celulose nanofibrilada	0,0001*	0,0001*	0,0001*	0,0001*
% adição X nº passes	0,0020*	0,0001*	0,0317*	0,0001*

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: * correspondem a diferença significativa ($p < 0,05$) e ^{ns} corresponde a não significativo ($p > 0,05$).

A variação em porcentagem para o índice de rasgo dos papéis produzidos com combinação fibras virgens ou recicladas e celulose nanofibrilada está apresentada na Tabela 25. De maneira geral, houve aumento no índice de rasgo com adição de celulose nanofibrilada obtida a partir de 2 passes em fibras virgens e recicladas de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp.

TABELA 25 – VARIAÇÃO EM PORCENTAGEM DO ÍNDICES DE RASGO DOS PAPÉIS COM ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA EM RELAÇÃO AO SEM ADIÇÃO

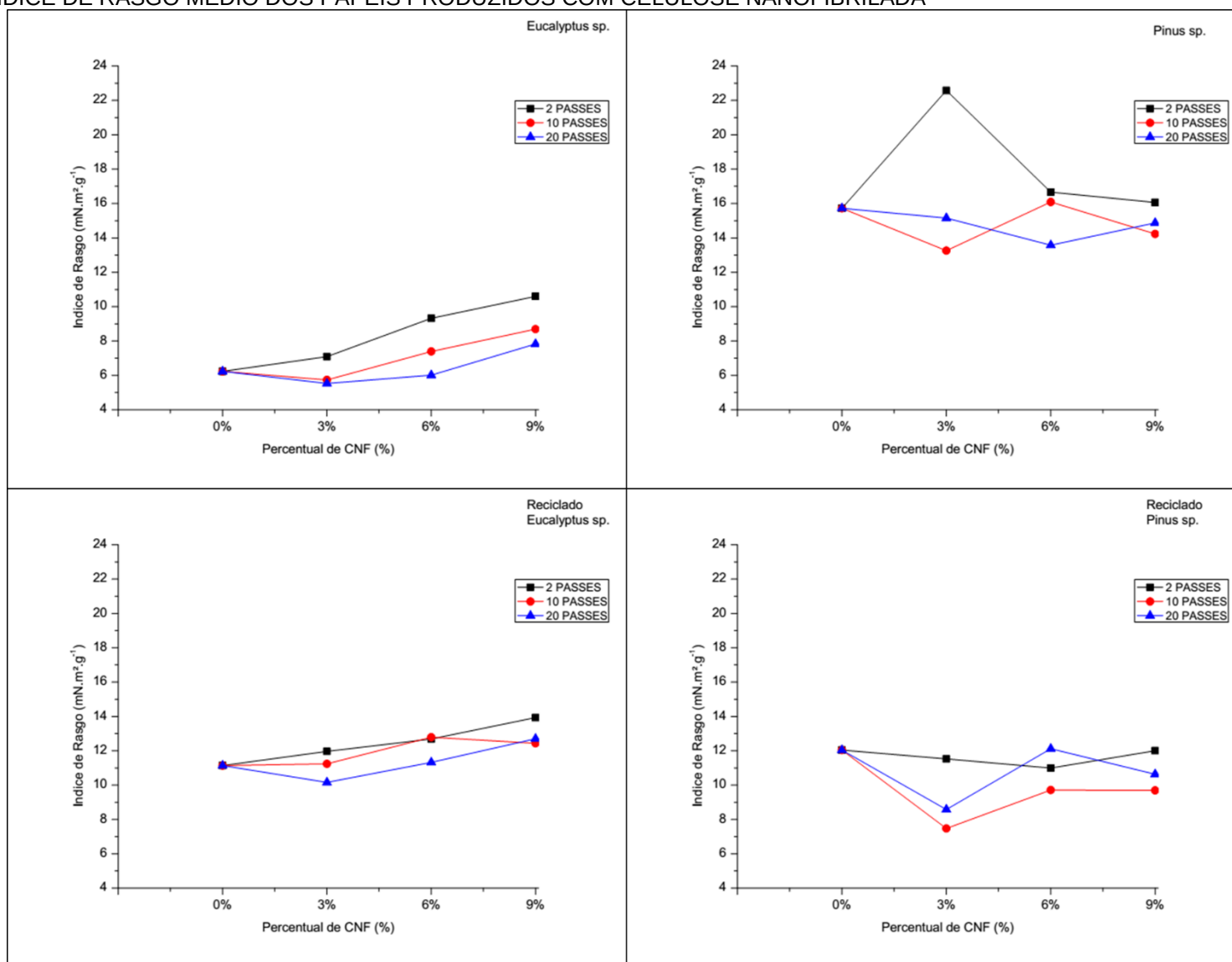
AUMENTO EM PORCENTAGEM DO ÍNDICE DE RASGO (%)				
TRATAMENTO	<i>Eucalyptus</i> sp.	<i>Pinus</i> sp.	<i>Eucalyptus</i> sp. reciclado	<i>Pinus</i> sp. Reciclado
2B3	13,79	43,59	7,43	-4,23
2B6	49,52	5,97	13,88	-8,69
2B9	70,13	2,16	25,07	-0,31
10B3	-7,90	-15,66	0,89	-37,96
10B6	18,64	2,31	14,80	-19,30
10B9	39,51	-9,48	11,62	-19,49
20B3	-11,30	-3,63	-8,84	-28,76
20B6	-3,42	-13,66	1,64	0,64
20B9	25,63	-5,42	13,98	-11,69

Fonte: O autor (2016).

LEGENDA: B corresponde à celulose nanofibrilada de *Eucalyptus* sp. designificada, o número antes de "B" significa o número de passes pelo moinho e o número após o "B" significa a porcentagem de adição de celulose nanofibrilada. O corresponde ao tratamento testemunha (sem adição de celulose nanofibrilada).

Para o índice de rasgo as fibras virgens de *Pinus* sp. apresentaram os maiores valores médios, enquanto que as de *Eucalyptus* sp. demonstraram a menor resistência ao rasgo (Figura 27), comportamento diferente ao observado nos índices de tração de arrebatamento.

FIGURA 27 - ÍNDICE DE RASGO MÉDIO DOS PAPÉIS PRODUZIDOS COM CELULOSE NANOFIBRILADA



FONTE: O autor (2016).

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base nos resultados obtidos neste estudo as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

- A celulose reciclada apresentou elementos fibrosos com a estrutura mais degradada quando comparada a celulose de fibras virgens;
- A celulose nanofibrilada obtida com 2, 10 e 20 passes pelo processo mecânico de desfibrilação no moinho apresentou dimensão em torno de 30 nm;
- O processo de desfibrilação mecânica com o aumento do número de passes promoveu a redução do índice de cristalinidade e da viscosidade da celulose nanofibrilada;
- As propriedades físicas e mecânicas do papel sofreram influência com adição de celulose nanofibrilada de diferentes número de passes (2, 10 e 20 passes) em fibras virgens e recicladas de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp.;
- Os valores das propriedades físicas e mecânicas dos papéis produzidos a partir de fibras virgens e recicladas de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. indicam que celulose nanofibrilada obtida com 2, 10 e 20 passes influenciam diferentemente nas suas propriedades;
- Para as propriedades físicas, a adição de celulose nanofibrilada no papel proporcionou a redução na espessura, aumento da densidade aparente e decréscimo na absorção de água;
- Para as propriedades mecânicas, a adição de celulose nanofibrilada no papel promoveu o aumento dos índices de resistência à tração, ao arrebentamento e ao rasgo;
- O maior aumento nas propriedades de resistência do papel foi observado com a adição de 9% de celulose nanofibrilada 2 passes;
- O aumento mais significativo nas propriedades de resistência foi verificado para os papéis de fibras virgens de *Eucalyptus*;
- A celulose nanofibrilada obtida a partir de 10 e 20 passes adicionada ao papel apresentou incrementos menos relevantes nas propriedades de resistência.

Do ponto de vista técnico a nanocelulose pode ser aplicada para melhorar a qualidade do papel, além de melhorar as propriedades de resistência do papel, a CNF pode ser aplicada para redução da energia consumida com o processo de refinação, na substituição de aditivos químicos e ainda na redução do consumo de celulose, sem alteração na resistência do papel.

Nesse sentido recomenda-se que mais estudos sejam desenvolvidos para promover a otimização do processo de obtenção e a aplicação de celulose nanofibrilada ao papel.

Com relação a obtenção de CNF precisa ser desenvolvido um estudo sobre o consumo de energia do sistema, para que possa ser realizado uma análise de viabilidade econômica do processo. Indica-se, também, realizar uma análise de classificação e distribuição da dimensão das nanofibrilas de celulose obtidas pelo por desfibrilação mecânica.

Quanto a aplicação de CNF ao papel, muitas são as linhas de pesquisa que podem ser consideradas. Testar a aplicação de nanocelulose combinada com aditivos químicos sobre as propriedades físico-mecânicas do papel. Avaliar a redução do tempo de refinação com a adição de CNF ao papel.

Analisar a possibilidade de redução da quantidade de polpa celulósica com a incorporação de celulose nanofibrilada sem o decréscimo da resistência do papel.

Sugere-se a adição de CNF à polpa celulósica de *Eucalyptus* em substituição a utilização do *Pinus*, mantendo as propriedades do papel, na produção de papel embalagem.

6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABE, K.; IWAMOTO, S.; YANO, H. Obtaining Cellulose Nanofibers with a Uniform Width of 15 nm from Wood. **Biomacromolecules**. v.8, n.10, p. 3276-3278, 2007.

ABE, K.; YANO, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates isolated from fiber and parenchyma cells of Moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*). **Cellulose**. v.17, p. 271-277, 2010.

ABE, K.; YANO, H. Formation of hydrogels from cellulose nanofibers. **Carbohydrate Polymers**. v.85, p.733–737, 2011.

ANDRADE, A. S. **Utilização de micropartículas de lignina kraft combinadas com amido anfótero visando o aumento das propriedades do papel embalagem**. 196f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL – BRACELPA. **Dados do setor - Março 2014**. Disponível em: <http://goo.gl/ly2M7y>. Acesso em: 20 abril, 2015.

BELBEKHOUCHE, S.; BRAS, J.; SIQUEIRA, G.; CHAPPEY, C.; LEBRUN, L.; KHELIFI, B.; MARAIS, S.; DUFRESNE, A. Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films. **Carbohydrate Polymer**, v.83, n.4, p. 1740–1748, 2011.

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

BRANCATO, A. A. **Effect of progressive recycling on cellulose fiber surfasse properties**. 147f. Tese (Doutorado em Filosofia na Escola de Química e Engenharia Biomolecular). Georgia Institute of Technology, 2008.

BRODIN, F.W.; GREGERSEN, O.W.; SYVERUD, K. Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material – A review. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**. v.29, 156-166, 2014.

BUFALINO, L. **Nanopapers de resíduos madeireiros da Amazônia Brasileira**. 98f Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

CARDOSO, M. T.; CARNEIRO, A. C. O.; OLIVEIRA, R. C.; CARVALHO, A. M. M. L.; JUNIOR PATRÍCIO, W., MARTINS, M. C.; SANTOS, R. C.; SILVA, J. C. Propriedades físicas e mecânicas de papéis reciclados utilizados para fabricação de tubetes. **Ciência Florestal**. v.22, n. 2, p. 403-411, 2012.

CARVALHO, D. M.; SILVA, M. R.; COLODETTE, J. L. Estudo da relação entre condições de polpação de propriedades físico-mecânicas do papel. **Revista Árvore**. v. 39, n. 3, p.575-584, 2015.

CHINGA-CARRASCO, G.; Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. **Nanoscale Research Letter**. v. 6, n. 1, 417, 2011.

CHAKRABORTY, A.; SAIN, M.; KORTSCHOT, M.. Reinforcing potential of wood pulp-derived microfibrils in a PVA matrix. **Holzforschung**. v.60, p. 53–58, 2006.

COUTTS, R. S. P. A review of Australian research into natural fiber cement composites. **Cement and concrete composites**. v. 27, n. 5, p. 518-526, 2005.

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

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

DAMASIO, R. A. P. **Caracterização e aplicações de celuloses nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC)**. 90f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

DIENES, D.; EGYHAZI, A.; RÉCZEY, K. Treatment of recycled fiber with *Trichoderma cellulases*. **Industrial Crops and Products**, v. 20, p.11-21, 2004.

DUFRESNE, A. Polysaccharide nano crystal reinforced nanocomposites. **Canadian Journal of Chemistry**. v. 86, p. 484–494, 2008.

FAE. O mercado de celulose e papel. Estudo Setorial. **Revista Fae Business**. n.1, 2001.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1984.

FERREIRA, C. R.; JUNIOR, M. F.; COLODETTE, J. L. OLIVEIRA, R. C.; GOMIDE, J. L.; CARVALHO, A. M. M. L. Avaliação tecnológica de clones de eucalipto: parte 2 – qualidade da celulose branqueada Kraft para papel de imprimir e escrever. **Scientia Forestalis**. n. 71, p. 09-18, 2006.

FRONE, A.N.; PANAITESCU, D.M.; DONESCU, D. Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano- fibers. **UPB Scientific Bulletin**. v. 73, p. 133-152, 2011.

GONZÁLEZ, I.; BOUFI, S.; PÈLACH, M. A.; ALCALÀ, M.; VILASECA, F.; MUTJÉ, P. Nanofibrillated Cellulose as paper additive in Eucalyptus pulps. **Nanocellulose paper additive, Bioresources**, v. 4, n. 7, p.5167- 5180, 2012.

GONZÁLEZ, I.; ALCALA, M.; CHINGA-CARRASCO, G.; VILASECA, F.; BOUFI, S.; MUTJÉ, P.; From paper to nanopaper: evolution of mechanical and physical properties. **Cellulose**. n. 21, p. 2599–2609, 2014.

HAI, L. V.; PARK, H. J.; SEO, Y. B.; Effect of PFI mill and Valley beater refining on cellulose degree of polymerization, alpha cellulose contents, and crystallinity of wood and cotton fibers. **Journal of Korea TAPPI**. v. 45, n. 4, p.27-33, 2013.

HANLON, J.F.; KELSEY, R.J.; FORCINIO, H.E. **Handbook of package engineering**. 3.ed. CRC Press, 1998.

HASSAN, E. A.; HASSAN, M.L.; OKSMAN, K. Improving bagasse pulp paper sheet properties with microfibrillated cellulose isolated from xylanase-treated bagasse. **Wood and Fiber Science**. v.43, n.1, 2011.

HENRIKSSON, M.; BERGLUND, L. A.. Structure and Properties of Cellulose Nanocomposite Films Containing Melamine Formaldehyde. **Journal of Applied Polymer Science**. v.106, p.2817–2824, 2007.

HENRIKSSON, M. Cellulose nanofibril networks and composites - preparation, structure and properties. 51f. Tese - KTC Chemical Science and Engineering, Estocolmo, 2008.

HENRIKSSON, M; BERGLUND, L. A.; LINDSTRÖM, T.; NISHINO, T. Cellulose Nanopaper Structures of High Toughness. **Biomacromolecules**. v.9, p. 1579–1585, 2008.

HERRICK, F.W; CASEBIER, R.L; HAMILTON, J.K; SANDBERG, K.R. Microfibrillated Cellulose: Morphology and accessibility. **J Appl Polym Sci Appl Polym Symp**. v. 37, p. 797–813, 1983.

HEYDARI, S.; GHASEMIAN, A.; AFRA, E. Effects of Refining and Cationic Polyacrylamide on Strength Properties of Paper Made from Old Corrugated Container (OCC). **World of Sciences Journal**, v. 2013-April-Special Issue, p.1-8, 2013.

HUBBE, M.A.; ROJAS, O.J.; LUCIA, L.A.; SAIN, M. Cellulosic nanocomposites: a Review. **Bioresources**, v. 3, n. 3, p. 929-980, 2008.

INDUSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBÁ. **Relatório anual 2015**. Disponível em: http://iba.org/images/shared/iba_2015.pdf. Acesso em: 06 maio, 2016.

IOELOVICH, M.. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review "Nanostructured cellulose: Review". **BioResources**, v. 3, n. 4, p. 1403-1418, 2008.

IOELOVICH, M. **Structure and properties nano-particles used in paper compositions**. Trabalho apresentado. In: XXI TECNICELPA Conference and Exhibition / VI CIADICYP, 2010 Lisbon, Portugal, 2010.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A.N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A**, v. 89, p. 461–466, 2007.

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.

KALIA, S.; BOUFI, S.; CELLI, A.; KANGO, S.. Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. **Colloid Polym Sci.**, v. 292, p. 5-31, 2014.

KANG, T.; PAULAPURO, H.. Effect external fibrillation on paper strength. **Pulp & Paper Canada**. p.51-54, 2006.

KHALIL, H. P. S. A.; BHAT, A. H.; IREANA YUSRA, A. F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymer**. v.87. n.2. p.963–979. 2012.

KHALIL, H. P. S. A.; DAVOUDPOURA, Y.; NAZRUL ISLAM, Md.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANIA, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**. v.99, p. 649-665, 2014.

KOLAKOVIC, R.; PELTONEN, L.; LAAKSONEN, T.; PUTKISTO, K.; LAUKKANEN, A.; HIRVONEN, J. Spray-Dried Cellulose Nanofibers as Novel Tablet Excipient. **American Association of Pharmaceutical Scientists**, v. 12, n. 4, p.1366- 1373, 2011.

KOLLMANN, F. R.; COTÉ, W. A. **Principles of wood science and technology**. Berlin: Springer-Verlag, 1968.

KUMAR, A.; SINGH, S. P.; SINGH, A. K. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from bleached pulp using a mechanical treatment method. **Tappi Journal**. v. 13, n. 5, p. 25-31, 2014.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J.. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**. v.90, p. 735– 764, 2012.

LENGOWSKI, E. C.; **Caracterização e predição da cristalinidade de celulose através de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada**. 73f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

LIANG, B.H.; SHALER, S. M.; MOTT, L.; GROOM, L. Recycled fiber quality from a laboratory-scale blade separator/blender. **Forest Products Journal**, v.44, p.47-50, 1994.

LUU, W. T.; BOUSFIELD, D. W.; KETTLE, J. Application of nano-fibrillated cellulose as a paper surface treatment for inkjet printing. **PaperCon**. p. 2222, 2011a.

LUU, W. T.; RICHMOND, F.; BILADEAU, M.; BOUSFIELD, D. W.; Nano-fibrillated cellulose as a paper surface treatment for inkjet printing. **TAPPI**. International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials, 2011b.

MANFREDI, M. **Desenvolvimento de propriedades de papéis reciclados por tratamento ultrassônico e adição de xilanas**. 84f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Viçosa, Viçosa, 2010.

MANFREDI, M.; OLIVEIRA, R. C.; SILVA, J. C.; REYES, R.I.Q. Ultrasonic treatment of secondary fibers to improve paper properties. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v.28, n. 2, p.297-301, 2013.

MARK, R.E.; HABEGER, C.C.; BORCH, J. **Handbook of physical testing of paper**. v.1, 2.ed. Marcel Dekker. 2001.

MILANEZ, A. F.; COLODETTE, J. L.; CARVALHO, A. M. M. L. Condições ótimas para branquear polpa *kraft* de eucalipto com uma sequência de três estágios. **Scientia Florestalis**. v. 36, n. 78, p. 105-113, 2008.

MIMMS, A. **Kraft pulping, a compilation of notes**. .ed.2. Atlanta: TAPPI PRESS, 1993.

MISSOUM, K.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Nanofibrillated Celulose Surface Modification: A Review. **Materials**. v.6, p.1745-1766, 2013.

MOREIRA, M. R. **Natureza das interações celulose-água**. 70f Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Univseridade de São Paulo, 2009.

NAKAGAITO, A. N.; FUJIMURA, A.; SAKAI, T.; HAMA, Y.; YANO, H. Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process. **Composites Science and Technology**. v. 69. p. 1293–1297, 2009.

NASCIMENTO, A. C.; MOREIRA, J. V.; MARQUES, R. G.; IAROSZ, K. C. **Influência do teor de fibras recicladas nas propriedades físico-mecânicas do papel**. Trabalho apresentado. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia, 2009, Minhas Gerias, Brasil. 2009.

NISGOSKI, S. **Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de características da madeira e papel de *Pinus taeda* L.** 160f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

NOGI, M.; IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Optically transparent nanofiber paper. **Advanced Materials**. n.21, p.1595–1598, 2009.

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

PÖHLER, T.; LAPPALAINEN, T.; TAMMELIN, T.; ERONEN, P.; HIEKKATAIPALE, P.; VEHNÄINEN, A.; KOSKINEN, T. M.. **Influence of fibrillation method on the character of nanofibrillated cellulose (NFC)**. Trabalho apresentado. VTT Technical

Research Centre of Finland. The Finnish Centre for Nanocellulosic Technologies Espoo, Finland. 2010.

POTULSKI, D. C. **Efeito da incorporação de microfibrilas de celulose sobre as propriedades do papel.** 73f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

POTULSKI, D. C.; MUNIZ, G. I. B.; KLOCK, U; ANDRADE, A. S. Influência da incorporação de celulose microfibrilada nas propriedades de resistência mecânicas do papel. **Scientia Forestalis**. v. 42, n.103, p.345-351, 2014.

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.

RAZZOLINI, F. C. **Técnicas de fabricação de papéis e cartões para embalagem.** Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel – ABTCP, 1994.

SCOTT, G. **Polymer and the Environment. The Royal Society of Chemistry. Letchworth.** UK, 1995.

SEGAL, L.; CREELY, J.J.; MARTIN, A.E.; CONRAD, C.M. 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.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposites materials: A review. **Cellulose**. v. 17, n. 3, p 459-494, 2010.

SIXTA, H. **Handbook of Pulp.** 1.ed. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

SJÖSTRÖM. E. **Wood Chemistry fundamentals and applications.** New York: Academic Press, 1981.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications.** 2.ed. London: Academic, 1993.

SMOOK, G.A. **Handbook for pulp and paper technologists.** Atlanta: TAPPI, 1989.

SPANGERBERG, R.J. **Secondary fiber recycling.** TAPPI. 1993.

SPENCE, K. L.; VENDITTI, R. A.; ROJAS, O. J.; HABIBI, Y.; PAWLAK, J. J. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. **Cellulose**. v.18, p.1097–1111, 2011.

SPENCE, K. L. **Processing and Properties of Microfibrillated Cellulose**. 269p. Dissertação (PhD Forest Biomaterials) - North Carolina State University, 2011.

STELTE, W.; SANADI, A.R. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Two Commercial Hardwood and Softwood Pulps. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p.11211–11219, 2009.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T205-om02. **Forming handsheets for physical tests of pulp**. In: Tappi Test Methods. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T220-om01. **Physical testing of pulp handsheets**. In: Tappi Test Methods. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T236-om–85. **Kappa number of pulp**. In: Tappi Test Methods. TAPPI Press, Atlanta, 1999.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T402-om-94: **Standard conditioning and testing atmospheres for paper, board, pulp handsheets, and related products**. In: Tappi Test Methods. Atlanta. Tappi Press, Atlanta, 1994.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T403 om-02. **Bursting strength of pulp**. . In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA 2002

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T410-om2002. **Grammage of paper and paperboard**. In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T411-om97. **Thickness of paper, paperboard, and combined board**. In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T412-om02. **Moisture in pulp, paper and paperboard**. In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T414-om98. **Internal tearing resistance of paper (Elmendorf-type method)**. In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY- TAPPI. T441om-98. **Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard (Cobb test)**. In: Tappi Test Methods. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T494-om01. **Tensile properties of paper and paperboard**. In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004.

TONOLI, G. H. D.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; CAIXETA, L. A.; PEREIRA DA SILVA, M. A.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**. n. 89, p.80-88, 2012.

TORVINEN, K.; HELIN, T.; KIISKINEN, H.; HELLÉN, E.; HOHENTHAL, C.; KETOJA, J. **Nano fibrillated cellulose as a strength additive in filler-rich SC paper**. Trabalho apresentado. TAPPI. International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials, 2011, Sheraton Crystal City, Washington D.C.

TURBAK, A.F; SNYDER, F.W; SANDBERG, K.R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. **J Appl Polym Sci Appl Polym Symp**. v.37. p. 815–827. 1983.

VIDAL, A. C. F.; DA HORA, A. B. Celulose de fibra longa: uma oportunidade para a indústria brasileira. **Papel e Celulose**. BNDES Setorial. n.39. p.281-342. 2014.

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

WANG, S.; CHENG, Q.; RIALS, T. G.; LEE, S-H. **Cellulose Microfibril/Nanofibril and Its Nanocomposites**. 8th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium. Tennessee Forest Products Center, University of Tennessee, 2006.

WANG, Q. Q.; ZHU, J. Y.; GLEISNER, R.; KUSTER, T. A.; BAXA, U.; McNEIL, S. E.; Morphological development of cellulose fibrils of a bleached eucalyptus pulp by mechanical fibrillation. **Cellulose**. v.19, p.1631-1643, 2012.

WANG, H.; LI, D.; ZHANG, R.. Preparation of Ultralong Cellulose Nanofibers and Optically Transparent Nanopapers Derived from Waste Corrugated Paper Pulp. **Bioresources**, v.8, n.1, p.1374-1384, 2013.

WISTARA, N., RAYMOND A. YOUNG. Properties and treatments of pulps from recycled paper. Part I. **Physical and chemical properties of pulps**. Kluwer academic Publishers. Printed in the Netherlands. Cellulose 6: 291–324, 1999.

YANO H.; NAKAGAITO A. N. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. **Applied Physics A – Materials Science & Processing**. n.78, p. 547–552, 2004.

YANO, H.; NAKAGAITO, A. N.; IWAMOTO, S. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A – Materials Science & Processing**. n.89, p. 461–466, 2007.

YANO, H.; NAKAHARA, S. Bio-composites produced from plant microfiber bundles with a nanometer unit web-like network. **Journal of Materials Science**. n. 39, p. 1635 – 1638, 2004.

YANO, H.; IWANAMOTO, S.; ABE, K. The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics. **Biomacromolecules**., v.9, p.1022–1026, 2008.

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E.. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. **Carbohydrate Polymers**. n.79, p. 1086–1093, 2010.

ZHANG, M.; HUBBE, M.A.; VENDITTI, R.A.; HEITMANN, J.A. Can recycled kraft fibres benefit from chemical addition before they are first dried? **Appita Journal**., v.55, n.2, p.135-144, 2002.