

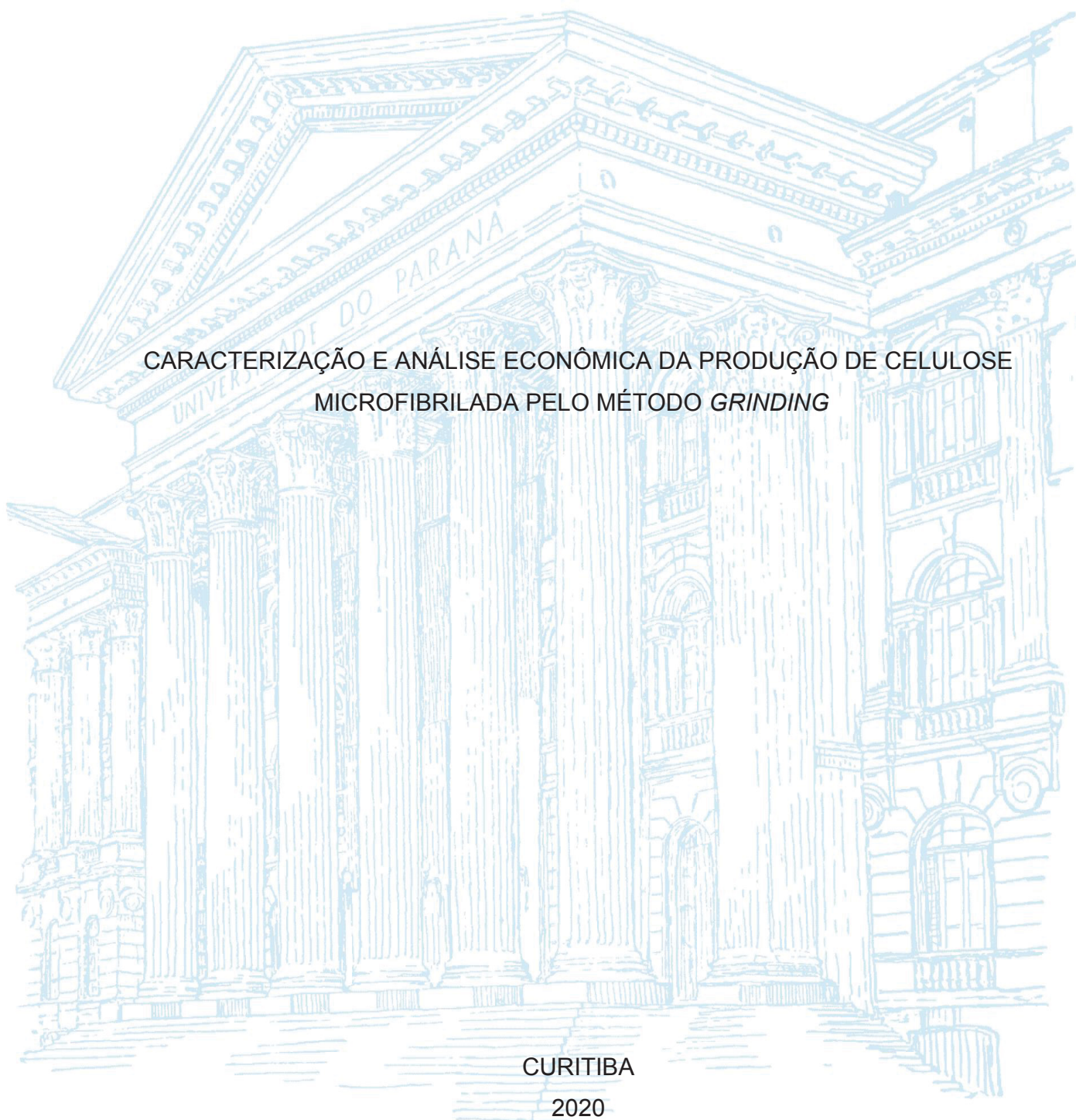
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CAROLINE JORDÃO

CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE CELULOSE
MICROFIBRILADA PELO MÉTODO *GRINDING*

CURITIBA

2020



CAROLINE JORDÃO

CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE CELULOSE
MICROFIBRILADA PELO MÉTODO *GRINDING*

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães

Coorientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori

Curitiba

2020

J82 Jordão, Caroline
Caracterização e análise econômica da produção de celulose microfibrilada pelo método grinding [recurso eletrônico] / Caroline Jordão. – Curitiba, 2020.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná.
Orientador: Prof. Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães
Coorientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori

1. Celulose microfibrilada. 2. Nanotecnologia. 3. Escalonamento. 4. Custo. 5. Análise econômica. I. Magalhães, Washington Luiz Esteves. II. Cademartori, Pedro Henrique Gonzalez de. III. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná. IV. Título.

CDD 620.118

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **CAROLINE JORDÃO** intitulada: **Caracterização e análise econômica da produção de celulose microfibrilada pelo método *grinding*.**, sob orientação do Prof. Dr. WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

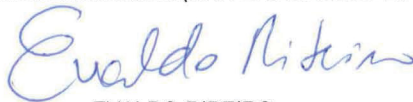
A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 02 de Março de 2020.



WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO)



IVALDO RIBEIRO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



MARCO AURÉLIO DA SILVA CARVALHO FILHO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE POSITIVO)

AGRADECIMENTOS

A todos meus familiares, especialmente meus pais, por todo carinho, apoio e incentivo ao longo desta jornada.

Ao meu orientador Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães por todo conhecimento transmitido, por sua orientação e incentivo, e principalmente pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao meu coorientador prof. Pedro Henrique Gonzales de Cademartori por todo auxílio e incentivo, fundamentais para o trabalho.

Aos professores do PIPE que tive o prazer de conhecer ao longo deste trabalho, agradeço por todo aprendizado e dedicação.

Aos meus colegas do grupo de pesquisa do Laboratório da Madeira – Francine, Mailson, Mirela, Aline, Francielen e Gabriel – por todo apoio e amizade.

Aos colaboradores da Embrapa Florestas, em especial a todos do núcleo de Tecnologia de Produtos Florestais, por todo suporte e incentivo.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica, laboratórios de Polpa e Papel, de Biopolímeros (BioPol) e de Óptica de Raios – X e Instrumentação da Universidade Federal do Paraná por disponibilizarem sua estrutura e equipamento, essenciais para o projeto.

À Universidade Federal do Paraná, instituição que tornou este trabalho possível.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa Florestas – pela parceria e estrutura para o desenvolvimento deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

A celulose microfibrilada vem se destacando como um dos potenciais materiais do futuro, onde materiais de alta performance e renováveis são requeridos. Sua alta disponibilidade aliada à baixa densidade, propriedades mecânicas, térmicas e ópticas superiores, fez destas nanoestruturas um material ideal para as mais diversas aplicações, desde o simples reforço de materiais já existentes, até o desenvolvimento de materiais de alta tecnologia. Apesar do grande potencial da celulose microfibrilada, sua produção e comercialização ainda não está estabelecida. Entre as principais barreiras da produção têm-se o alto consumo energético do processo e a dificuldade de caracterização da qualidade dos nanomateriais de celulose. Faltam também na literatura, estudos sobre o escalonamento do processo e análise tecno-econômicos sobre a produção da celulose microfibrilada em larga escala. Assim, este estudo teve como objetivo propor um escalonamento do processo e avaliar os custos envolvidos na produção de celulose microfibrilada em larga escala pelo método *grinding*, considerando diferentes graus de desfibrilação. Para levantamento de dados do processo, celulose microfibrilada (CMF) foi produzida em laboratório através do método *grinding*, em um total de 30 passes. Amostras foram retiradas a cada 5 passes para uma posterior caracterização dos diferentes graus de desfibrilação da celulose. Com base na produção em laboratório, foi proposto um escalonamento do processo da produção de CMF pelo método *grinding*. Foram estimados os custos de investimento da planta, assim como o custo operacional total e custo final de produção. A análise levou em consideração três diferentes graus de desfibrilação, os quais variaram em função do consumo energético. A produção de CMF pelo método *grinding* em laboratório registrou um consumo de energia de $8,53 \text{ kWh.kg}^{-1}$. O grau de desfibrilação mostrou ter grande impacto sobre as propriedades do material, onde a maior parte da mudança ocorre até uma desfibrilação de $3,11 \text{ kWh.kg}^{-1}$. Para análise econômica foram determinados cenários com consumo energético de 2,3 e $6,5 \text{ kWh.kg}^{-1}$, onde a produção variou de 46 a 150 kg.dia^{-1} . O capital fixo investimento levantado para a implementação da planta foi de US\$ 317.170,00, sendo que US\$ 140.000,00 corresponde ao valor de aquisição dos equipamentos. O custo final de produção de CMF foi estimado na faixa de US\$ 1,95/kg a US\$ 4,29/kg, onde custos de mão de obra, celulose e energia representam a maior parte dos gastos. A especificação das características almeçadas para o material é fundamental para otimizar o consumo de energia e reduzir o custo de produção.

Palavras-chave: Celulose microfibrilada. Grau de desfibrilação. Energia. Escalonamento. Custos. Análise econômica

ABSTRACT

Microfibrillated cellulose has emerged as one of the potential materials of the future, where high performance and renewable materials are required. Their high availability combined with low density, superior mechanical, thermal, and optical properties have made these nanostructures an ideal material for a wide range of applications, from simply reinforcing existing materials to developing high-tech materials. Despite the great potential of microfibrillated cellulose, its production and commercialization are not yet established. Among the main production barriers are the high energy consumption of the process and the difficulty of characterizing the quality of cellulose nanomaterials. The literature also lacks studies on process scaling-up and techno-economic analysis of large-scale microfibrillated cellulose production. Thus, this study aimed to propose a process scale-up and to evaluate the costs involved in large-scale microfibrillated cellulose production by the grinding method, considering different degrees of defibrillation. For process data collection, microfibrillated cellulose (MFC) was produced in the laboratory through the grinding method, in a total of 30 passes. Samples were taken every 5 passes for further characterization of the different degrees of cellulose defibrillation. Based on the laboratory production, a scale-up of the MFC production process by the grinding method was proposed. The capital investment of the plant was estimated, as well as total operating costs and the final cost of production. The analysis considered three different degrees of defibrillation, which varied as a function of energy consumption. The production of MFC by the laboratory grinding method recorded an energy consumption of 8.53 kWh.kg⁻¹. The degree of defibrillation has been shown to have a major impact on the properties of the material, where most of the change occurred until a defibrillation of 3.11 kWh.kg⁻¹. For economic analysis, different scenarios were determined with energy consumption of 2,3 and 6.5 kWh.kg⁻¹, where the production ranged from 46 to 150 kg.day⁻¹. The fixed capital investment raised for the implementation of the plant was US\$ 317.170,00, with US\$ 140,000,00 corresponding to the purchase price of the equipment. The final cost of MFC production was estimated in the range of US \$ 1.95/kg to US \$ 4.29/kg, where labor, pulp, and energy costs account for most of the expenditure. The specifications of the desired characteristics for the material is essential to optimize energy consumption and reduce production costs.

Keywords: Microfibrillated cellulose. Fibrillation degree. Energy. Scale-up. Costs. Economic analysis

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESTRUTURA DO COMPLEXO LIGNOCELULÓSICO DA BIOMASSA.....	15
FIGURA 2 – ESTRUTURA MOLECULAR DA CELULOSE E INTERAÇÕES INTRA- E INTERMOLECULARES DAS CADEIAS	16
FIGURA 3 – ESQUEMA DE POLIMORFISMO DA CELULOSE	17
FIGURA 4 – PRINCIPAIS MONÔMEROS DAS HEMICELULOSES.....	19
FIGURA 5 – ESTRUTURA BÁSICA DA HEMICELULOSES TIPO MXG (a) e AGX (b)..	20
FIGURA 6 – ESTRUTURA QUÍMICA DOS PRECURSORES DA LIGNINA	21
FIGURA 7 – ESTRUTURA PROPOSTA PARA LIGNINA DA MADEIRA DA ESPÉCIE Eucalyptus Grandis	22
FIGURA 8 – ESTRUTURA HIERÁRQUICA E FIBRILAR DA CELULOSE.....	23
FIGURA 9 – TIPOS DE NANOESTRUTURAS PROVENIENTES DA CELULOSE.....	24
FIGURA 10 – NOMENCLATURA PARA NANOCELULOSE EM FUNÇÃO DO TAMANHO DAS FIBRAS	26
FIGURA 11 – ESQUEMA DOS PRINCIPAIS MÉTODOS MECÂNICOS DE OBTENÇÃO DE CMF.....	27
FIGURA 12 – ARTIGOS PUBLICADOS SOBRE CELULOSE NANOESTRUTURADA NOS ÚLTIMOS 20 ANOS.....	31
FIGURA 13 – PERCENTUAL DE PUBLICAÇÕES SOBRE CELULOSE NANOESTRUTURADA EM RELAÇÃO AO NÚMERO TOTAL DE PUBLICAÇÕES NOS ÚLTIMOS 20 ANOS	32
FIGURA 14 – DEZ PAÍSES COM MAIOR NÚMERO DE PUBLICAÇÕES SOBRE CELULOSE NANOESTRUTURADA	32
FIGURA 15 – (a) MOINHO SUPERMASSCOLLOIDER MODELO MKCA6-2; (b) DISCO ROTACIONAL; (c) DISCO ESTÁTICO	37
FIGURA 16 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS FILMES DE CMF	38
FIGURA 17 – ESQUEMA DA COMPOSIÇÃO DO CUSTO TOTAL DE PRODUÇÃO ...	43
FIGURA 18 – CONSUMO DE ENERGIA NA DESFIBRILAÇÃO DA POLPA DE EUCALIPTO	45

FIGURA 19 – SUSPENSÃO DE CMF APÓS 30 PASSES PELO MOINHO	47
FIGURA 20 – FILMES DE CMF PRODUZIDOS EM FUNÇÃO DA ENERGIA.....	47
FIGURA 21 – EFEITOS DA DESFIBRILAÇÃO POR GRINDING NAS FIBRAS DE CELULOSE	48
FIGURA 22 – IMAGENS DE MET DA CMF EM FUNÇÃO DA ENERGIA. (A) 0,83 kWh.kg ⁻¹ , (B) 1,90 kWh.kg ⁻¹ , (C) 3,11 kWh.kg ⁻¹ , (D) 4,58 kWh.kg ⁻¹ , (E) 6,41 kWh.kg ⁻¹ E (F) 8,53 kWh.kg ⁻¹	49
FIGURA 23 – IMAGENS DE MEV DA CMF EM FUNÇÃO DA ENERGIA. (a) 0,83 kWh.kg ⁻¹ , (b) 1,90 kWh.kg ⁻¹ , (c) 3,11 kWh.kg ⁻¹ , (d) 4,58 kWh.kg ⁻¹ , (e) 6,41 kWh.kg ⁻¹ e (f) 8,53 kWh.kg ⁻¹	51
FIGURA 24 – ESPECTRO DE TRANSMISTÂNCIA DOS FILMES DE CMF EM FUNÇÃO DA ENERGIA	53
FIGURA 25 – TRANSLUCIDEZ DOS FILMES DE CMF EM FUNÇÃO DA ENERGIA...	54
FIGURA 26 – PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES DE CMF EM FUNÇÃO DA ENERGIA	57
FIGURA 27 – CURVAS TG DAS AMOSTRAS DE CMF EM FUNÇÃO DA ENERGIA ..	59
FIGURA 28 – CURVAS DTG DAS AMOSTRAS DE CMF EM FUNÇÃO DA ENERGIA	60
FIGURA 29 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA CMF	63
FIGURA 30 – ÍNDICE DE CRISTALINIDADE DA CMF EM FUNÇÃO DA ENERGIA....	63
FIGURA 31 – FLUXOGRAMA PROPOSTO PARA A PRODUÇÃO DE CMF EM LARGA ESCALA	65
FIGURA 32 – MOINHO MKZB15-50J DA MASUKO SANGYO.....	66
FIGURA 33 – PREÇO MÉDIO DA CELULOSE DE FIBRA CURTA VENDIDA EM SÃO PAULO	71
FIGURA 34 – CUSTO DE PRODUÇÃO DA CMF EM FUNÇÃO DO PREÇO DA CELULOSE	74

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PRINCIPAIS PRODUTORES DE CELULOSE MICROFIBRILADA NO MUNDO.....	29
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO DA POLPA DE EUCALIPTO BRANQUEADA.....	36
TABELA 3 – CUSTOS ASSOCIADOS AO CAPITAL FIXO DE INVESTIMENTO.....	42
TABELA 4 – TEMPERATURAS DOS PRINCIPAIS EVENTOS TÉRMICOS E MASSA RESIDUAL.....	61
TABELA 5 – PARÂMETROS DE PRODUÇÃO PARA OS DIFERENTES CENÁRIOS DE PRODUÇÃO.....	68
TABELA 6 – BALANÇO DE MASSA PARA A PRODUÇÃO DE CMF.....	68
TABELA 7 – CUSTO E DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS DA PLANTA.....	69
TABELA 8 – ESTIMATIVA DO CAPITAL FIXO DE INVESTIMENTO DA PLANTA.....	70
TABELA 9 – VALORES DE REFERÊNCIA PARA OS CUSTOS OPERACIONAIS.....	72
TABELA 10 – CUSTO OPERACIONAL ANUAL E CUSTO FINAL DE PRODUÇÃO DA CMF.....	72
TABELA 11 – CUSTO OPERACIONAL ANUAL E CUSTO FINAL DE PRODUÇÃO DA CMF – CENÁRIO C/ ALUGUEL.....	73

SUMÁRIO

1	I N T R O D U Ç Ã O	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	CELULOSE VEGETAL	14
2.1.1	Celulose	14
2.1.2	Hemicelulose	18
2.1.3	Lignina	21
2.2	CELULOSE MICROFIBRILADA	23
2.3	OBTENÇÃO DA CELULOSE MICROFIBRILADA	26
2.4	PRODUÇÃO MUNDIAL DE CELULOSE MICROFIBRILADA	29
3	CENÁRIO CIENTÍFICO	31
4	OBJETIVOS	35
4.1	OBJETIVO GERAL	35
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
5	METODOLOGIA	36
5.1	PRODUÇÃO EM LABORATÓRIO E LEVANTAMENTO DE DADOS	36
5.2	DEFIBRILAÇÃO MECÂNICA DA CELULOSE	36
5.3	PRODUÇÃO DE FILMES DE CMF	37
5.	CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE MICROFIBRILADA	38
5.4.1	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	38
5.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	39
5.4.3	Translucidez	39
5.4.4	Propriedades mecânicas	39
5.4.5	Análise térmica	40
5.4.6	Índice de cristalinidade	40
5.5	ANÁLISE TECNO-ECONÔMICA PRODUÇÃO DE CMF EM LARGA ESCALA	41
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
6.1	CONSUMO DE ENERGIA DURANTE A DEFIBRILAÇÃO	45
6.2	CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE MICROFIBRILADA	46
6.2.1	Microscopia eletrônica de transmissão	48

6.2.2	Microscopia eletrônica de varredura	51
6.2.3	Translucidez	53
6.2.4	Ensaio mecânico	56
6.2.5	Estabilidade térmica	59
6.2.6	Índice de cristalinidade	62
6.3	ANÁLISE ECONÔMICA DO CUSTO DE PRODUÇÃO DE CMF	65
6.3.1	Análise técnica e <i>scale-up</i> do processo grinding	65
6.3.2	Parâmetros de produção da planta	67
6.3.3	Capital fixo de investimento	69
6.3.4	Custo operacional e custo de produção final	71
6.3.5	Influência do preço da celulose sobre o custo de produção da CMF	74
6.3.6	Perspectiva sobre o escalonamento e custos associados	75
7	CONCLUSÕES	77
	REFERÊNCIAS	79

1 INTRODUÇÃO

Com potencial para revolucionar a ciência dos materiais, a nanocelulose vem se despontando em um cenário onde uma nova era de materiais emerge. Dentro de um contexto eco-industrial, uma nova geração de materiais é requisitada, onde sustentabilidade e alta performance devem ser aliadas. A celulose – biopolímero mais abundante na terra – sendo um produto renovável, biodegradável e de fácil obtenção faz de suas nanoestruturas um dos materiais mais promissores para o futuro.

A alta disponibilidade na natureza associada a um processo de extração bem conhecido fez da indústria de celulose umas das indústrias mais bem consolidadas no mundo, com uma história de atuação de mais de 150 anos em diversas áreas como polpa e papel, alimentícia, farmacêutica e têxtil. No Brasil, o setor de papel e celulose se estabeleceu como um dos principais *commodities* da indústria brasileira, representando cerca de 6% do Produto Interno Bruto nacional. Em nível mundial, o Brasil destaca-se como um dos mais importantes produtores, ocupando o segundo lugar no *ranking* dos países produtores de celulose total, e primeiro lugar na produção mundial de celulose de eucalipto (DCI, 2018; Ibá, 2017).

O principal diferencial de materiais nanoestruturados é a potencialização de suas propriedades físicas e/ou químicas devido às elevadas áreas superficiais, o que possibilita um melhor desempenho de materiais já existentes ou até mesmo a síntese de novos materiais. Com sua alta área superficial, a nanocelulose apresenta propriedades térmicas e mecânicas superiores, e isto combinado à sua leveza, alta disponibilidade e sustentabilidade fez dela muito visada principalmente para o desenvolvimento de materiais de alta performance e valor agregado.

Apesar do crescente exponencial em nanocelulose, o material continua em fase inicial de desenvolvimento, não havendo ainda uma produção industrial bem desenvolvida. Em 2016, a empresa norueguesa Borregaard inaugurou a primeira e única planta de produção de celulose microfibrilada em escala comercial do mundo, com uma capacidade de produção anual de 1000 t (Exilva, 2016). Há também algumas instituições pelo mundo – principalmente Japão, Estados Unidos, Canadá e Finlândia – produzindo celulose nanoestruturada em maior escala, mas nenhuma com uma produção

significativa comercialmente, sendo maior parte delas apenas em planta-piloto e para fins de pesquisa. Entre as principais áreas de aplicação visadas por estes fabricantes no momento tem-se papel e embalagens, resinas, revestimentos, alimentício e cosméticos.

São dois os principais obstáculos no estabelecimento de um processo industrial em larga escala da celulose nano- e microfibrilada: a alta energia envolvida no processo de fibrilação e a dificuldade na caracterização da qualidade do produto. Além disso, há uma carência na literatura de estudos sobre o escalonamento e viabilidade econômica para o processo produtivo de celulose microfibrilada em escala comercial. Em meio aos milhares de estudos feitos nas últimas décadas, é possível encontrar apenas um estudo econômico para a celulose nano- e microfibrilada, onde os autores realizam um detalhado estudo financeiro e análise de risco para uma planta em escala industrial, chegando a um valor aproximado de US\$ 1/kg (de Assis *et al.*, 2018). Além deste, é possível encontrar na literatura algumas estimativas de custo, porém, simplificadas, levando em consideração apenas matéria-prima e energia.

Dada esta lacuna entre pesquisa e comercialização, este trabalho realiza uma análise tecno-econômica da produção de celulose microfibrilada em larga escala, considerando os diferentes graus de fibrilação da celulose. O estudo fornece uma visão geral sobre os custos associados à produção das microfibrilas de celulose, tanto capital fixo de investimento quanto custos operacionais para uma planta de produção em larga escala. O grau de desfibrilação da polpa é dado em função da energia envolvida na produção, com o objetivo de identificar as principais características do material. O método *grinding* foi escolhido, visto que a literatura indica ser este o de menor demanda energética; além disso, é facilmente escalonável. Por depender do equipamento da marca Masuko Sangyo, o método apresenta uma limitação na produção, dada a capacidade do moinho. Olhando, porém, fabricantes que desejam agregar valor a seus produtos através da incorporação de celulose microfibrilada, o método se mostra tecnicamente viável.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CELULOSE VEGETAL

2.1.1 Celulose

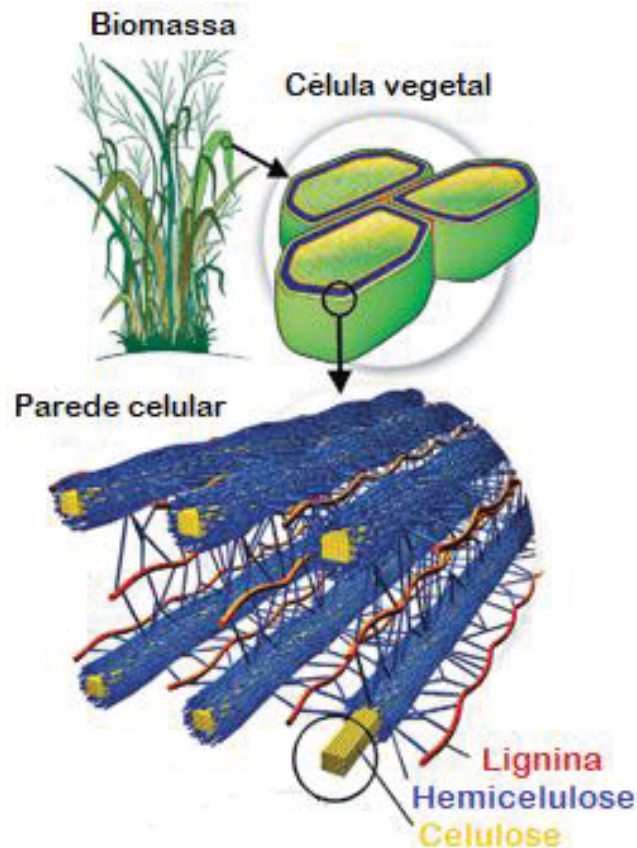
Celulose é o composto orgânico mais abundante na terra, representando cerca de $1,5 \times 10^{12}$ toneladas da biomassa produzida anualmente, e desempenha um papel fundamental no ciclo de carbono da biosfera. A celulose é o principal constituinte da parede celular das plantas, mas pode também ser obtida em menor quantidade de outras fontes como bactérias, algas, fungos, fitoplanctons e animais (Klemm *et al.*, 2005; Stokke, Wu e Han, 2013).

As principais fontes comerciais de obtenção de celulose são a madeira e o algodão. Em 2017, para o setor de polpa e papel, a produção de polpa de madeira girou na faixa de 150 milhões de toneladas, enquanto a produção de polpa de fibras alternativas como palha, bagaço e bambu, foi de 540 mil toneladas (FAO, 2018). No Brasil, quase a totalidade da celulose extraída da madeira – 98% – é proveniente das árvores de eucalipto e pinus. O restante é obtido de outras fibras como bambu, cana-de-açúcar, dendê e babaçu (Souza, Onoyama e Santos, 2015).

Na madeira e em outras plantas fibrosas, a fibra de celulose se organiza em uma complexa estrutura hierárquica, expandindo da escala nanométrica para macroscópica, o que resulta em características excepcionais para o material como resistência, flexibilidade e funcionalidade (Dufresne, 2013). A celulose é estruturada em feixes de microfibrilas incorporadas em uma matriz de lignina e hemicelulose, sendo estes os três principais componentes da rígida e compacta parede celular das plantas. As holoceluloses – soma das celulosas e hemicelulosas – e lignina se mantêm unidas entre si por ligações de hidrogênio, enquanto entre a lignina e hemicelulose as interações ocorrem também através de ligações químicas. De uma maneira geral, os materiais lenhosos apresentam sua composição em torno de 40 a 45% de celulose, enquanto os não lenhosos contêm de 30 a 45%, há ainda alguns materiais diferenciados, o algodão, por exemplo, consiste em 100% celulose (Chen, 2014; Stokke, Wu e Han, 2013). A

FIGURA 1 mostra a disposição dos componentes lignocelulósicos na parede celular vegetal.

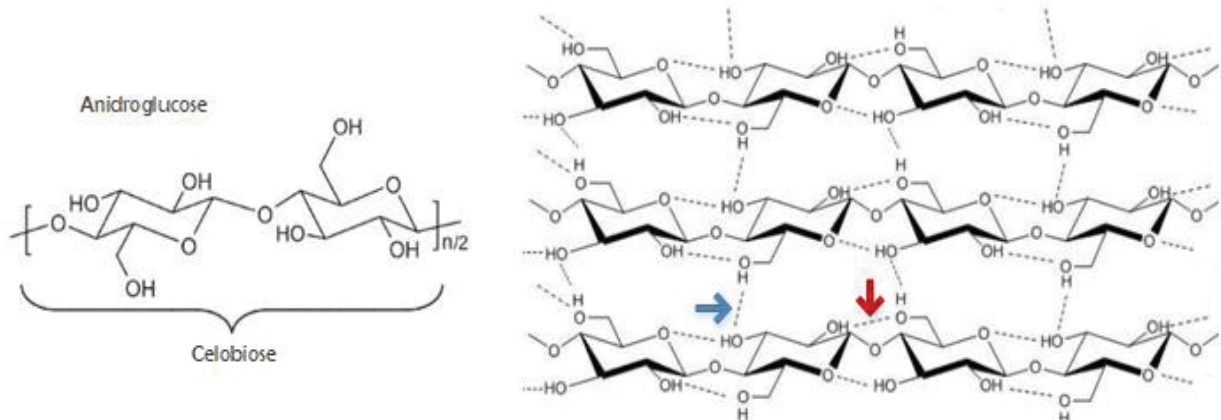
FIGURA 1 – ESTRUTURA DO COMPLEXO LIGNOCELULÓSICO DA BIOMASSA



FONTE: Adaptado de Ritter (2008)

Em um nível molecular, a celulose consiste em um polímero de cadeia linear formado por unidades de D-anidroglicopiranosose unidos por ligações do tipo β -1,4-glicosídicas, formando o dímero celobiose, como mostra a FIGURA 2. A celobiose consiste na unidade de repetição da molécula de celulose, no entanto, o tamanho da molécula é dado pela unidade de anidroglicose, a qual é contabilizada na estimativa do grau de polimerização da cadeia (Kontturi, Tammelin e Österberg, 2006). O grau de polimerização das cadeias de celulose varia em função da fonte, localização (primeira ou segunda parede celular) e método de extração, sendo em torno de 10,000 unidades de glucopiranosose na celulose extraída da madeira e 15,000 unidades na celulose do algodão (Bajpai, 2016).

FIGURA 2 – ESTRUTURA MOLECULAR DA CELULOSE E INTERAÇÕES INTRA- E INTERMOLECULARES DAS CADEIAS



FONTE: Adaptado de Kontturi, Tammelin e Österberg (2006) e University of Cambridge (2018)

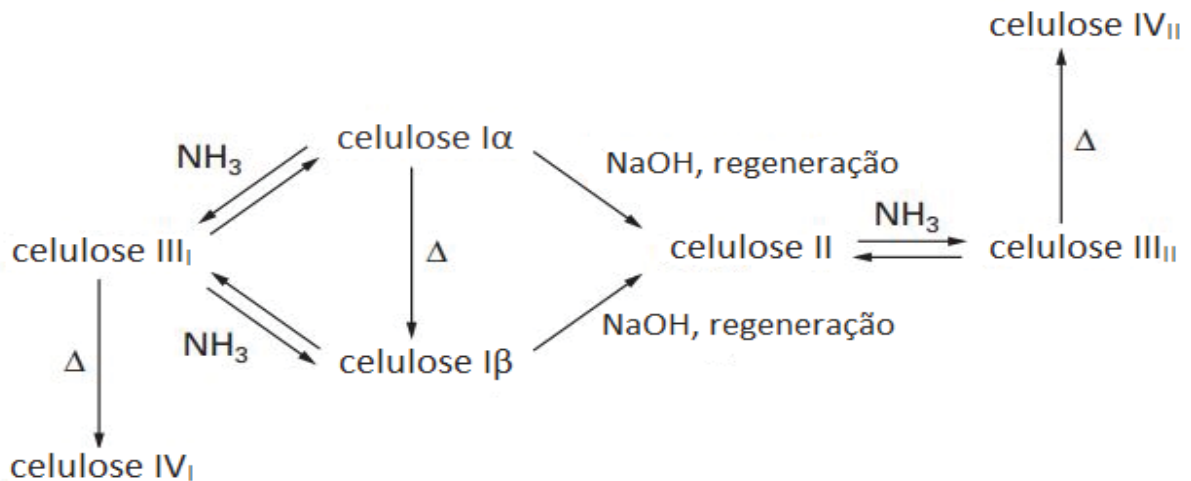
Nesta configuração 4C_1 da cadeia, a molécula de celulose apresenta uma conformação do tipo dupla hélice, fazendo com que as unidades de glucose apresentem um ângulo de 180° entre si. Esta configuração – termodinamicamente favorável – é a responsável pela linearidade da cadeia, a qual é estabilizada pelas ligações de hidrogênio intramoleculares (Pérez e Samain, 2010; Wertz, Bédoué e Mercier, 2010). Além destas interações intramoleculares, há também as interações intermoleculares entre as cadeias adjacentes (FIGURA 2), esta rede de ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares garante às fibras de celulose estabilidade e rigidez (Ven e Godbout, 2013).

Esta rede de interações intra- e intermoleculares das moléculas juntamente com sua composição química e conformação gera um estado de agregação da celulose, e cria assim um segundo nível estrutural: o supramolecular. Neste nível observa-se uma tendência de ordenamento das moléculas, a qual não é homogênea por sua vez, tendo assim regiões de alta orientação (cristalina) e baixa orientação (amorfos) alternadas (Klemm *et al.*, 1998). O grau de cristalinidade da celulose de polpa de madeira gira em torno de 43 a 56%, de 65 a 79% para celulose bacteriana, enquanto celulose proveniente de algas tem índices maiores que 80% (Klemm *et al.*, 2005).

Os cristais de celulose podem se apresentar em sete polimorfos – $I\alpha$, $I\beta$, II, III_i, III_{ii}, IV_i e IV_{ii} –, sendo todos eles obtidos através de tratamentos da celulose I. O polimorfismo consiste em modificações da estrutura cristalina do composto, ou seja, apesar de apresentar a mesma composição química, os polimorfos se diferem no arranjo das células unitárias. Estas variações resultam em cristais de diferentes dimensões de célula

unitária e, possivelmente, polaridade da cadeia, o que pode conferir à molécula diferentes propriedades. O polimorfismo está associado a compostos que apresentam grupos potenciais à formação de ligações de hidrogênio. A celulose, contendo seis hidroxilas e três átomos de oxigênio, favorece um grande número de ligações de hidrogênio que podem ocorrer de diversas formas, e conseqüentemente, gerando diferentes polimorfos (Bernstein, 2002; Dufresne, 2012). A FIGURA 3 mostra as possibilidades de conversão dos cristais de celulose em diferentes estruturas.

FIGURA 3 – ESQUEMA DE POLIMORFISMO DA CELULOSE



FONTE: Adaptado de Dufresne (2012)

Em sua forma natural, a celulose apresenta uma estrutura cristalina do tipo I, sendo também chamada de celulose nativa. Este é o polimorfo mais abundante na natureza, podendo se organizar em duas fases cristalinas: I α e I β . Na celulose obtida de organismo primitivos, como bactérias e algas, predomina a fase I α , enquanto nas plantas os cristais de celulose se encontram majoritariamente na fase I β . A segunda forma mais comum é a celulose II, a qual é obtida via regeneração ou mercerização da celulose nativa e representa o alomorfo mais estável da celulose (Dufresne, 2012; O'Sullivan, 1997).

A celulose pode ainda ser analisada do ponto de vista morfológico, um terceiro nível estrutural onde os cristais de celulose mostram uma organização fibrilar e hierárquica responsável pela arquitetura da parede celular de células vegetais. Dada as

forças de van de Waals e ligações de hidrogênio intermoleculares que ocorrem entre as cadeias de celulose, durante a biossíntese as cadeias adjacentes tendem a agregar-se de forma paralela a formar as chamadas microfibrilas, a menor unidade morfológica da fibra de celulose, sendo por vezes também chamadas de fibras elementares ou nanofibras (Klemm *et al.*, 2005; Moon *et al.*, 2011).

Em geral, assume-se que a microfibrila é composta por 36 cadeias de celulose e com uma seção transversal de aproximadamente 3 nm, apresentando ao longo de seu comprimento regiões amorfas e cristalinas. O diâmetro destas microfibrilas, porém, pode variar de 2 a 20 nm dependendo da origem da celulose e sua localização dentro da parede celular (Habibi, Lucia e Rojas, 2010; Saxena e Brown, 2005). Estas microfibrilas, por sua vez, agrupam entre si formando as macrofibrilas, que por fim organizam-se nas fibras de celulose. Esta estrutura hierárquica e fibrilar da celulose confere o suporte estrutural da parede das células vegetais, assim como sua notória resistência mecânica e rigidez (French *et al.*, 2018; Samir, Alloin e Dufresne, 2005).

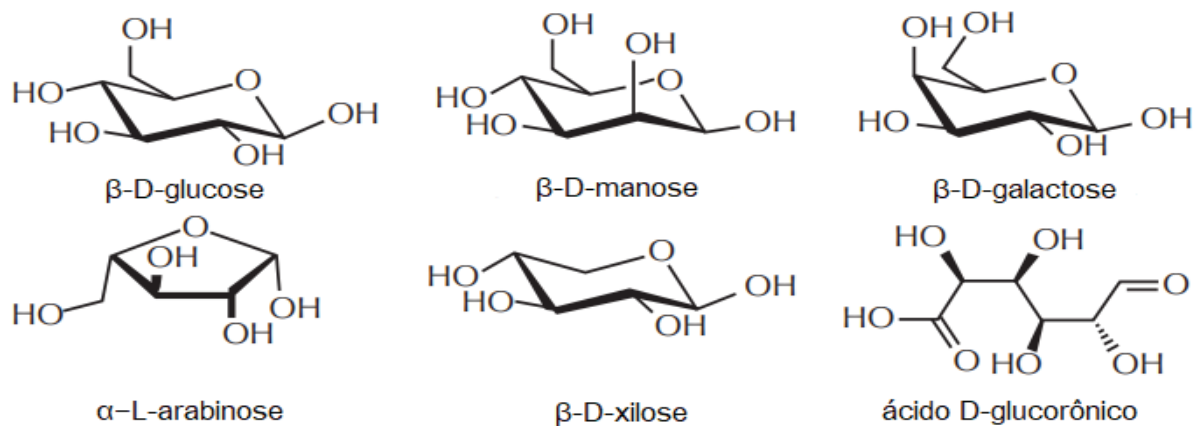
2.1.2 Hemicelulose

Hemiceluloses, também chamadas de polioses, constituem uma classe de polissacarídeos heterogêneos presentes na parede celular de plantas, sendo um dos componentes fundamentais destas. Por definição, considera-se hemicelulose os polissacarídeos extraídos das plantas através de soluções alcalinas aquosas. Nos primórdios de sua descoberta, acreditava-se ser um composto precursor da celulose, por isso sua nomenclatura de “meia-celulose”. Hoje, no entanto, já está consolidado tratar-se um composto individual e essencial composição e estrutura da parede das células vegetais (Holtzapfle, 2003).

As hemiceluloses são caracterizadas por serem macromoléculas irregulares, podendo ser constituídas de diversos monômeros. São polímeros de estrutura amorfa e de baixo peso molecular, onde o grau de polimerização não passa de 200 (Ren e Sun, 2010). Sua estrutura normalmente consiste em um polímero de cadeia longa e altamente ramificado, onde as ramificações são geralmente constituídas de unidades diferentes daquela da cadeia principal (Whistler, 1993).

As hemiceluloses podem arranjar-se em diversas estruturas, apresentando diferenças significativas em função da espécie vegetal, idade e camada. Entre os monossacarídeos que normalmente compõe suas estruturas tem-se as pentoses (xilose e arabinose), hexoses (glucose, manose e galactose) e ácido glucurônico e seus derivados (ácido 4-O-metilglucurônico e ácido galacturônico). A FIGURA 4 mostra a estrutura dos principais monômeros encontrados nas hemiceluloses. Por vezes, as hemiceluloses podem apresentar certo grau de acetilação, onde os grupos acetil podem representar até 12% da estrutura. Em menores quantidades, desoxiaçúcares do tipo fucose e ramanose também podem ser encontrados (Chen, 2014; Holtzaple, 2003; Whistler, 1993).

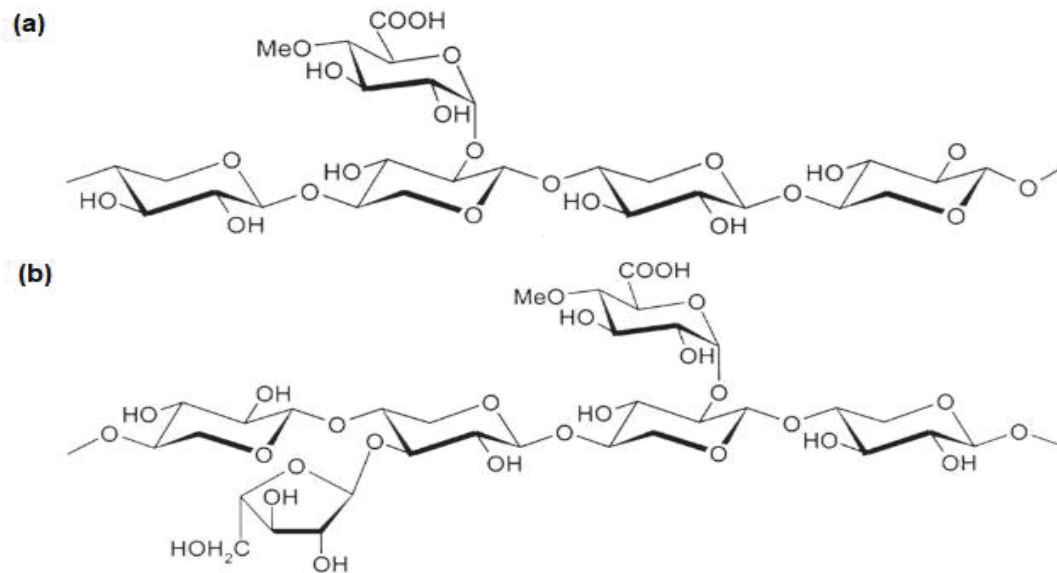
FIGURA 4 – PRINCIPAIS MONÔMEROS DAS HEMICELULOSES



FONTE: Adaptado de Ren e Sun (2010)

Do ponto de vista estrutural as hemiceluloses podem ser classificadas em quatro classes – xilanas, mananas, xiloglucanos e glucanos de cadeia mista – os quais são caracterizados pelos açúcares de suas cadeias principais (Ebringerová e Thomas, 2005). As xilanas são a classe de polissacarídeos mais frequente na biomassa, sua estrutura consiste em uma cadeia principal de β -(1 \rightarrow 4)-D-xilopiranosose e cadeias laterais que podem conter unidades de arabinose, galactose, xilose, glucose e ácido glucurônicos (Heinze, Seoud e Koschella, 2018; Ren e Sun, 2010). A FIGURA 5 mostra duas estruturas comuns das hemiceluloses do tipo xilanas: 4-O-metilglucorono-xilana (MGX) e arabinoglucoxilana (AGX).

FIGURA 5 – ESTRUTURA BÁSICA DA HEMICELULOSES TIPO MXG (a) e AGX (b)



FONTE: Matyjaszewski e Moller (2012)

A composição e estrutura das hemiceluloses variam de acordo com a biomassa. No caso da madeira, as árvores folhosas (ex. eucalipto) apresentam uma predominância de xilanas parcialmente acetiladas, apresentando também glucomananas em menores quantidades. Já em árvores coníferas (ex. pinus) há uma maior ocorrência de galactoglucomanas parcialmente acetiladas, seguidas de arabinoglucoxilanas e arabinogalactanas em menores proporções (Sjöström, 1993).

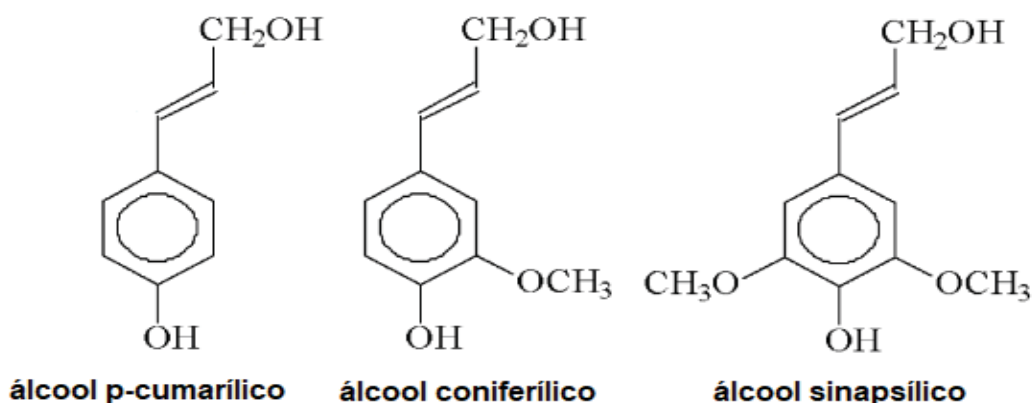
As hemiceluloses estão intimamente associadas à celulose na parede celular. Elas dispõem-se entre as micro e microfibrilas de celulose, unindo-se às superfícies destas através de ligações de hidrogênio, contribuindo para manter as fibras de celulose coesas e aumentando a rigidez da parede celular (Scheller e Ulvskov, 2010; Wang *et al.*, 2016). Nesta configuração, elas também auxiliam na secagem das fibras de celulose ao inibir a coalescência entre as fibras. A secagem da polpa de celulose leva à deterioração de suas propriedades, dada ligações de hidrogênio irreversíveis formadas entre as fibras adjacente quando em contato, efeito chamado de hornificação. A presença das hemiceluloses na superfície das fibras, no entanto, impedem a agregação destas durante a secagem (Oksanen, Buchert e Viikari, 1997).

A estrutura amorfa das hemicelulose confere a ela um elevado grau de reatividade, dada a maior acessibilidade de sua cadeia polimérica (Landim *et al.*, 2013). Esta mesma característica resulta em um maior comportamento higroscópico, sendo as hemiceluloses as principais responsáveis pela absorção de água em materiais lignocelulósicos (Das *et al.*, 2000). Esta estrutura amorfa, no entanto, resulta em um material mais suscetível à degradação térmica, sendo um dos componentes de menor estabilidade térmica da parede celular (Holtzapfle, 2003).

2.1.3 Lignina

Lignina é um heteropolímero aromático encontrado na parede celular de espécies vegetais, sendo o segundo composto orgânico mais abundante na terra (Tribot *et al.*, 2019). Sua estrutura consiste em uma macromolécula tridimensional construída a partir de unidades de fenilpropanóides. De natureza amorfa e complexa, a lignina tem origem na polimerização desidrogenativa de três precursores primários, álcool p-cumarílico, álcool coniferílico, e álcool sinapsílico, das quais resultam as unidades p-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S), respectivamente (Boerjan, Ralph e Baucher, 2003; McDonald e Donaldson, 2001). As ligações mais predominantes entre suas unidades são as do tipo éter β -O-4 e α -O-4 e ligações do tipo carbono-carbono (C-C) como β - β e β -5 (Ralph *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2017). A FIGURA 6 mostra os álcoois hidroxicinâmicos precursores da molécula de lignina.

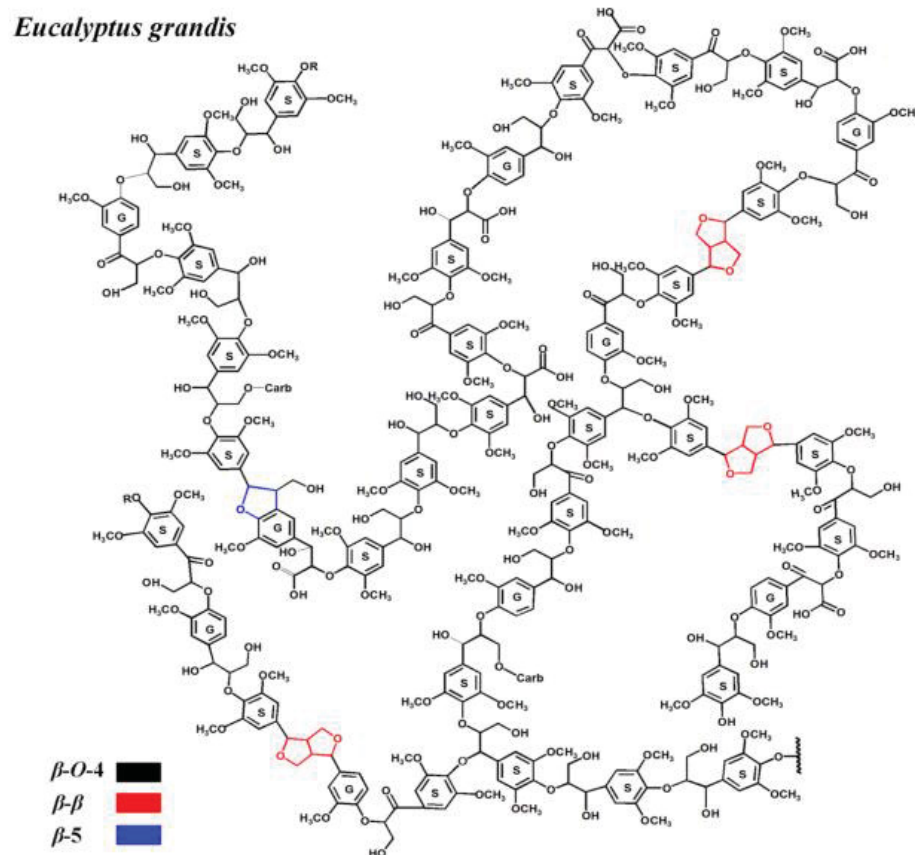
FIGURA 6 – ESTRUTURA QUÍMICA DOS PRECURSORES DA LIGNINA



FONTE: Adaptado de (McDonald e Donaldson, 2001)

Assim como as hemiceluloses, lignina engloba uma ampla classe de polímeros com significativas variações estruturais. A composição e estrutura destes polímeros fenólicos pode variar em função dos mais diversos fatores como tipo de espécie vegetal, idade, camada da parede celular, condições ambientais e métodos de extração (Novaes *et al.*, 2010; Ralph *et al.*, 2004). Essa grande variabilidade e complexidade de estruturas, dificulta a elucidação destas macromoléculas. De maneira geral, sua estrutura é baseada na frequência das unidades de fenilpropanoides G/S/H e as principais ligações existentes no polímero (Vanholme *et al.*, 2010). A FIGURA 7 mostra uma estrutura química sugerida para a lignina encontrada nas árvores de *Eucalyptus grandis*.

FIGURA 7 – ESTRUTURA PROPOSTA PARA LIGNINA DA MADEIRA DA ESPÉCIE *Eucalyptus Grandis*



FONTE: Wang et al. (2017)

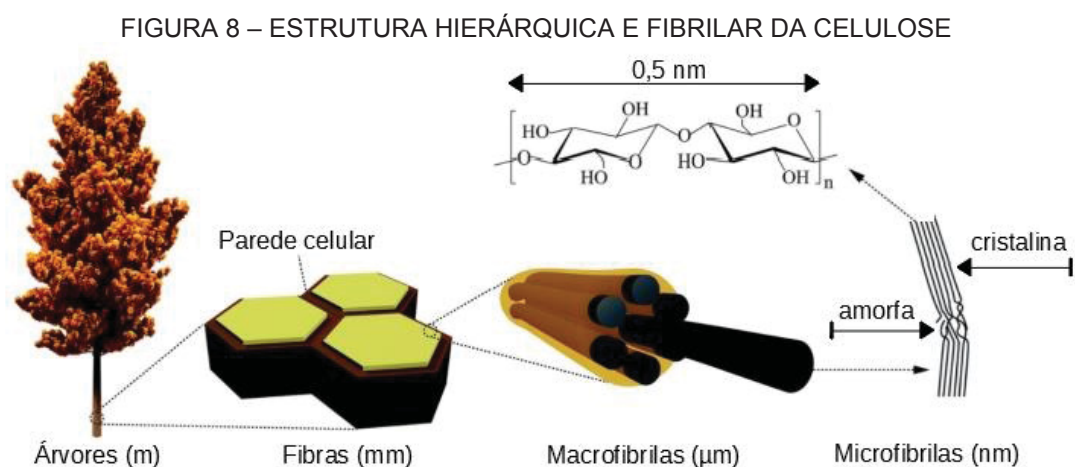
Enquanto a lignina de coníferas pouco variam em função da espécie, a lignina de folhosas pode variar significativamente dentre suas espécies (Santos *et al.*, 2012). As árvores coníferas contêm de 23-35% de lignina em sua composição, sendo formada

principalmente por unidades de guaicil e *p*-hidroxifenil em pequenas quantidades. Já a madeira de árvores folhosas contém de 16-25% de lignina, a qual é marcada por uma mistura de unidades guaiacil e siringil. O grupo *p*-hidroxifenil é predominante na lignina presente em gramíneas (Boerjan, Ralph e Baucher, 2003; Brebu e Vasile, 2010).

A lignina se une aos polissacarídeos da parede celular vegetal de forma a criar um complexo lignina-carboidrato (CLC). A lignina é ligada principalmente às hemiceluloses através de ligações covalentes, sendo este carboidrato visto como uma ligante entre a celulose e lignina (Ren e Sun, 2010; Wang *et al.*, 2017). Ao manter a celulose compacta, este complexo formado contribui para a resistência mecânica da parede celular. Com sua natureza hidrofóbica, a lignina atua como impermeabilizante para as microfibrilas de celulose, assim, há um aumento das interações intramoleculares as fibrilas, resultando em um material de maior rigidez (Tribot *et al.*, 2019). Além disto, ao atuar com uma barreira física e química, a lignina confere proteção à célula contra a degradação microbiológica (Novaes *et al.*, 2010).

2.2 CELULOSE MICROFIBRILADA

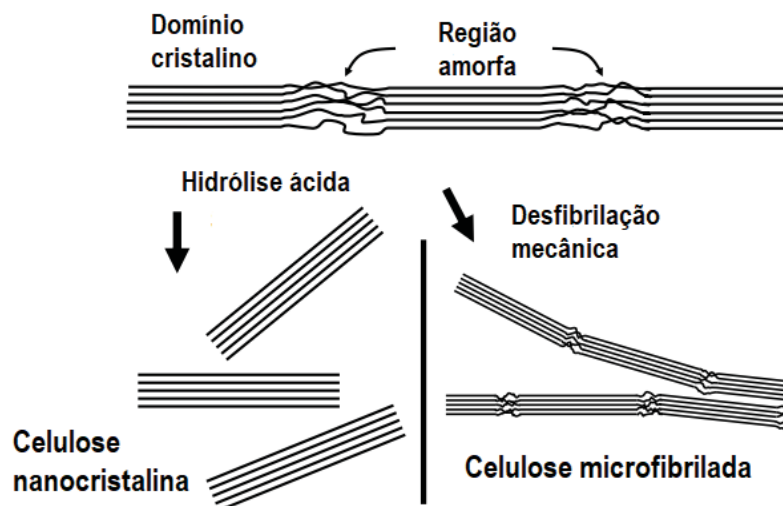
Os materiais lignocelulósicos possuem uma estrutura fibrilar e hierárquica, onde a celulose se organiza desde uma dimensão nanométrica até uma ordem macroscópica (FIGURA 8). Desta estrutura nativa das fibras de celulose é possível extrair diversas formas de nanomateriais, que variam em função de sua morfologia e método de extração.



FONTE: Adaptado de Benítez e Walther (2017)

As nanoestruturas de celulose provenientes de materiais lignocelulosicos são geralmente classificadas em dois tipos principais, a celulose nanocristalina e celulose micro- ou nanofibrilada (FIGURA 9), as quais se diferenciam pelo formato e forma de obtenção. Na primeira, nanocristais de celulose são isolados por hidrólise ácida, a qual ataca e degrada as regiões amorfas, restando assim um material altamente cristalino. A celulose micro- ou nanofibrilada é obtida através de tratamentos mecânicos, onde tensões de cisalhamento levam à desintegração mecânica das fibras de celulose, mantendo ainda as regiões amorfas e cristalinas (Lavoine *et al.*, 2012; Nechyporchuk, Belgacem e Bras, 2016).

FIGURA 9 – TIPOS DE NANOESTRUTURAS PROVENIENTES DA CELULOSE



FONTE: Adaptado de HUBBE *et al.* (2017)

Estes nanomateriais de celulose apresentam como principal característica a alta área superficial e maior capacidade de ligações de hidrogênio, o que leva a uma potencialização de suas propriedades, como alta resistência mecânica e alto módulo de elasticidade (Isogai e Bergström, 2018; Lavoine *et al.*, 2012). Estes nanomateriais de celulose apresentam natureza hidrofílica, a alta área superficial destes materiais, no entanto, permite a funcionalização de sua superfície, podendo torná-la hidrofóbica. Isto ocorre devido à maior reatividade destes materiais, dado o maior número de hidroxilas presentes na superfície, facilitando assim modificações químicas dessas nanoestruturas (Kargarzadeh *et al.*, 2018; Moon *et al.*, 2011).

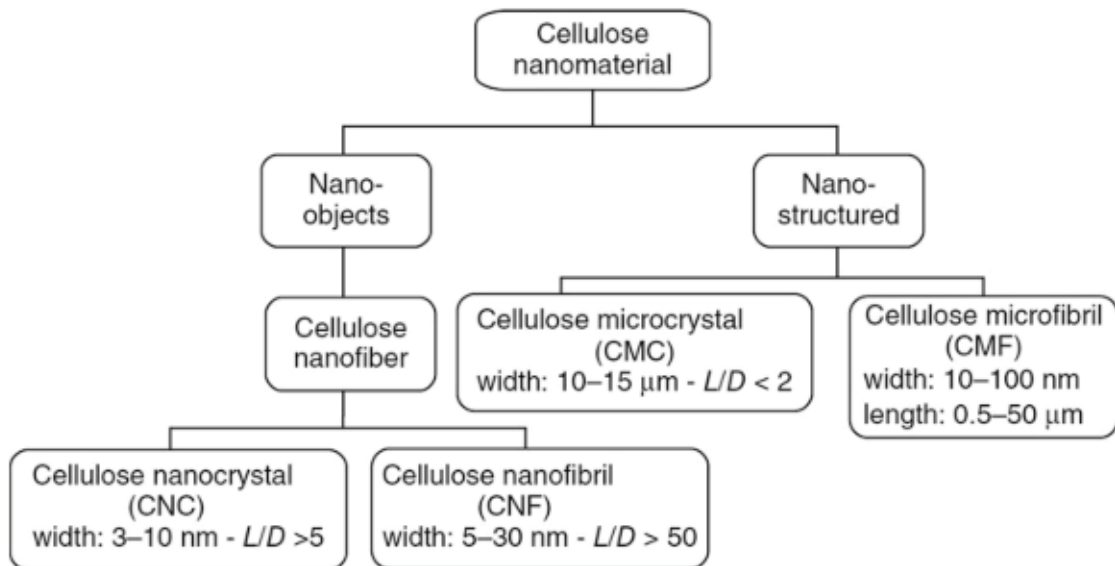
A alta cristalinidade dos nanomateriais de celulose resulta em melhores propriedades de barreira. No caso da celulose microfibrilada, a rede densa e emaranhada de microfibrilas formada pelas fortes ligações interfibrilares dificulta ainda mais a difusão do oxigênio, diminuindo assim sua permeabilidade ao ar (Nair, S. S. *et al.*, 2014; Syverud e Stenius, P., 2009). Outras características notáveis dos nanomateriais de celulose são sua estabilidade térmica, baixo coeficiente de expansão térmico e transparência (Huang *et al.*, 2015; Nogi *et al.*, 2009; Siró e Plackett, 2010).

Devido a estas características, as nanoestruturas de celulose são hoje tópico de grande interesse na pesquisa, tanto para o desenvolvimento de novos materiais, como para o aprimoramento de materiais já existentes. Na literatura, é possível encontrar aplicações nas mais diversas áreas como papel e embalagens (Azeredo, Rosa e Mattoso, 2017; Brodin, Gregersen e Syverud, 2014), revestimentos (Virtanen *et al.*, 2017), cimento (Costa Correia, Da *et al.*, 2018), isolantes térmicos (Jiménez-Saelices *et al.*, 2018), matrizes poliméricas (Kargarzadeh, Mariano, *et al.*, 2017), fibras têxteis (Alam e Christopher, 2017), sensores (Han *et al.*, 2017), membranas de afinidade (Karim *et al.*, 2016), dispositivos eletrônicos (Agate *et al.*, 2018), liberação de fármacos (Xie e Li, 2017), regeneração óssea (Safwat *et al.*, 2018) e diversas outras aplicações.

O termo nanocelulose engloba todo nanomaterial de celulose que contém pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, ou seja, de 1 – 100 nm. A variedade das nanoestruturas de celulose em forma e dimensões, levou a geração das mais diversas terminologias. Para celulose nanocristalina, é comum encontrar na literatura termos como “*cellulose nanocrystalline*”, “*cellulose nanocrystals*”, “*cellulose microcrystals*”, “*cellulose whiskers*”, “*nanowhiskers*”, “*nanorods*” ou “*rod-like cellulose crystal*”. Para a celulose microfibrilada ou nanofibrilada, é comum sua associação a termos como “*nanofibrillated cellulose*”, “*cellulose nanofibrils*”, “*nanofibrillar cellulose*”, “*microfibrillated cellulose*”, “*cellulose microfibrils*”, “*microfibrils aggregates*”, “*nanofibers*” e “*nanofibrils*” (Kargarzadeh *et al.*, 2017; Siró e Plackett, 2010).

Visando padronizar a terminologia para estes nanomateriais de celulose, a Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI) propôs uma nomenclatura em função do tamanho das fibras, a TAPPI W13021, a qual é mostrada pela FIGURA 10 (Mariano, Kissi e Dufresne, 2014).

FIGURA 10 – NOMENCLATURA PARA NANOCELULOSE EM FUNÇÃO DO TAMANHO DAS FIBRAS



FONTE: Kargarzadeh *et al.* (2018)

Chinga-Carrasco (2011) aborda que o grande número de termos relacionados as nanomateriais de celulose está associado à percepção com que interpretamos estas estruturas. O autor ainda levanta o questionamento se a celulose microfibrilada seria de fato uma nanoestrutura. O autor conclui que o material nomeado celulose microfibrilada não significa ser sinônimo de nanofibrilas ou microfibrilas, e sim que é composto em maior parte por estas estruturas. A mesma lógica pode ser aplicada a nomenclatura proposta pela TAPPI, onde os termos propostos não devem entendidos de forma absoluta, e sim que ele deve representar a maior parte do material.

2.3 OBTENÇÃO DA CELULOSE MICROFIBRILADA

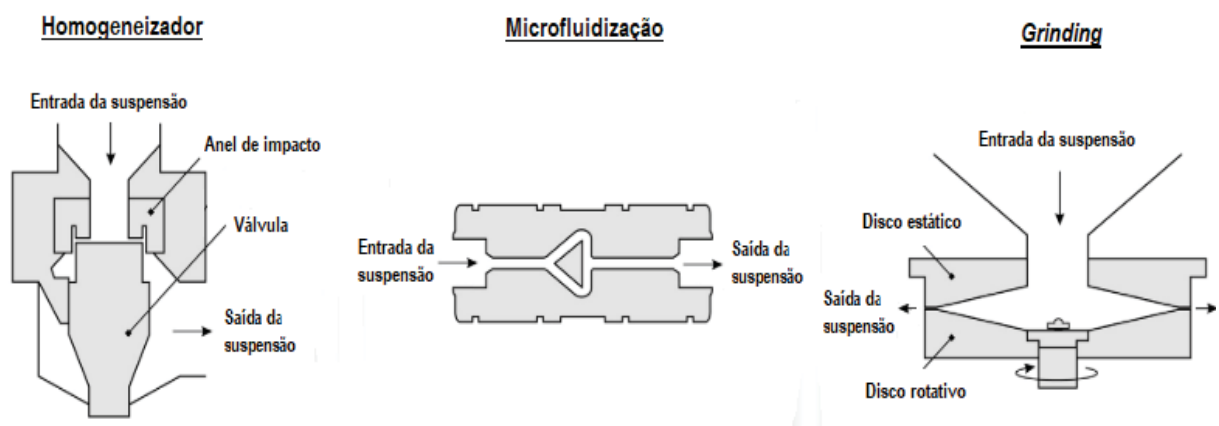
A celulose microfibrilada é geralmente obtida através de tratamento mecânicos, os quais submetem a polpa a tensões de cisalhamento, levando a degradação da parede celular da celulose, expondo assim as microfibrilas presentes dentro da estrutura hierárquica da fibra. A degradação da parede celular da fibra leva à formação de uma rede emaranhada de microfibrilas, o qual é chamada de celulose micro- ou nanofibrilada. As dimensões e morfologia da celulose desfibrilada dependem das condições de

operação do tratamento, onde tratamentos mais severos podem levar a uma celulose com maior grau de fibrilação (Chinga-Carrasco, 2011; Kargarzadeh *et al.*, 2018).

Os primeiros estudos de obtenção de celulose microfibrilada são relatados por Herrick *et al.* (1983) e Turbak, Snyder e Sandberg (1983), quando os autores submetem suspensões de polpa de celulose de baixa concentração a processos de homogeneização sob alta pressão. O produto obtido no processo consistia em um gel viscoso e pseudoplástico, dado o grande aumento da área superficial específica e consequente aumento das ligações de hidrogênio, o qual foi nomeado de celulose microfibrilada pelos autores (Lavoine *et al.*, 2012; Missoum, Belgacem e Bras, 2013). Desde então, diversos métodos de desfibrilação mecânica da celulose foram propostos; os métodos de homogeneização e *grinding*, no entanto, continuam sendo os principais meios de obtenção, dada sua maior eficiência e escalabilidade (Nechporchuk, Belgacem e Bras, 2016).

O processo de homogeneização consiste em um dos principais meios de obtenção de celulose microfibrilada (FIGURA 11). Nele, após ser submetido a um processo de refinação, a suspensão aquosa da polpa é alimentada em um homogeneizador de alta pressão, onde a combinação de forças de impacto e cisalhamento levam à delaminação das fibras de celulose. O mecanismo de desfibrilação ocorre devido à abertura e fechamento seguidos da válvula homogeneizadora levando a uma queda brusca de pressão (Nakagaito e Yano, 2004).

FIGURA 11 – ESQUEMA DOS PRINCIPAIS MÉTODOS MECÂNICOS DE OBTENÇÃO DE CMF



FONTE: Adaptado de Nechporchuk, Belgacem e Bras (2016)

Outro método convencional de produção de celulose microfibrilada é a microfluidização, um processo derivado da homogeneização. Neste método, a suspensão de celulose é submetida a um estreito canal (100 – 400 μm) em forma de Y ou Z sob alta pressão, como mostra a FIGURA 11. Dado a alta pressão do processo e a largura da câmara, as suspensões atingem uma alta velocidade dentro do canal de microfluidização, resultando em altas forças de impacto e cisalhamento, que por sua vez levam a desfibrilação da polpa (Nechyporchuk, Belgacem e Bras, 2016; Siqueira, Bras e Dufresne, 2010).

O método *grinding* é baseado no moinho comercial Supermasscolloider (Masuko Sangyo Co, Japão). O equipamento é composto por um disco estático e um disco rotatório, o qual pode chegar a uma rotação de 3.000 rpm (FIGURA 11). Ao passar entre esses discos em modo de rotação, a suspensão de celulose é submetida a forças de cisalhamento que levam à degradação da parede celular da fibra e expondo assim suas microfibrilas (Iwamoto, Nakagaito e Yano, 2007; Taniguchi e Okamura, 1998).

Outros métodos menos usuais citados na literatura para desfibrilação da celulose são a refinação (Karande *et al.*, 2011), *cryocrushing* (Chakraborty, Sain e Kortschot, 2005), extrusão (Baati, Magnin e Boufi, 2017), moinho de bolas (Sofla *et al.*, 2016), ultrasonicação (Chen *et al.*, 2011), explosão a vapor (Sun *et al.*, 2005) e *electrospinning* (Ohkawa *et al.*, 2009).

O principal fator de limitação para produção de celulose microfibrilada é o alto consumo de energia envolvido em processos de desfibrilação mecânica. Esses métodos consomem em média de 20 – 30 kWh.kg⁻¹ de microfibrilas, até mesmo valores de 70 kWh.kg⁻¹ são encontrados na literatura (Eriksen, Syverud e Øyvind, 2008; Siró e Plackett, 2010). Chauve e Bras (2014) afirmam que estes valores de energia chegam a ser 100 vezes o consumo de energia envolvido na produção de papel, o que torna a produção desta microfibrilas inviável.

O método *grinding*, porém, apresentou um grande avanço na questão energética. Spence *et al.* (2011) comparam a eficiência dos principais meios de desfibrilação mecânica da celulose – homogeneização, microfluidização e *grinding* – em relação às propriedades finais da celulose microfibrilada e o consumo de energia. Os autores encontraram que o método *grinding* além de resultar em microfibrilas de propriedades

similares ou superiores aos outros métodos, apresentou o menor consumo de energia (1,55 kWh.kg⁻¹), mostrando-se assim o método mais economicamente viável.

2.4 PRODUÇÃO MUNDIAL DE CELULOSE MICROFIBRILADA

Apesar do crescente interesse em celulose microfibrilada, sua produção e comercialização ainda não está estabelecida. O relatório “*Nanocellulose: Producers, Products, and Applications, A Guide for End Users*” (TAPPI, 2018) listou os principais produtores de celulose microfibrilada da atualidade, sendo encontrado menos de 10 plantas de produção conhecida no mundo, os quais são mostrados na TABELA 1.

TABELA 1 – PRINCIPAIS PRODUTORES DE CELULOSE MICROFIBRILADA NO MUNDO

Produtor	País	Capacidade (t/ano)
FiberLean Technologies	Reino Unido	8.800
Borregaard	Noruega	1.100
Norske Skog	Noruega	260
RISE (produção em contêiner)	Suécia	200
Daicel	Japão	200
CTP/FCBA	França	25
RISE	Suécia	25
Suzano	Brasil	25
UPM	Finlândia	Piloto
Empa	Suíça	Piloto
InoFib	França	Piloto
Stora Enso	Finlândia	Piloto
Tianjin Haojia Cellulose	China	Piloto
Weidmann Fiber Technology	Suíça	Piloto

FONTE: Adaptado de TAPPI (2018)

Observa-se que apenas duas empresas no mundo – FiberLean Technologies e Borregaard – possuem uma capacidade produtiva significativa, sendo que ambas

desenvolveram métodos próprios de produção. A FiberLean Technologies, no entanto, produz um compósito de celulose microfibrilada e minerais, como carbonato de cálcio, grafite, caulim ou talco. Além disso, o compósito desenvolvido pela empresa é voltado para um nicho específico, o segmento de papel e embalagem.

A empresa norueguesa Borregaard é responsável pela primeira planta comercial de produção de celulose microfibrilada, inaugurada em 2016. Através de um processo de desfibrilação mecânica próprio, a empresa produz anualmente cerca de 1.000 t (base seca) de celulose microfibrilada, a qual é comercializada em suspensões de 2% ou 10%.

O mesmo relatório indica uma tendência de internalização da produção, ou seja, a fabricação da celulose microfibrilada é voltada para o uso dos próprios produtores, não havendo assim comercialização. Esta tendência pode ser explicada pela dificuldade de transporte e armazenamento da celulose microfibrilada, visto que sua composição final geralmente consiste de 90 a 97% de água (Lindström, 2017).

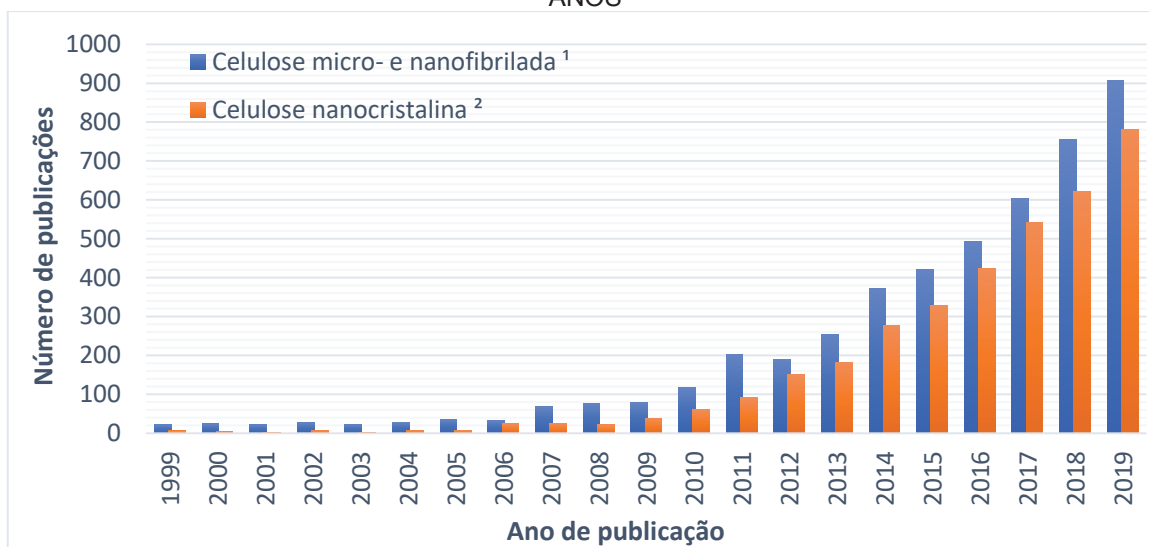
Outra barreira relatada para o estabelecimento da produção e comercialização da celulose microfibrilada é a dificuldade na caracterização da qualidade do material (Chauve e Bras, 2014). Hoje, o método usual de análise de tamanho e distribuição das partículas de nanocelulose é através de microscopia eletrônica, técnica demorada e dispendiosa. Assim, são necessários métodos simples e rápidos de caracterização das microfibrilas de celulose, de forma a viabilizar sua comercialização (Lindström, 2017)

O principal mercado da celulose microfibrilada é, hoje, a indústria de papel e embalagens (TAPPI, 2018). As projeções indicam, no entanto, que este setor representa apenas uma parcela do potencial de mercado deste material. Outras áreas em que se projeta um grande potencial de aplicações comerciais são compósitos, filtros, biomateriais, revestimentos, eletrônica e aerogéis (Chauve e Bras, 2014; Sharma *et al.*, 2019). Logo, nota-se que os nanomateriais de celulose se encontram ainda em fase inicial de aplicação, havendo ainda um grande mercado a ser atingido.

3 CENÁRIO CIENTÍFICO

As nanoestruturas de celulose tornaram-se um tópico de grande interesse da pesquisa. Em uma pesquisa realizada na base de dados Scopus para os últimos 20 anos, considerando apenas artigos, foram levantados 8.360 resultados, sendo 4.757 associados à celulose micro- e nanofibrilada e 3.603 à celulose nanocristalina. A FIGURA 12 mostra o número de publicações sobre o tema nos últimos 20 anos, onde observa-se crescimento significativo da pesquisa em nanocelulose nos últimos 10 anos.

FIGURA 12 – ARTIGOS PUBLICADOS SOBRE CELULOSE NANOESTRUTURADA NOS ÚLTIMOS 20 ANOS



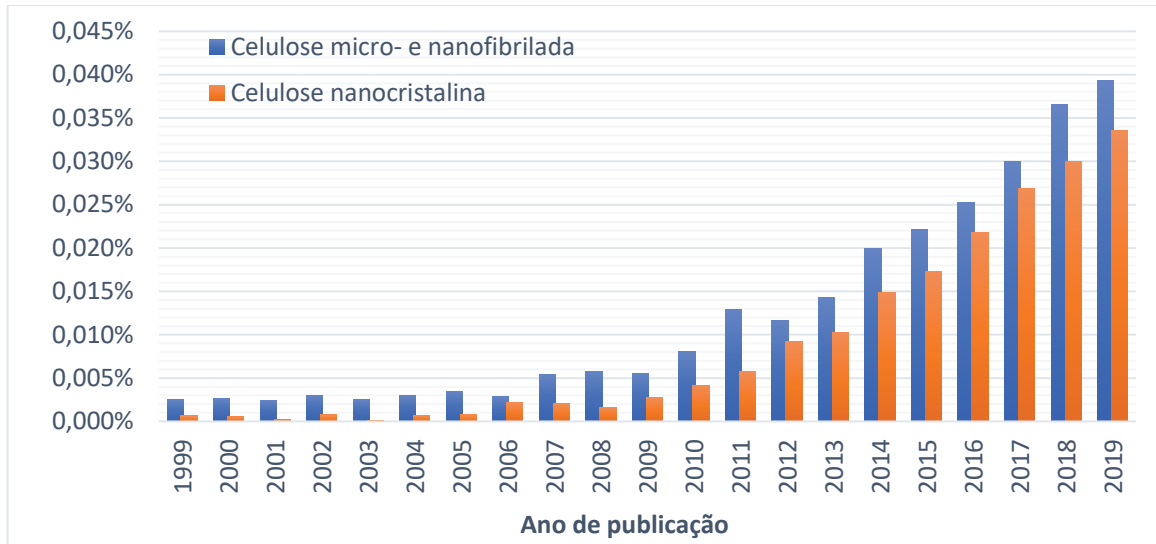
FONTE: O autor (2020)

¹ Termos pesquisados: "*nanofibrillated cellulose*", "*cellulose nanofibrils*", "*microfibrillated cellulose*", "*cellulose microfibrils*", "*cellulose nanofibers*"

² Termos pesquisados "*nanocrystalline cellulose*", "*cellulose nanocrystals*", "*cellulose nanocrystal*", "*cellulose whiskers*"

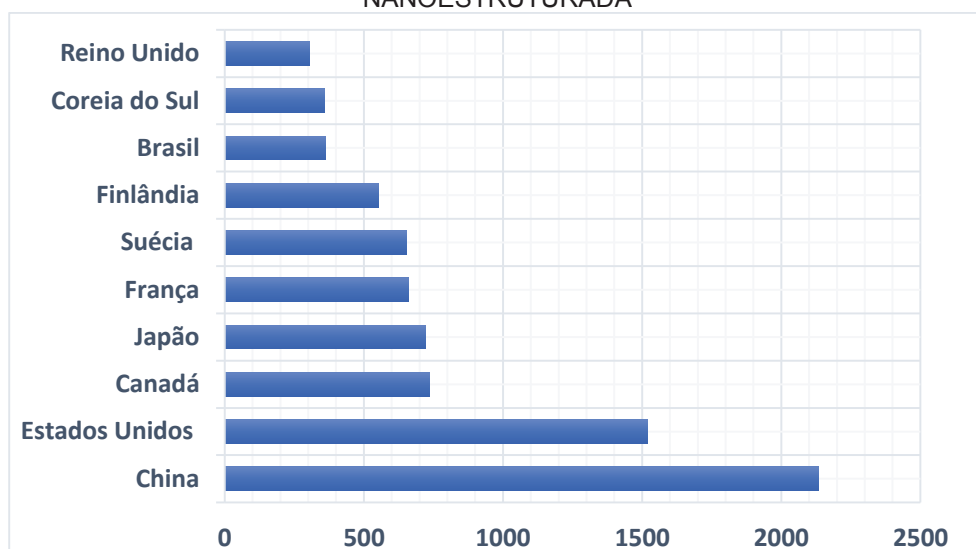
Para corroborar o crescente interesse no tema, foi determinada a relação entre o número do publicações acerca dos citados nanomateriais de celulose e o número total de publicações científicas ao longo dos últimos anos. Pela FIGURA 13 é possível notar que, independente da tendência de aumento do número de publicações científica, há um aumento da colaboração de publicações sobre nanocelulose ao número total de publicações. Logo, pode-se dizer que os nanomateriais de celulose vêm de fato levantando um maior interesse da comunidade científica.

FIGURA 13 – PERCENTUAL DE PUBLICAÇÕES SOBRE CELULOSE NANOESTRUTURADA EM RELAÇÃO AO NÚMERO TOTAL DE PUBLICAÇÕES NOS ÚLTIMOS 20 ANOS



Outro dado interessante é o papel do Brasil na pesquisa em nanomateriais de celulose. Contabilizando publicações em celulose nanofibrilada e celulose nanocristalina, o país configura entre os dez países com maior número de artigos publicados nos últimos 20 anos, ocupando a 8ª posição, como mostra a FIGURA 14. Estes dados demonstram a relevância da pesquisa em nanocelulose no contexto brasileiro.

FIGURA 14 – DEZ PAÍSES COM MAIOR NÚMERO DE PUBLICAÇÕES SOBRE CELULOSE NANOESTRUTURADA



FONTE: O autor (2020)

O maior número de pesquisas voltadas à celulose nanofibrilada pode ser explicado pela maior simplicidade do processo de obtenção. Estas nanoestruturas podem ser obtidas através de tratamentos mecânicos, em processos simples, rápidos e sem a geração de passivos ambientais, enquanto a celulose nanocristalina envolve tratamentos químicos, em processos mais longos, complexos e com geração de resíduos.

Em relação à celulose micro- e nanofibrilada, os estudos publicados normalmente giram em torno de aplicações em materiais já existentes, desenvolvimentos de novos materiais, desenvolvimento de novas rotas de obtenção, pré-tratamentos da celulose, modificação química e caracterização das nanoestruturas.

Apesar do grande interesse no assunto, pouco se discute sobre o escalonamento do processo e viabilidade técnica e econômica da produção de celulose micro- e nanofibrilada. Na literatura, é possível encontrar apenas um artigo voltado à parte econômica da produção. de Assis *et al.* (2018) no artigo “*Cellulose micro- and nanofibrils (CMNF) manufacturing - financial and risk assessment*” realizam um detalhado estudo econômico da produção de nanofibrilas de celulose em uma planta industrial com capacidade de 50 t/dia.

O estudo teve como base uma planta piloto da University of Maine (EUA), na qual a desfibrilação mecânica é realizada através de disco refinadores, obtendo um produto designado celulose micro- e nanofibrilada. Considerando diferentes cenários – diferentes matéria-prima, localização ou destinação de produto – os autores estimam um custo de produção na faixa de US\$1,493/kg a US\$1,899/kg, enquanto o preço mínimo de venda seria na faixa US\$ 1,893/kg a US\$ 2,440/kg. O estudo realiza ainda uma análise de risco para o preço de venda, dada as incertezas em torno do capital de investimento, custo da polpa e da energia elétrica.

Outras estimativas de custos são encontradas na literatura. Jonoobi, Mathew e Oksman (2012) relatam um custo de obtenção de US\$ 1,648/kg para celulose nanofibrilada a partir do método *grinding*. Já Spence *et al.* (2011) estimam um custo na faixa de US\$ 0,445/kg a US\$ 1,960/kg, a depender do método de produção e intensidade do tratamento. Ambos os estudos, no entanto, consideram apenas os custos da polpa e energia, desconsiderando outros aspectos operacionais, o que acaba dificultando o

aprofundamento da discussão sobre o aspecto técnico e econômico da produção dessas nanoestruturas.

Chauve e Bras (2014) em “*Industrial Point of View of Nanocellulose Materials and Their Possible Applications*” discorrem sobre as perspectivas de mercado para a celulose nanofibrada, assim como os desafios à frente para a sua consolidação. Sem entrar em detalhes, os autores anteveem um custo final de US\$ 7 – 12/kg, contabilizados matéria-prima e custos operacionais.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Analisar os principais custos – capital e operacional – envolvidos no escalonamento do método *grinding* para uma produção de 100 kg.dia⁻¹ de celulose microfibrilada, considerando diferentes graus de desfibrilação.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Entre os objetivos específico deste trabalho, têm-se:

- Produzir celulose microfibrilada pelo método *grinding* em laboratório, de forma a levantar os principais dados do processo;
- Caracterizar a celulose microfibrilada produzida em laboratório para os diferentes graus de desfibrilação da celulose;
- Propor um *scale up* da produção de celulose microfibrilada para uma produção diária de 100 kg (base seca) através do método *grinding*;
- Analisar os principais custos associados à produção de celulose microfibrilada na planta proposta, considerando os diferentes cenários de grau de desfibrilação.

5 METODOLOGIA

5.1 PRODUÇÃO EM LABORATÓRIO E LEVANTAMENTO DE DADOS

A primeira etapa do trabalho consistiu na produção de celulose microfibrilada (CMF) em laboratório visando dois objetivos: a coleta de amostra para uma posterior caracterização em função do grau de desfibrilação e levantamentos de dados para a análise técnica e econômica do escalonamento.

Visando a segunda etapa do trabalho, a produção da CMF em laboratório serviu de base para a identificação das operações necessárias ao processo, a fim de se analisar a viabilidade técnica do escalonamento do processo, e também para a identificação das principais entradas e saídas do processo, necessários para os balanços de massa e energia, assim como para a análise do custo de produção.

5.2 DESFIBRILAÇÃO MECÂNICA DA CELULOSE

Para este trabalho foi utilizado polpa celulósica seca de *Eucalyptus sp.* branqueada pelo processo kraft, a qual foi cedida por uma empresa brasileira do ramo de papel e celulose. A caracterização desta polpa comercial foi realizada previamente em laboratório e sua metodologia é descrita em Claro *et al.* (2019). A TABELA 2 mostra a composição encontrada na polpa.

TABELA 2 – COMPOSIÇÃO DA POLPA DE EUCALIPTO BRANQUEADA

Hemicelulose (%)	Lignina insolúvel (%)	Lignina solúvel (%)	Cinzas
16,0 ± 0,3	2,77 ± 0,4	0,17 ± 0,01	0,1 ± 0,01

FONTE: Claro *et al.* (2019)

Para a produção da celulose microfibrilada, a polpa de celulose foi dispersa e homogeneizada em água destilada através de um *mixer* formando uma suspensão homogênea com consistência de 3%. A suspensão foi então submetida ao processo de desfibrilação mecânica no moinho SuperMassColloider MKCA6-2, da marca Masuko

Sangyo (FIGURA 15) a um total de 30 passes, sob rotação de 1500 rpm. O número de passagens estipulado para o estudo visou cobrir um amplo cenário de desfibrilação. Para as análises posteriores, foram retiradas amostras de celulose desfibrilada a cada 5 passes no moinho. Durante todo o processo de desfibrilação, a energia elétrica consumida foi registrada através de um medidor de grandeza elétricas Mult-K Kron, o qual foi acoplado ao moinho.

FIGURA 15 – (a) MOINHO SUPERMASSCOLLOIDER MODELO MKCA6-2; (b) DISCO ROTACIONAL; (c) DISCO ESTÁTICO



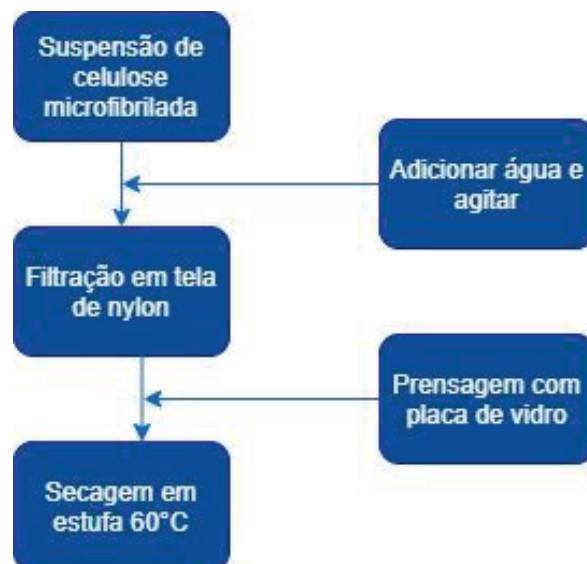
FONTE: O autor (2019).

5.3 PRODUÇÃO DE FILMES DE CMF

Os filmes de celulose microfibrilada foram desenvolvidas com base na metodologia proposta por Claro (2017), o qual de filtração seguida de secagem sob pressão. Com base na umidade de cada amostra, foram pesadas as massas necessárias de gel para a obtenção de filmes com gramatura nominal de 20 g.m⁻². Tais amostras

foram então diluídas em água deionizada até aproximadamente 3 g.L^{-1} e agitadas até a homogeneização. Em seguida, as amostras foram filtradas em membranas de nylon com abertura de $20 \mu\text{m}$, as quais tinham como suporte peneiras de mesh 60. Após 1 hora, visando retirar o excesso de água, uma segunda membrana foi colocada sobre o material, seguida de uma placa de vidro, a qual ficou em repouso por 1 hora. Por fim, a peneira foi colocada em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ para secagem por 16 horas. A FIGURA 16 mostra um esquema das etapas necessárias para a obtenção dos filmes de CMF

FIGURA 16 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS FILMES DE CMF



FONTE: Ceccon (2017)

5.4 CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE MICROFIBRILADA

5.4.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A análise da morfologia e dimensões das microfibrilas em suspensão foi realizada através de um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM 1200EX-II, localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná. Para o prepara da amostra, 0,5 g de cada suspensão de CMF foi diluída em 100 mL de água destilada, sendo em seguida uma gota de cada diluição depositada em grades de cobre com fita de carbono. Previamente as análises, as amostras foram deixadas em repouso por 24 horas

em temperatura ambiente para secagem. Foram obtidas imagens com magnificação de 2,5 kX. A análise de dimensão das fibrilas foi realizada através do *software* ImageJ.

5.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise da morfologia e distribuição das microfibrilas nos filmes de CMF foi realizada através de um Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN VEGA3 LMU, localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná. Para a análise, os filmes produzidos a partir das amostras de CMF foram fixados em suportes metálicos (*stubs*) recobertos por fita carbono dupla-face. Para aumentar a condução de elétrons das amostras, realizou-se um processo de metalização com ouro via deposição por *sputtering*. O equipamento operou com uma voltagem de 10,0 kV, sendo obtidas imagens com magnificação de 2,0 kX.

5.4.3 Translucidez

A translucidez dos filmes de CMF foi analisada através da técnica de espectroscopia na região UV-Vis no modo transmitância. Para isto foi utilizado o espectrômetro UV-1800 (Shimadzu, Japão) localizado na Embrapa Florestas. A análise foi feita através da varredura da transmitância na faixa de 380 a 780 nm.

5.4.4 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes produzidos a partir das amostras de CMF foram feitas através do equipamento DMA Q800 da TA Instruments, no modo tensão. Foram preparadas amostras em dimensões retangulares (40 mm x 7 mm). A espessura das amostras foi medida através de um micrometro disponível no Laboratório de Polpa e Papel da Universidade Federal do Paraná. As amostras foram submetidas a uma força de tração crescente com taxa de 1 Nm^{-1} até o arrebentamento do filme, em uma temperatura de 30 °C, sendo realizadas 5 repetições para cada amostra. Através da

análise foram determinados a tensão de ruptura, alongação máxima e módulo de elasticidade do material.

5.4.5 Análise térmica

A análise térmica das amostras foi realizada através de análise termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica derivada (DTG). Para tal, foi utilizado o equipamento SDT Q600 (TA Instruments) localizado na Embrapa Florestas. Com uma massa de aproximadamente 2 mg, as amostras de CMF foram colocadas em porta amostras de alumina e submetidas a um intervalo de temperatura de 25 a 600 °C, com razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. A análise foi realizada em atmosfera inerte, com um fluxo controlado de 50 mL.min⁻¹ de nitrogênio. A análise dos dados foi realizada através do software TA Universal Analysis.

5.4.6 Índice de cristalinidade

Para análise da cristalinidade das amostras foi utilizada a da técnica de Difração de Raios – X (DRX). Os difratogramas das amostras foram obtidos através de um difratômetro de raios – X XRD 7000 (Shimadzu, Japão) localizado no Laboratório de Óptica de Raios – X e Instrumentação do Departamento de Física da UFPR. O equipamento operou em 40 kV, corrente de 20 mA, velocidade de 2 °m⁻¹ e radiação Cu-K α com comprimento de onda 0,15418 nm. As análises foram realizadas em triplicata para cada amostra.

Os índices de cristalinidade das amostras foram calculados de acordo com o método sugerido por Segal *et al.* (1959), onde o índice é dado pela diferença da intensidade máxima do difratograma, representando material cristalino (22° < 2 θ < 23°), e a intensidade mínima, representando a região amorfa (18 ° < 2 θ < 19 °), como mostra a Equação 1.

$$I_c = \frac{(I_{002} - I_{am}) \times 100}{I_{002}} \quad (1)$$

Onde:

I_c = índice de cristalinidade

I_{002} = intensidade máxima da região cristalina, dado em $22^\circ < 2\theta < 23^\circ$

I_{am} = intensidade mínima na região amorfa, dado em $18^\circ < 2\theta < 19^\circ$

5.5 ANÁLISE TECNO-ECONÔMICA PRODUÇÃO DE CMF EM LARGA ESCALA

A partir da produção em laboratório, um escalonamento para a produção de CMF a partir do método *grinding* foi proposto. Assim, identificadas as principais correntes e operações do processo, um design básico para uma produção em maior escala foi realizado, mostrando os principais equipamentos do processo.

Antes de seguir às etapas seguintes, foi necessário estipular algumas premissas para a planta, como localização, mão de obra necessária, eficiência, rendimento, tempo de operação e produção. Como o método é baseado no moinho *Supermasscolloider* da fabricante Masuko Sangyo, o escalonamento proposto é baseado no maior equipamento indicado pela fabricante; logo, a produção da planta é limitada pela capacidade do moinho.

A análise levou em consideração cenários para diferentes graus de desfibrilação da CMF. Para isto, foram estipulados três cenários com diferentes consumos de energia, de forma a se ter cenários de baixa, média e alta desfibrilação, o que impacta tanto nas características do material, quanto no custo final de produção. Os cenários estipulados foram baseados no consumo de energia mensurados durante o processo de desfibrilação da celulose em laboratório.

A análise econômica da produção de CMF em larga escala foi baseada conforme metodologia mostrada por Peters e Timmerhaus (1991) e Towler e Sinnott (2008). Assim, a estimativa dos custos associados à produção de CMF foi separada em dois tipos de custo: custos operacionais e capital fixo de investimento.

O capital fixo de investimento corresponde à quantia envolvida na implantação da planta, desde o design, construção e até a instalação. Este capital fixo de investimento

pode ser dividido em outras variáveis como diretos, indiretos e contingência, os quais são mostrados na TABELA 3.

TABELA 3 – CUSTOS ASSOCIADOS AO CAPITAL FIXO DE INVESTIMENTO	
Diretos	Indiretos
• Equipamentos	• Engenharia e
• Instalação dos equipamentos	supervisão
• Instrumentação e controle	• Despesas de
• Tubulação	construção
• Elétrica	• Taxa da empreiteira
• Edificações	• Contingência
• Utilidades	
• Preparação do terreno	
• Terreno	

Fonte: O autor (2019)

Para estimativa do capital fixo de investimento foi escolhido o método fatorial – ou também método de porcentagem – que tem como parâmetro o preço dos principais equipamentos do processo, sendo o restante estimado como fatores deste. Através dele, os custos diretos e indiretos podem ser estimados como porcentagens do custo total de equipamento, obtendo assim o capital fixo de investimento. Os valores de porcentagens assumidos foram baseados em diversos fatores como tipo do processo, complexidade, localização da planta, entre outros.

A estimativa do capital fixo de investimento para a planta de produção de CMF através do método fatorial foi realizada em quatro etapas, as quais são mostradas a seguir:

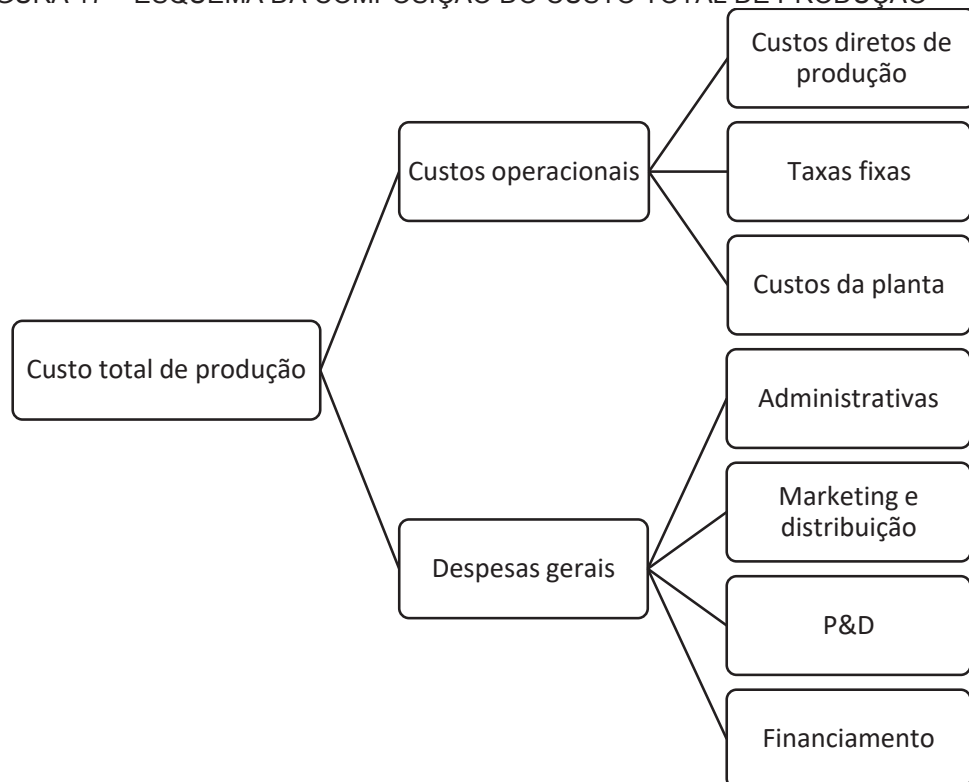
1. Balanço de massa e energia, a fim de se dimensionar os principais equipamentos do processo;
2. Levantamento dos preços dos principais equipamentos do processo;

3. Estimativa dos custos associados ao capital fixo de investimento (direto e indiretos) a partir do custo dos equipamentos;
4. Estimativa do capital fixo de investimento.

Este tipo de estimativa de custos é considerado do tipo preliminar ou de aproximação, sendo baseado em um design básico do processo, quando se tem os principais equipamentos de processo. Para este tipo de análise, espera-se uma precisão de até $\pm 30\%$ (Peters e Timmerhaus, 1991).

A segunda parte da análise econômica estimou os custos operacionais da planta, a fim de se obter o custo de produção da CMF. A FIGURA 17 mostra a composição do custo total de produção em uma planta. O custo total de um produto é obtido da soma dos custos operacionais às despesas gerais. O primeiro é referente a todos os gastos relacionados com ao processo produtivo e à planta, enquanto o segundo foca na área de administração, marketing, venda e pesquisa e desenvolvimento.

FIGURA 17 – ESQUEMA DA COMPOSIÇÃO DO CUSTO TOTAL DE PRODUÇÃO



FONTE: Adaptado de Peters e Timmerhaus (1991)

Para este estudo foram contabilizadas apenas os custos diretos de produção como matéria-prima (celulose), água, energia, mão de obra, os quais foram estabelecidos com base nos valores encontrados para o mercado brasileiro. O custo de manutenção da planta também foi contabilizado, sendo assumido uma porcentagem do capital fixo de investimento da planta. A soma destes custos operacionais dividida pela quantidade produzida na planta resultou no custo final de produção de CMF.

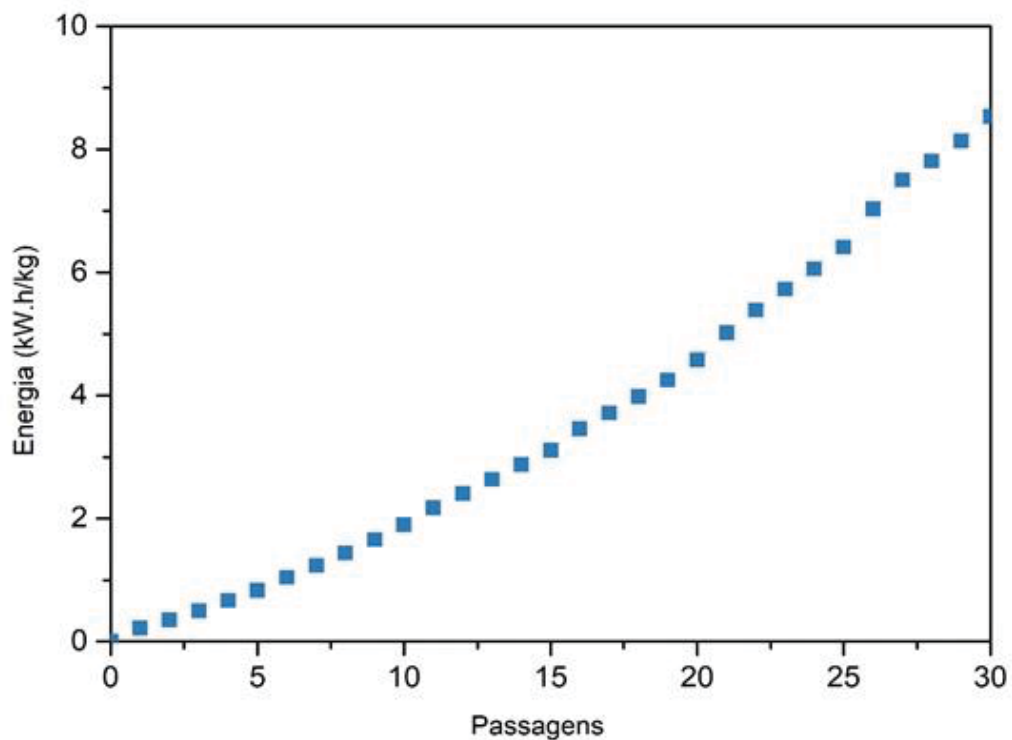
A moeda utilizada para a análise econômica foi o dólar americano, por ser a moeda de maior alcance mundial, apenas os valores finais de cada custo foram convertidos para a moeda brasileira. Para a conversão, considerou-se o período de jul/2016 a jul/2019, para o qual foi encontrado um valor médio de R\$ 3,53/US\$ (Brasil, 2019).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CONSUMO DE ENERGIA DURANTE A DESFIBRILAÇÃO

O consumo energético da desfibrilação mecânica da polpa foi registrado durante todo o processo, sendo depois normalizado para base seca de celulose processada. A FIGURA 18 mostra o consumo de energia elétrica mensurado ao longo dos 30 passes da suspensão de celulose pelo moinho.

FIGURA 18 – CONSUMO DE ENERGIA NA DESFIBRILAÇÃO DA POLPA DE EUCALIPTO



FONTE: O autor (2019)

O consumo de energia registrado ao final dos 30 passes do tratamento mecânico da suspensão de celulose foi de $8,53 \text{ kWh.kg}^{-1}$ (base seca). Na literatura, o consumo de energia reportado para a produção de CMF através do método *grinding* varia extensamente, sendo reportados valores de 1,3 a 50 kWh.kg^{-1} . Partindo de um material similar ao utilizado neste trabalho – celulose de árvores folhosas – para produção de CMF por *grinding*, Spence *et al.* (2011) reportaram um consumo energético de $1,55 \text{ kWh.kg}^{-1}$

ao final de 9 passes, enquanto Berto e Arantes (2019) relataram um consumo de 30 kWh.kg⁻¹ para um processo de 10 ciclos pelo moinho.

A produção de nanoestruturas de celulose pelo método *grinding* depende de fatores que vão desde matéria-prima a condições operacionais do moinho. He *et al.* (2018) encontraram diferenças significativas para o consumo de energia na desfibrilação de polpas de celulose de diferentes origens, com maior consumo para a polpa branqueada de folhosas e menor para polpas termoquímicas. Hu *et al.* (2015) analisaram a influência da rotação das pedras na desfibrilação mecânica e concluíram que maiores rotações levavam a maiores consumos energéticos, porém, não aprimoravam a desfibrilação do material. Kang e Paulapuro (2006) identificaram que o mecanismo de desfibrilação da celulose e o consumo de energia são influenciados pela distância entre os discos do moinho.

Os diversos parâmetros que influenciam o processo de desfibrilação e o consumo de energia podem levar a diferenças nas características finais das nanoestruturas de celulose. Uma abordagem para o controle do grau de desfibrilação da celulose por *grinding* é através do número de ciclos pelo moinho ou tempo de processamento. No entanto, como apontado por He *et al.* (2018), a expansão térmica dos discos durante a operação pode levar a alterações na distância entre estas, e modificar as condições operacionais iniciais. Assim, o controle da desfibrilação através do consumo de energia se mostra uma abordagem complementar para o entendimento do processo de desfibrilação e as características finais resultante deste.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE MICROFIBRILADA

Durante a produção de CMF em laboratório foram retiradas amostras com 5, 10, 15, 20, 25 e 30 passagens pelo moinho para a posterior caracterização em função do consumo energético. Foram realizadas análises das suspensões de CMF, assim como dos filmes produzidos a partir destas. A FIGURA 19 mostra a suspensão de CMF obtida ao final do processo, enquanto a FIGURA 20 mostra os filmes produzidos a partir destas amostras ao longo do processo.

FIGURA 19 – SUSPENSÃO DE CMF APÓS 30 PASSES PELO MOINHO



FONTE: O autor (2020)

FIGURA 20 – FILMES DE CMF PRODUZIDOS EM FUNÇÃO DA ENERGIA



FONTE: O autor (2020)

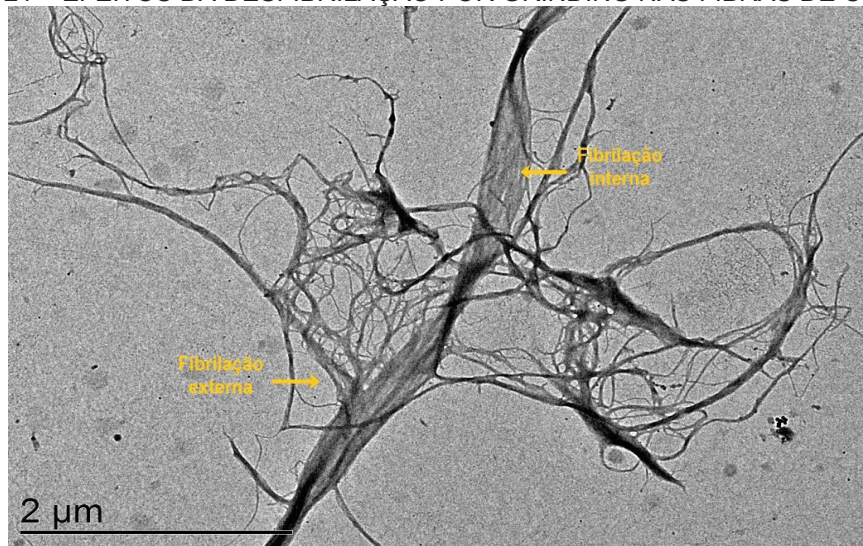
Pela FIGURA 20 é possível notar a diferença no aspecto visual dos filmes em função do grau de desfibrilação da celulose. Observa-se que à medida que a severidade do processo aumenta os filmes passam a ser mais translúcidos. Enquanto a amostra de menor grau de desfibrilação ($0,83 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$) apresenta uma aparência opaca, semelhante ao papel convencional, as amostras seguintes passam a ter um aspecto cada vez mais translúcido. Apenas por esse aspecto visual é possível inferir que a severidade da desfibrilação mecânica da polpa levou a mudanças significativas no material. Os tópicos seguintes detalham a caracterização das nanoestruturas de celulose produzidas em função do consumo de energia.

6.2.1 Microscopia eletrônica de transmissão

Através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi possível analisar os efeitos da desfibrilação mecânica sobre a morfologia e dimensões das fibrilas de celulose na suspensão. Com o auxílio do software ImageJ foi possível encontrar as medidas dos diâmetros das fibrilas. Dado o grau de entrelaçamento das fibrilas na suspensão, no entanto, não foi possível determinar o comprimento destas.

A desfibrilação mecânica das fibras de celulose por grinding consiste na aplicação de tensões de cisalhamento e impacto de forma a desintegrar a parede celular, expondo assim suas nanoestruturas. Este processo ocorre por meio de dois tipos de mecanismos, a fibrilação externa e fibrilação interna, mostradas na FIGURA 21. O mecanismo de fibrilação interna corresponde à ruptura das interações intermoleculares e consequente delaminação das fibras, resultante de forças de compressão. Já a externa consiste em uma desfibrilação superficial, mantendo as fibrilas anexadas às fibras, mecanismo decorrente das forças de abrasão (He *et al.*, 2018; Kang e Paulapuro, 2006).

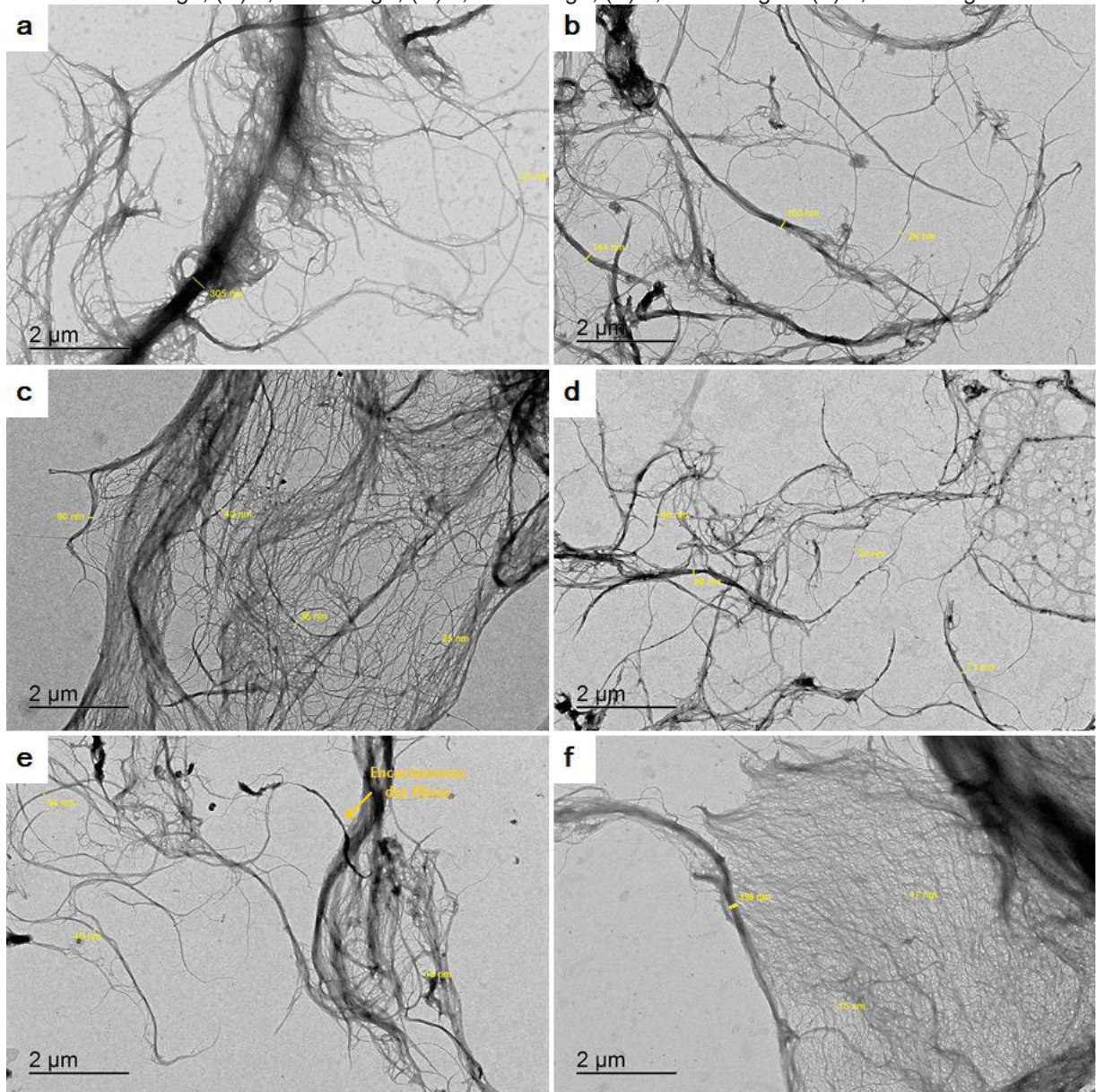
FIGURA 21 – EFEITOS DA DESFIBRILAÇÃO POR GRINDING NAS FIBRAS DE CELULOSE



FONTE: O autor (2020)

Para a análise da morfologia da celulose microfibrilada em diferentes graus de desfibrilação, a FIGURA 22 mostra as imagens de MET para as amostras produzidas em diferentes níveis de consumo energético.

FIGURA 22 – IMAGENS DE MET DA CMF EM FUNÇÃO DA ENERGIA. (A) 0,83 kWh.kg⁻¹, (B) 1,90 kWh.kg⁻¹, (C) 3,11 kWh.kg⁻¹, (D) 4,58 kWh.kg⁻¹, (E) 6,41 kWh.kg⁻¹ E (F) 8,53 kWh.kg⁻¹.



FONTE: O autor (2020)

A imagens de MET mostram que o processo de desfibrilação mecânica foi eficiente, visto que as fibras de celulose são desintegradas em uma rede emaranhada de nanofibrilas. Pela FIGURA 22 é possível observar que enquanto a primeira amostra da desfibrilação (0,83 kWh.kg⁻¹) apresenta fibras na faixa de 300 nm e uma desfibrilação superficial, a última amostra do processo (8,53 kWh.kg⁻¹) mostra uma rede altamente emaranhada e com fibras na ordem de 15 nm.

Na primeira amostra do processo ($0,83 \text{ kWh.kg}^{-1}$) é possível observar o início do processo de desfibrilação da polpa, onde as fibras são maiores (300 nm) e ocorre uma desfibrilação superficial da polpa através do mecanismo de fibrilação externa. Entretanto, mesmo neste cenário de baixo grau de desfibrilação, já é possível observar a presença de nanofibrilas com diâmetros na faixa de 40 nm. Logo, mesmo processos de baixo *input* energético podem levar ao isolamento de nanofibrilas de celulose, não obtendo, no entanto, a celulose microfibrilada em si (Nair *et al.*, 2014). A amostra seguinte ($1,90 \text{ kWh.kg}^{-1}$) mostra a conseqüente redução do diâmetro das fibras, o material, no entanto, ainda não se trata de celulose nanoestruturada, visto que há ainda uma notória presença de fibras acima de 100 nm. A terceira amostra de CMF ($3,11 \text{ kWh.kg}^{-1}$) mostra um material formado majoritariamente por nanofibrilas, com diâmetros em toda escala nanométrica. Neste momento, também é possível observar o início da formação de uma rede emaranhada de fibrilas, ainda que irregular, característica da celulose microfibrilada.

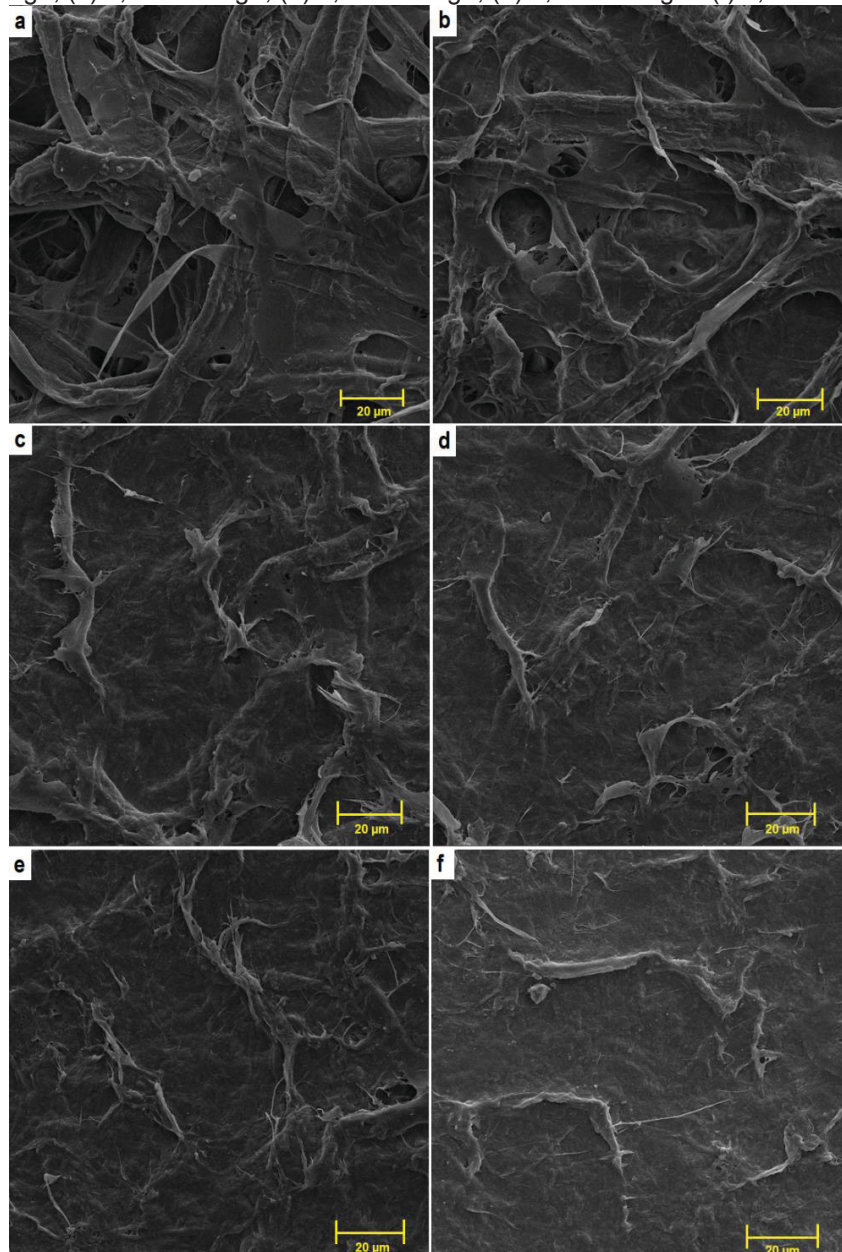
A amostra de CMF produzidas nos níveis de $4,58$ e $6,41 \text{ kWh.kg}^{-1}$ não apresentam variações morfológicas significativas, mostrando um material formado por nanofibrilas, porém, ainda não homogêneo, com nanofibrilas de diversas dimensões. A FIGURA 22e, no entanto, mostra um fenômeno indesejado da desfibrilação de encurtamento de fibras. As altas tensões que as fibras de celulose são submetidas podem levar a danos em sua estrutura, como a redução de seu comprimento, levando a fibras curtas e individuais e impactando de forma negativa nas propriedades da CMF (Coutts, 2005; He *et al.*, 2018).

Pela FIGURA 22f observa-se que a CMF de maior consumo energético ($8,53 \text{ kWh.kg}^{-1}$) apresenta maior desfibrilação, com grande parte das nanofibrilas com diâmetros inferiores a 20 nm. Neste grau de desfibrilação, tem-se uma rede de nanofibrilas interconectadas e mais regular, quando comparada a amostras anteriores. A alta densidade de hidroxilas das superfícies das fibrilas leva a fortes interações entre estas, resultando em uma rede altamente emaranhada (Nakagaito e Yano, 2005; Zimmermann, Bordeanu e Strub, 2010). Porém, observa-se que mesmo neste cenário, ainda é possível observar a presença de feixes de fibras aglomeradas. Suspensões de celulose microfibrilada são conhecidas por sua composição heterogêneas, sendo marcadas pela presença de nanofibrilas e agregados de nanofibrilas, podendo por vezes conter fragmentos de fibras e material não desfibrilado (Siró e Plackett, 2010).

6.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

A análise da morfologia das microfibrilas no filme formado foi realizada a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura. A FIGURA 23 mostra as micrografias dos filmes de CMF produzidos em diferentes graus de desfibrilação.

FIGURA 23 – IMAGENS DE MEV DA CMF EM FUNÇÃO DA ENERGIA. (a) $0,83 \text{ kWh.kg}^{-1}$, (b) $1,90 \text{ kWh.kg}^{-1}$, (c) $3,11 \text{ kWh.kg}^{-1}$, (d) $4,58 \text{ kWh.kg}^{-1}$, (e) $6,41 \text{ kWh.kg}^{-1}$ e (f) $8,53 \text{ kWh.kg}^{-1}$.



FONTE: O autor (2020)

Como mostra a FIGURA 23, o aumento do grau de desfibrilação da polpa leva a formação de filmes de CMF mais regulares e compactos. Enquanto a primeira amostra de CMF ($0,83 \text{ kWh.kg}^{-1}$) apresenta fibras de largura micrométrica e uma superfície repleta de cavidades, a amostra de CMF maior grau de desfibrilação ($8,53 \text{ kWh.kg}^{-1}$) mostra uma superfície mais homogênea e uniforme, não sendo mais visível a presença de poros. De forma similar, Chen *et al.* (2011) encontraram que tratamentos mecânicos de maior intensidade e consumo energético levavam a redes de celulose desfibriladas mais uniformes e compactas.

O aumento da severidade da desfibrilação mecânica leva a fibras de diâmetros reduzidos, resultando em fibras de elevada área superficial e com um maior número de hidroxilas expostas. Essas características aumentam a capacidade de interação entre as fibrilas, levando à formação de uma rede altamente emaranhada e densa, reduzindo assim a porosidade do material (Jonoobi, Mathew e Oksman, 2012; Velásquez-Cock *et al.*, 2016). Pela microscopia das amostras é possível notar que em cenários de maior desfibrilação o material formado se mostra tão compacto e denso, que já não é possível observar as fibras de forma individual. Diferentemente das amostras produzidas com menor consumo energético, como a FIGURA 23a, onde é possível observar as fibras de celulose de maneira isolada.

Pelas micrografias pode-se observar também que mesmo em cenários de maior intensidade da desfibrilação mecânica, o material ainda apresenta agregados de fibras maiores, como mostra a FIGURA 23f. Apesar de promover a desfibrilação das fibras de celulose, os tratamentos mecânicos convencionais não produzem fibrilas homogêneas, deixando ainda fibras residuais, resultando em filmes mais porosos, rugosos e menos compactos (Miettinen, Chinga-Carrasco e Kataja, 2014). Pré-tratamentos químicos ou enzimáticos podem facilitar os processos mecânicos e promover uma desfibrilação mais homogêneas, levando a materiais mais uniformes e densos (Chinga-Carrasco, 2011; Chinga-Carrasco e Syverud, 2012)

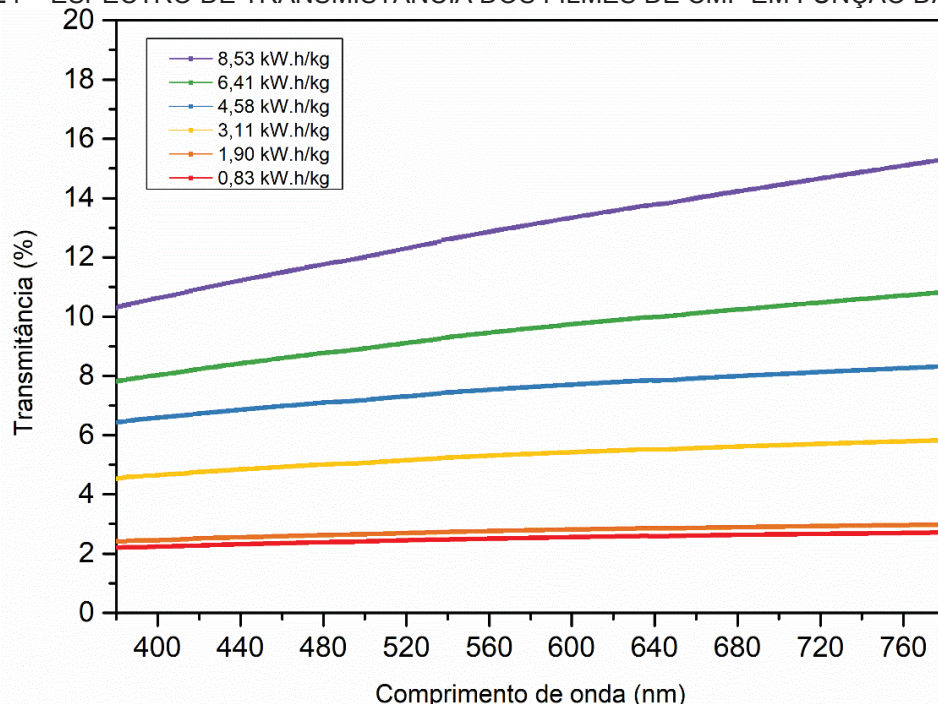
Independente do grau de desfibrilação da celulose, a forma de secagem da CMF também pode influenciar nas características finais do material como porosidade e densidade. Abe, Iwamoto e Yano (2007) mostraram que suspensões de CMF secas por

liofilização resultaram em um material altamente poroso, sendo estes poros interconectados, sugerindo assim aplicações como membranas, filtros e *tissue scaffolds*. Já na secagem de CMF em altas temperaturas, uma rede altamente compacta e densa é formada, dada as ligações de hidrogênio que são formadas entre as microfibrilas que colapsam durante a evaporação da água (Nogi *et al.*, 2009). Esta estrutura mais densa e não porosa leva a materiais mais translúcidos, o que favorece uma diferente gama de aplicações como dispositivos eletrônicos, revestimentos e curativos (Zhu *et al.*, 2014).

6.2.3 Translucidez

Como mostrou a FIGURA 20, a desfibrilação influencia as propriedades ópticas da CMF, levando à formação de filmes mais translúcidos. Por isso, a transmitância é apontada como um indicador do nível da desfibrilação da celulose (Qing *et al.*, 2012). Para se analisar e entender a translucidez dos filmes em função da severidade do processo, foi realizada uma análise de espectroscopia no UV-Vis no modo transmitância. A FIGURA 24 mostra os espectros de transmitância das diferentes amostras de CMF.

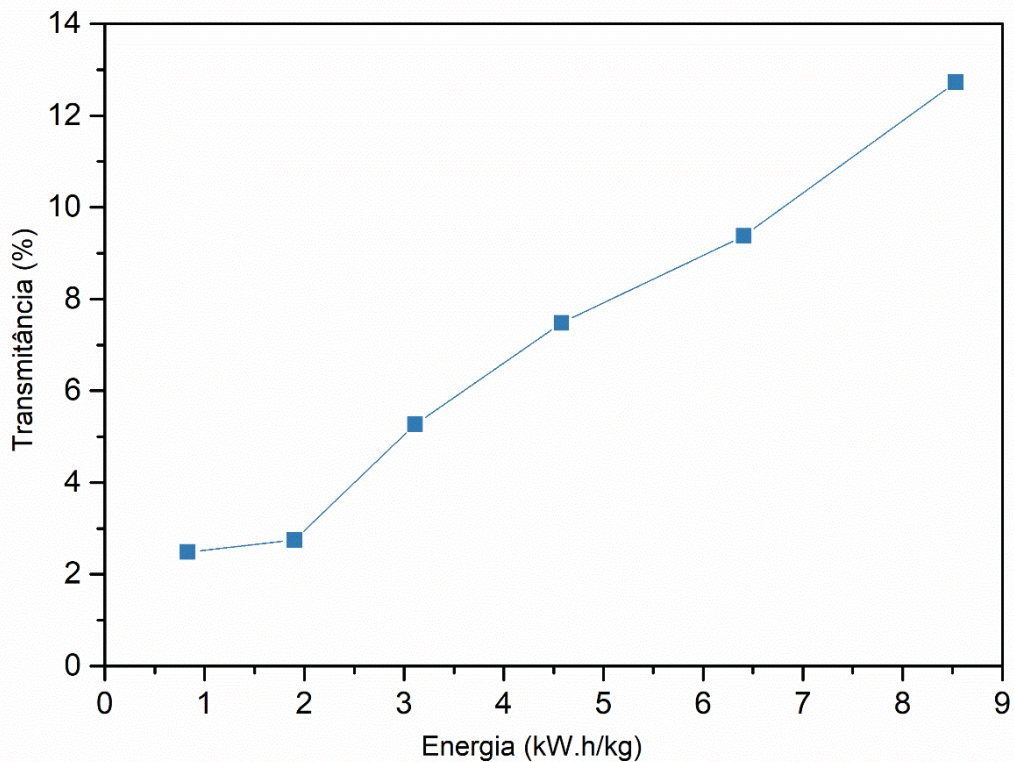
FIGURA 24 – ESPECTRO DE TRANSMITÂNCIA DOS FILMES DE CMF EM FUNÇÃO DA ENERGIA



FONTE: O autor (2019)

Para melhor análise sobre os efeitos do grau de desfibrilação da celulose sobre a transmitância dos filmes das diferentes amostras, a FIGURA 25 mostra a transmitância dos filmes em função do consumo de energia. Os dados referem-se à leitura no comprimento de onda de 550 nm.

FIGURA 25 – TRANSLUCIDEZ DOS FILMES DE CMF EM FUNÇÃO DA ENERGIA



FONTE: O autor (2019)

O aumento da severidade da desfibrilação mostra um efeito positivo sobre as propriedades ópticas da CMF, resultando em uma maior transmitância do material. Enquanto a amostra de CMF com menor grau de desfibrilação ($0,83 \text{ kWh.kg}^{-1}$) apresenta 2,49% de transmitância, o filme de CMF de maior consumo energético ($8,53 \text{ kWh.kg}^{-1}$) chega a um índice de 12,73%. Observa-se que enquanto a amostra de $1,90 \text{ kW.kg}^{-1}$ não mostra uma melhora significativa, o aumento da transmitância é nítido a partir da terceira amostra ($3,11 \text{ kWh.kg}^{-1}$), mostrando uma tendência linear até o final da desfibrilação. Resultados semelhantes são reportados na literatura, onde o aumento da severidade da

desfibrilação – seja por tempo, passes ou *input* energético – resulta em materiais mais translúcidos (Berto e Arantes, 2019; Fillat *et al.*, 2018; Ho *et al.*, 2015; Wang e Zhu, 2016).

A transmitância de um material está relacionada ao fenômeno de espalhamento da luz, que por sua vez depende do comprimento de onda da luz e tamanho das partículas. O aumento da transmitância das amostras pode ser explicado pela redução do tamanho das fibras, onde partículas de dimensões menores que o comprimento de onda da luz tendem a reduzir o efeito de espalhamento (Kumar *et al.*, 2014; Saito *et al.*, 2006). Assim, o aumento do grau de desfibrilação leva a fibrilas de diâmetros cada vez menores, diminuindo o espalhamento da luz e aumentando a translucidez do material.

Os resultados de transmitância se mostram de acordo com as análises de microscopia. Pelas análises de MET, é possível notar a redução das fibras assim como a formação da rede emaranhada de nanofibrilas em função da severidade do processo. O aumento significativo da transmitância do material é notado a partir da amostra de CMF com consumo energético de 3,11 kWh.kg⁻¹, e como mostra a imagem de MET (FIGURA 22c), momento em que se obtém um material formado majoritariamente por nanofibrilas. Enquanto as amostras de consumo energético de 0,83 e 1,90 kWh.kg⁻¹ mostram um material marcado pela presença de fibras maiores (>100 nm), a partir da amostra de 3,11 kWh.kg⁻¹ é que se observa o início da formação da rede de celulose microfibrilada. A partir de então, a transmitância passa a aumentar quase de forma linear, atingindo seu ápice ao final do processo (8,53 kWh.kg⁻¹), momento em que se tem a formação de uma rede de nanofibrilas emaranhadas mais homogênea (FIGURA 22f).

O aumento da transmitância das amostras também pode ser resultante da formação de filmes mais compactos e regulares. A porosidade afeta de forma negativa a translucidez do material, visto que a diferença entre os índices de refração da celulose e do ar contribui para o espalhamento da luz e aumenta a opacidade do material (Moon *et al.*, 2011; Zhu *et al.*, 2014). Pelas análises de MEV (FIGURA 23), é possível observar que amostras com maior consumo de energia apresentavam superfícies menos porosas e mais regulares, resultando em filmes mais translúcidos. Assim, a maior severidade de desfibrilação da polpa leva a redução do diâmetro das microfibrilas, contribuindo para a formação de uma rede mais densa e compacta, e assim, melhorando a translucidez do material (Chinga-Carrasco, 2011; Kumar *et al.*, 2014).

Apesar da melhora da translucidez da amostra, nota-se que a transmitância da amostra mais desfibrilada não passa de 15%. Estes baixos valores já eram esperados visto que a transmitância de filmes puros de CMF dificilmente passam de 40%, considerando a faixa de comprimento de onda de 400 a 1000 nm (Moon *et al.*, 2011; Nogi *et al.*, 2009). Apesar de formar filmes mais densos e compactos quando comparado às fibras de celulose, a celulose microfibrilada ainda apresenta certo grau de porosidade, normalmente na faixa de 20 a 40%, o que resulta no espalhamento da luz e confere certa opacidade ao material (Moon *et al.*, 2011). Além disto, a suspensões de CMF, mesmo em cenários de maior desfibrilação, podem conter agregados de nanofibrilas, como mostra a análise de MET (FIGURA 22f), o que também contribui para a redução da translucidez do material.

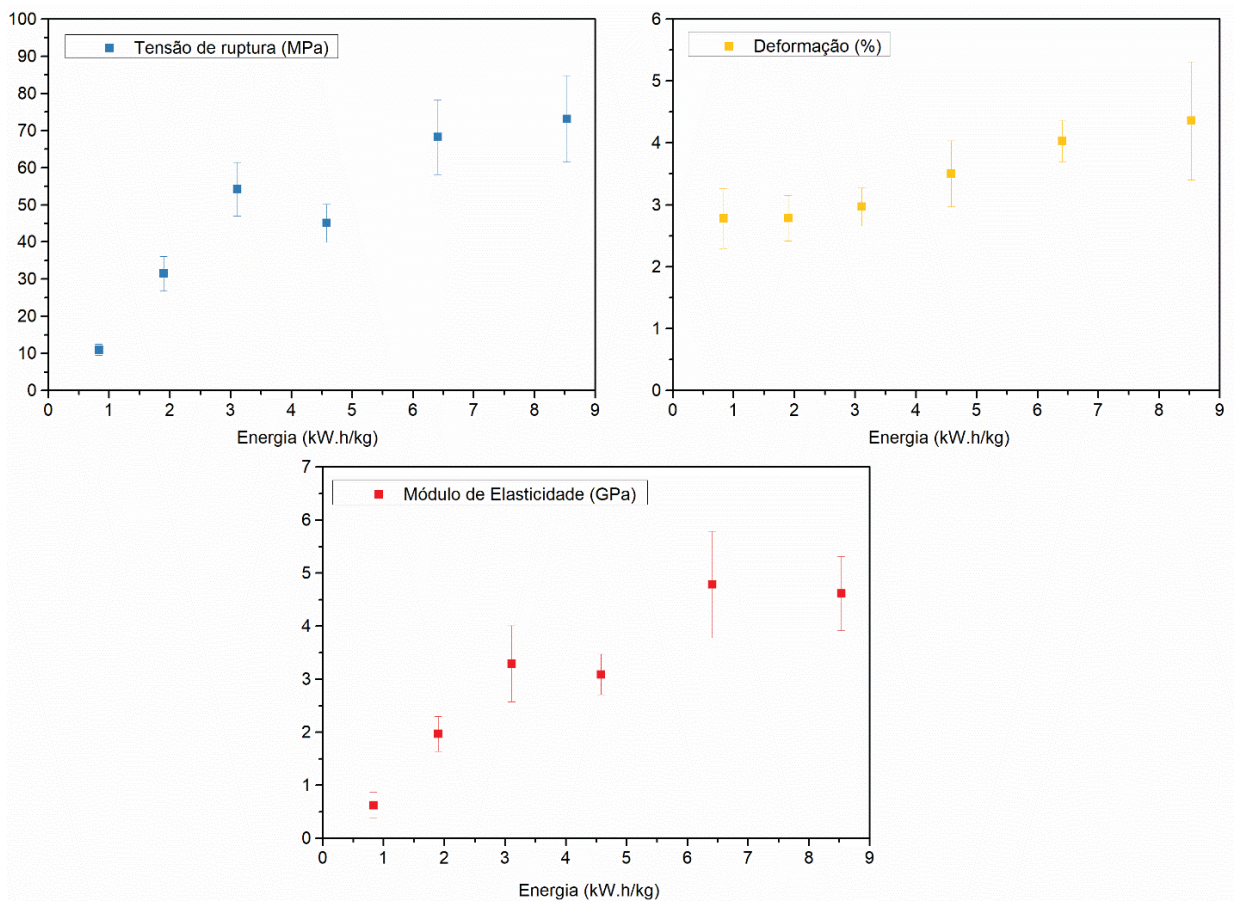
6.2.4 Ensaios mecânicos

A celulose microfibrilada é conhecida por características notáveis, entre elas, suas excelentes propriedades mecânicas, como resistência e rigidez (Hietala *et al.*, 2014; Siró e Plackett, 2010). Para se entender o efeito da severidade do tratamento mecânico da celulose sobre estas propriedades, os filmes de CMF de diferentes graus de desfibrilação foram submetidos a testes de tração. Para isso, os filmes são submetidos a uma carga na direção longitudinal, provocando uma deformação na direção da força aplicada, resultando assim na curva de tensão versus deformação do material.

Através dos ensaios de tração foram obtidos os valores de tensão de ruptura, deformação máxima e módulo de elasticidade das amostras. Os dois primeiros parâmetros referem-se à tensão e deformação registrados nos momentos da ruptura do filme, enquanto o último foi determinado através da inclinação da curva tensão versus deformação.

A FIGURA 26 mostra os resultados para os parâmetros de tensão de ruptura, deformação máxima e módulo de elasticidade das amostras de CMF em função do grau de desfibrilação da polpa.

FIGURA 26 – PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES DE CMF EM FUNÇÃO DA ENERGIA



FONTE: O autor (2020)

Os resultados indicam que a maior desfibrilação da CMF resulta em uma performance mecânica superior do material. Pela FIGURA 26, é possível observar que os parâmetros analisados apresentaram melhora em alguma extensão ao final do processo. Nota-se que os parâmetros de tensão de ruptura e módulo de elasticidade apresentaram a maior parte do aumento até o grau de desfibrilação de $3,11 \text{ kWh.kg}^{-1}$, atingindo um aumento equivalente a 70% e 64% do total, respectivamente. A deformação, porém, apresentou comportamento contrário, mostrando uma melhora relevante somente após esta etapa.

Os estudos encontrados na literatura apresentam resultado similares, onde o aumento da severidade do processo de desfibrilação leva a propriedades mecânicas superiores (Eriksen, Syverud e Øyvind, 2008; Ho *et al.*, 2015; Josset *et al.*, 2014; Stelte e Sanadi, 2009). A performance superior das nanomateriais de celulose pode ser

explicada pela maior área superficial das fibras, aumentando a capacidade de ligações entre as fibras por área e formando filmes mais densos e resistentes (Nair *et al.*, 2014; Spence *et al.*, 2011). A maior severidade da desintegração mecânica levou à individualização de microfibrilas menores, resultando em filmes mais compactos, e assim, contribuindo de forma positiva no desempenho mecânico do material.

Os resultados obtidos, no entanto, indicam que pode haver um ponto ótimo em relação a intensidade da desfibrilação mecânica e potencialização das propriedades mecânicas do material. Os parâmetros de tensão de ruptura e rigidez concentraram maior parte da melhora no início do processo, até um consumo de 3,11 kWh.kg⁻¹. Pelas análises de microscopia é possível ver que a maior mudança na morfologia ocorre até este ponto, onde maior parte das fibras alcançam a escala nanométrica e os filmes são mais compactos (FIGURA 22c e 23c). De forma semelhante, Wang e Zhu (2016) encontraram que em um processo de desfibrilação de 12 horas, a maior parte do aumento na tensão de ruptura e rigidez ocorreu com apenas 0,5 hora de processo. Josset *et al.* (2014) relataram que a melhora destes mesmos parâmetros ocorreu com apenas 4 ciclos de desfibrilação. Assim, um baixo grau de desfibrilação da celulose é suficiente para obtenção de materiais nanoestruturados com resistência mecânica superior.

As etapas seguintes mostram uma melhora da performance mecânica, porém, mais discreta. Além da queda da resistência mecânica amostra de CMF com consumo de 4,58 kWh.kg⁻¹, a amostra de maior grau de desfibrilação (8,53 kWh.kg⁻¹) apresenta pouca diferença em relação à amostra anterior. Um processo de desfibrilação demasiado severo pode levar a degradação das nanofibrilas de celulose. As altas forças de cisalhamento do processo podem levar não somente ao isolamento das nanofibrilas, mas também à redução do comprimento destas, o que afeta negativamente as propriedades do material (Lavoine *et al.*, 2012; Moon *et al.*, 2011). Assim, a segunda metade da desfibrilação, apesar de resultar em um material cada vez mais desfibrilado, pode dar início à degradação das fibras, como observado na FIGURA 22e.

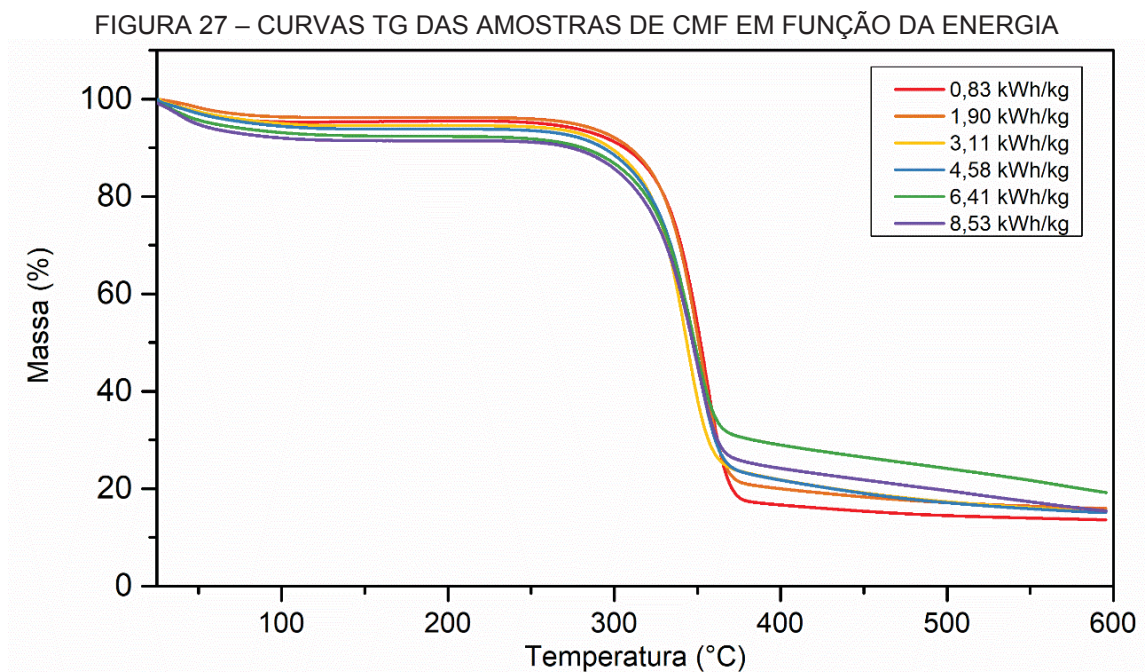
As análises mecânicas também mostram uma melhor performance da deformação do material em relação ao grau de desfibrilação. A melhora deste parâmetro pode estar relacionada à maior conectividade entre as fibrilas de celulose. A maior capacidade de interações de hidrogênio entre as fibras leva à formação de uma rede altamente

interligada, o que facilita a transferência de tensão no material e aumenta a capacidade de deformação até a ruptura (Velásquez-Cock *et al.*, 2016; Yousefi *et al.*, 2013).

O maior capacidade de deformação das amostras também pode ser devido à amorfização do material, já que de acordo com Kumar *et al.* (2014), a deformação plástica da celulose é devido às regiões amorfas desta. O tratamento mecânico das fibras de celulose podem levar a danos em sua estrutura cristalina, logo, o aumento da severidade do método *grinding* pode converter parte da região cristalina em amorfa, e assim contribuir para o aumento da capacidade de deformação do material (Siró e Plackett, 2010).

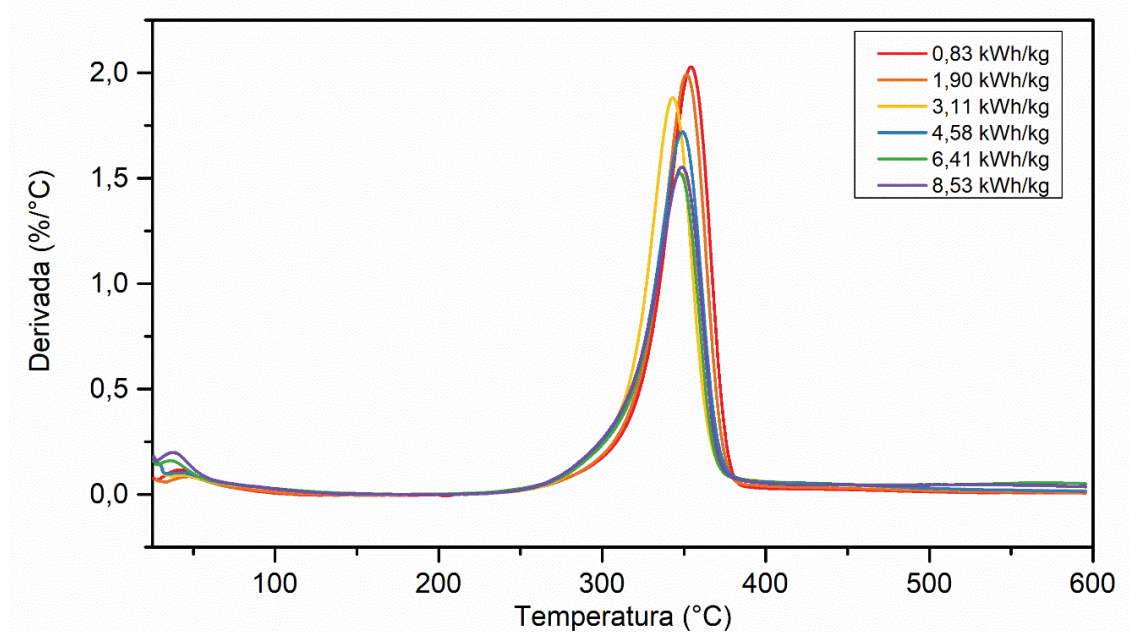
6.2.5 Estabilidade térmica

A análise termogravimétrica fornece informações acerca da degradação de um material em função da temperatura. A FIGURA 27 e FIGURA 28 mostram o resultado obtido da análise térmica das amostras de CMF, onde as curvas TG representam a variação de massa em função da temperatura e as curvas DTG representam a derivada primeira das curvas TG.



Fonte: O autor (2020)

FIGURA 28 – CURVAS DTG DAS AMOSTRAS DE CMF EM FUNÇÃO DA ENERGIA



Fonte: O autor (2020)

Pelas curvas de TG foi possível identificar três fases de perda de massa das amostras: uma na faixa de 25 a 110°C, outra de 240 a 370°C e uma final até aproximadamente 600°C. No primeiro evento térmico (até 110°C) tem-se uma pequena redução de massa – na faixa de 3,9% a 8,2% – sendo esta primeira perda associada à evaporação da água absorvida material. Nesta faixa, observa-se uma tendência de maior perda de massa para as amostras de CMF mais desfibriladas, o que indica uma maior absorção de umidade por parte destas. Amostras CMF de maior grau de desfibrilação apresentam fibras reduzidas e, conseqüentemente, uma maior área superficial específica, o que potencializa o comportamento higroscópico do material (Cao, 2018).

Os eventos térmicos seguintes correspondem à degradação térmica da amostra, onde a maior parte ocorre entre 240 e 370°C, seguida de uma degradação mais discreta até 600°C. A primeira etapa corresponde à degradação da holocelulose presente no material. Pelas curvas de DTG, observa-se uma taxa máxima de degradação na faixa de 350°C, a qual corresponde a degradação do principal composto do material, a celulose. A última etapa, onde ocorre uma reduzida perda de massa, corresponde à completa volatilização dos compostos, como também da degradação do resíduo formado (Dufresne, 2012). A massa residual das amostras girou em torno de 13,63% a 19,22%, podendo ser

associada à hemicelulose e lignina não degradada, como também ao resíduo carbonáceo *char* formado durante a pirólise da celulose (Du, Valla e BOLLAS, 2013; Yang *et al.*, 2007).

A composição de materiais lignocelulósicos é determinante na pirólise destes, visto que cada estrutura apresenta um perfil de degradação (Haykiri-Acma, Yaman e Kucukbayrak, 2010). Por necessitar de menos energia, as hemiceluloses iniciam a decomposição mais facilmente, apresentando maior redução de massa entre 190 e 360 °C, já a celulose decompõe-se majoritariamente na faixa de 300 a 380 °C (Shen, Gu e Bridgwater, 2010). Com uma estrutura amorfa e ramificada, as hemiceluloses são compostos mais facilmente degradáveis, enquanto a celulose com sua longa cadeia linear e cristalinidade apresenta maior estabilidade térmica. Lignina por sua vez, apresentando uma estrutura extremamente complexa – cadeia ramificada, repleta de anéis aromáticos e alto peso molecular – mostra uma degradação também complexa na faixa de 100 a 900 °C (Brebou e Vasile, 2010; Yang *et al.*, 2007).

A TABELA 4 mostra as temperaturas T_{onset} e T_{max} das amostras de CMF. Observa-se que amostras CMF com maior grau de desfibrilação apresentam uma pequena redução das temperaturas de degradação, indicando uma redução da estabilidade térmica do material. Enquanto as primeiras amostras (0,83 kWh.kg⁻¹ e 1,90 kWh.kg⁻¹) apresentam um comportamento parecido, a redução da estabilidade térmica é visível a partir da amostra de CMF com consumo energético de 3,11 kWh.kg⁻¹, mantendo-se similar nas amostras restantes. Não é possível observar mudanças em relação à massa residual, a qual girou em torno de 15%, com exceção das amostras de 0,83 kWh.kg⁻¹ e 6,41 kWh.kg⁻¹.

TABELA 4 – TEMPERATURAS DOS PRINCIPAIS EVENTOS TÉRMICOS E MASSA RESIDUAL

	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	Massa residual (%)
0,83 kWh.kg⁻¹	329	354	13,63
1,90 kWh.kg⁻¹	328	352	15,94
3,11 kWh.kg⁻¹	320	343	15,27
4,58 kWh.kg⁻¹	322	349	15,07
6,41 kWh.kg⁻¹	321	347	19,22
8,53 kWh.kg⁻¹	321	349	15,44

FONTE: O autor (2020)

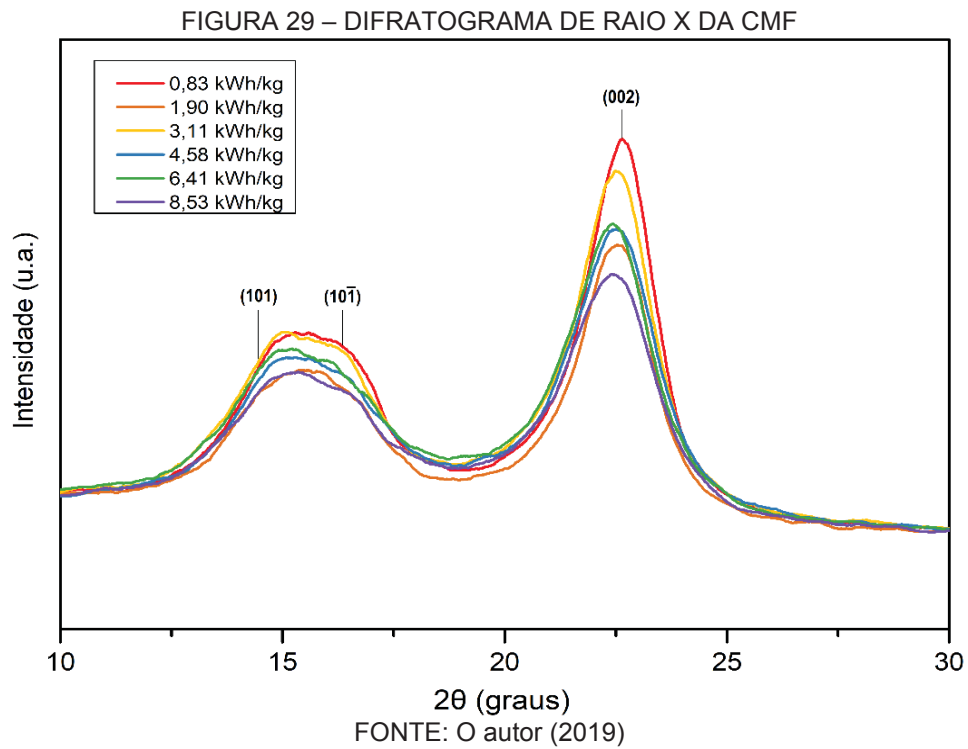
Esta redução da estabilidade térmica das amostras mais desfibriladas pode ser explicada pela maior área superficial das microfibrilas, deixando-as mais expostas ao calor e facilitando assim sua degradação (Velásquez-Cock *et al.*, 2016). Além disto, como mostrado pelas imagens de MET e MEV, a desfibrilação da polpa leva à formação de uma rede emaranhada. Este material resultante, com um maior número de pontos de contato, facilita a propagação da degradação para as fibras vizinhas (Quiévy *et al.*, 2010).

Apesar da queda observada para a amostra de consumo energético de $3,11 \text{ kWh/kg}^{-1}$, as temperaturas de degradação mantiveram-se constante, o aumento na desfibrilação não resultou em uma contínua redução da estabilidade térmica da amostra. Resultados semelhantes são encontrados na literatura, Nair e Yan (2015) encontraram uma redução significativa da estabilidade térmica da celulose desfibrilada até 5 passes, um aumento da desfibrilação para um total de 15 passes, no entanto, não resultou em nenhuma mudança significativa para esta propriedade.

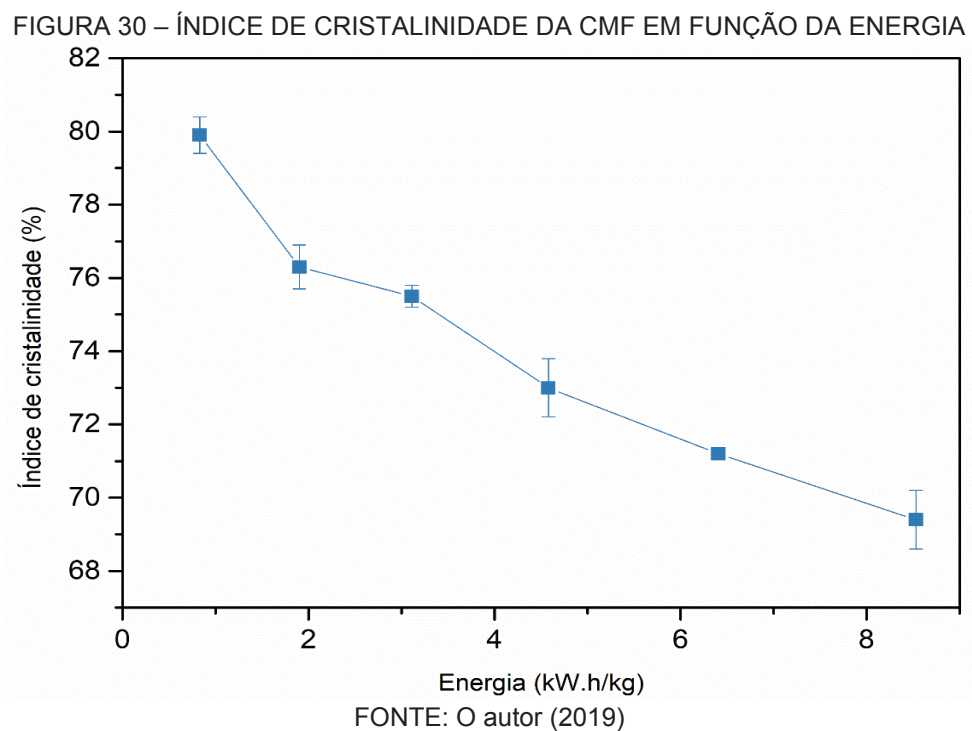
6.2.6 Índice de cristalinidade

De acordo com a literatura, as tensões de cisalhamento geradas pelos tratamentos mecânicos das fibras podem levar a danos na estrutura cristalina da celulose. A cristalinidade por sua vez, pode influenciar em outras propriedades do material, como mecânicas e térmicas. Assim, os índices de cristalinidade das amostras foram analisados para se entender os efeitos da severidade do tratamento sobre a cristalinidade do material, e possível relações com suas propriedades,

A partir da técnica de difração de raios-x foi possível determinar o índice de cristalinidade das amostras com diferentes graus de desfibrilação. Como observa-se pela FIGURA 29, o difratograma das amostras de CMF mostram um padrão de difração típico da celulose tipo I, com um pico em $22,5^\circ$, representando os planos (002), e um pico sobreposto em $15,4^\circ$, representando os planos (101) e (101) (Fillat *et al.*, 2018).



A FIGURA 30 mostra os índices de cristalinidade das amostras, os quais foram determinados pelo método de Segal et al. (1959).



Pela FIGURA 29 observa-se que o aumento da severidade da desfibrilação impacta de forma negativa na cristalinidade do material, reduzindo o índice de cristalinidade de 79,9% para 69,4% ao final do processo. Com um índice de cristalinidade de 76,3%, a amostra de CMF com consumo de $1,90 \text{ kWh.kg}^{-1}$ correspondeu à principal etapa de redução do material cristalino, representando 34% da queda. Besbes, Alila e Boufi (2011) sugerem que esta queda nos índices de cristalinidade se deve às contínuas forças de cisalhamento em que as fibras são expostas durante o tratamento mecânico, o que pode danificar as cadeias de celulose presentes na superfície do cristalito.

A redução do índice de cristalinidade do material era esperada, visto que a literatura sugere que tratamentos mecânicos das fibras de celulose levam a danos em sua estrutura cristalina. Berto e Arantes (2019) encontraram que um processo de desfibrilação de 12 kWh.kg^{-1} reduziu o índice de cristalinidade do material para 46%, respectivamente, não havendo redução significativa para além deste ponto. Em um processo de desfibrilação de até 40 kWh.kg^{-1} , Wang *et al.* (2012) encontraram que a cristalinidade apresentou a maior redução até 10 kWh.kg^{-1} , reduzindo o índice até 50%. Esta diferença de valores pode ser devido à origem e forma de processamento das nanoestruturas de celulose, o que pode influenciar a cristalinidade da celulose (Benítez e Walther, 2017).

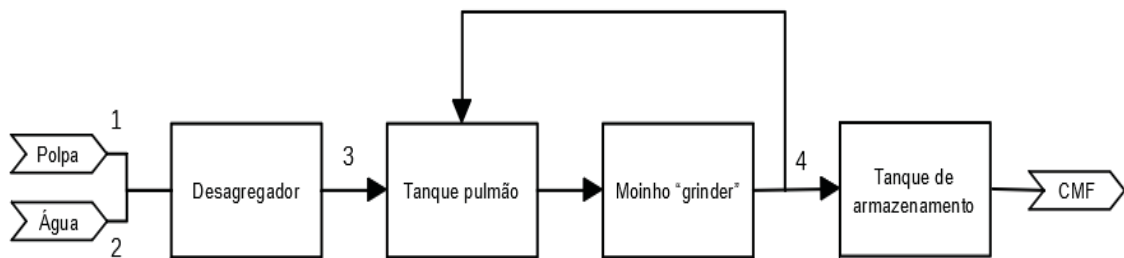
A estrutura cristalina é frequentemente citada como uma das principais responsáveis pela alta resistência mecânica e estabilidade térmica da celulose (Iwamoto, Nakagaito e Yano, 2007; Nair e Yan, 2015). Assim, esperava-se que a redução da cristalinidade do material resultasse em algum impacto negativo nas propriedades mecânicas e térmicas. No entanto, não foi observado correlação entre a redução do índice de cristalinidade e as propriedades citadas. Apesar da contínua redução da cristalinidade, os parâmetros de tensão de ruptura e rigidez apresentaram, de maneira geral, uma melhora em função da severidade do processo. A estabilidade térmica, apesar da performance inferior, não apresentou uma correlação com a severidade do processo e cristalinidade do material. Assim, é possível dizer que para as propriedades térmicas e mecânicas da celulose microfibrilada, outros parâmetros como tamanho e área superficial específica das fibras podem ser mais relevantes.

6.3 ANÁLISE ECONÔMICA DO CUSTO DE PRODUÇÃO DE CMF

6.3.1 Análise técnica e *scale-up* do processo grinding

Baseado na produção laboratorial de CMF pelo método *grinding*, foram identificadas as principais operações e correntes do processo. A FIGURA 31 mostra o fluxograma do escalonamento proposto para a produção de CMF. Considera-se o uso de polpa de celulose seca como matéria-prima, dada a maior facilidade de transporte e armazenamento. A literatura indica, no entanto, que devido à hornificação, a secagem da polpa pode levar à deterioração de suas propriedades (Oksanen, Buchert e Viikari, 1997).

FIGURA 31 – FLUXOGRAMA PROPOSTO PARA A PRODUÇÃO DE CMF EM LARGA ESCALA



FONTE: O autor (2019)

Abaixo são detalhados os principais equipamentos necessários no processo de desfibrilação mecânica da celulose em larga escala.

- **Desagregador**

A primeira operação do processo consiste na dispersão da polpa em água através de um desagregador, formando assim uma pasta homogênea na consistência desejada. Este equipamento, também chamado de *hidrapulper*, é de baixa complexidade e muito utilizado na indústria de papel. O design e características de um desagregador dependem da consistência da suspensão celulósica trabalhada, podendo ser baixa (5%) ou alta (20%). Dada a limitação de fibrilação pelo moinho, neste trabalho é considerado o uso de uma suspensão de 3% de celulose, visto que consistências superiores podem levar a problemas de entupimento e obstrução do moinho.

- **Tanque pulmão**

O tanque pulmão atua como um tanque intermediário de armazenamento da polpa. Como o processo de desfibrilação mecânica da polpa exige diversas etapas pelo moinho, até que se atinja o grau de desfibrilação e característica desejados, é necessário um tanque intermediário para a polpa até que ela retorne ao moinho.

- **Moinho coloidal**

O moinho coloidal *Supermasscolloider* corresponde ao principal equipamento do processo, onde ocorre a desfibrilação e individualização da celulose, resultando na celulose microfibrilada. A severidade do processo, ou seja, o número de passagens pelo moinho depende do grau de desfibrilação desejado. Com base na recomendação da fabricante Masuko Sangyo, o modelo MKZB15-50J (FIGURA 32) se mostra a melhor opção para o escalonamento do processo, sendo um dos maiores moinhos disponíveis em catálogo. Recomendado para materiais altamente viscosos, o modelo apresenta uma potência de até 55 kW e capacidade de 3500 kg/h.

FIGURA 32 – MOINHO MKZB15-50J DA MASUKO SANGYO



FONTE: Masuko Sangyo Co. (2018)

- **Tanque de armazenamento**

Por fim, quando a celulose microfibrilada desejada é alcançada no moinho, a suspensão segue para um tanque de armazenamento, de onde segue para seu destino, seja comercialização ou aplicação em outros produtos.

6.3.2 Parâmetros de produção da planta

Baseado na tendência de internalização da produção e as dificuldades de comercialização expostas anteriormente, este estudo é voltado àqueles que desejam incorporar CMF em seus produtos. Partindo deste objetivo, juntamente ao observado em laboratório, algumas premissas para a planta foram estabelecidas para o prosseguimento da análise econômica da planta proposta, as quais são mostradas a seguir:

- O estudo visa produtores que desejam incorporar CMF em seus produtos, logo, assume-se a construção de uma planta integrada à outra já existente;
- Dado que uma planta integrada é assumida, juntamente à simplicidade do processo observado, estipulou-se a necessidade de dois trabalhadores;
- A produção da planta foi determinada com base na energia necessária na desfibrilação, levando em conta a capacidade do moinho;
- A planta opera 260 dias no ano em horário comercial;
- O moinho opera com 70% de capacidade;
- Assume-se 5% de perdas na produção.

Como mostrado no tópico de caracterização da CMF, a severidade da desfibrilação mecânica, isto é, diferentes consumos energéticos, pode levar a diferenças significativas nas propriedades finais do material. Visto que cada aplicação pode requerer características específicas, a análise econômica foi realizada para diferentes graus de desfibrilação. Foram considerados três diferentes cenários, um com baixo consumo de energia, outro com consumo médio, e outro de alto consumo, os quais

correspondem a cenários de baixa, média e alta desfibrilação, respectivamente. A Tabela 5 mostra os parâmetros de produção estabelecidos para cada cenário.

TABELA 5 – PARÂMETROS DE PRODUÇÃO PARA OS DIFERENTES CENÁRIOS DE PRODUÇÃO

	Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3
Energia	2 kWh.kg ⁻¹	3 kWh.kg ⁻¹	6,5 kWh.kg ⁻¹
Consistência	3%	3%	3%
Produção máxima ¹	150 kg.dia ⁻¹	100 kg.dia ⁻¹	46 kg.dia ⁻¹
Rendimento	143 kg.dia ⁻¹	95 kg.dia ⁻¹	44 kg.dia ⁻¹

FONTE: O autor (2019)

¹ Os valores de produção referem-se à celulose microfibrilada em base seca

Com os parâmetros de produção estabelecidos acima foi possível realizar o balanço de massa do processo para os diferentes cenários, como mostra a TABELA 6. As correntes referidas no balanço de massa são mostradas no fluxograma proposto para a planta mostrado na FIGURA 31. Para o balanço energético considerou-se apenas o moinho, desagregador e bombas. Para o moinho o consumo energético foi de 300 kWh.dia⁻¹ em todos os cenários, para os demais estipulou-se um valor de 20 kWh.dia⁻¹.

TABELA 6 – BALANÇO DE MASSA PARA A PRODUÇÃO DE CMF

Cenário 1				
Corrente				
	1	2	3	4
Celulose (kg/dia)	150	0	150	143
Água (l/dia)	0	4850	4850	4624
Cenário 2				
Corrente				
	1	2	3	4
Celulose (kg/dia)	100	0	100	95
Água (l/dia)	0	3233	3233	3072
Cenário 3				
Corrente				
	1	2	3	4
Celulose (kg/dia)	46	0	46	44
Água (l/dia)	0	1487	1487	1423

FONTE: O autor (2019)

6.3.3 Capital fixo de investimento

A primeira etapa da estimativa do capital fixo de investimento foi a determinação do custo total de equipamentos. O custo do principal equipamento do processo, o moinho *Supermasscolloider*, foi levantado diretamente com a fabricante japonesa Masuko Sangyo. Visto que a importação de equipamentos é sujeita a taxas de importação, considerou-se uma taxa de 14% sobre o custo do equipamento *Supermasscolloider* (CAMEX, 2019). A taxa de importação foi baseada em valores indicados Câmara de Comércio Exterior para importação de bens sem produção equivalente nacional. Os valores de equipamentos como desagregador e bombas foram levantados com experts da área de polpa e celulose, enquanto o custo dos tanques do processo foi levantado no banco de dados da ferramenta Matches (Matches, 2014).

Como mostra a TABELA 7, desconsiderada a taxa de importação sobre o moinho coloidal, o custo total de equipamentos foi estimado em US\$ 140.000,00, sendo o moinho responsável pela maior parte deste valor (75%). Os tanques e o desagregador correspondem a 11,4% e 10,7%, respectivamente, enquanto as bombas representam apenas uma pequena parcela do valor total (2,9%).

TABELA 7 – CUSTO E DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS DA PLANTA

Equipamento	Custo
Desagregador	US\$ 15.000,00
Moinho	
Supermasscolloider MKZB15-50J	US\$ 105.000,00 US\$ 14.700,00 ¹
Tanque pulmão	
Aço carbono, 5 m ³	US\$ 8.000,00
Tanque de armazenamento	
Aço carbono, 5 m ³	US\$ 8.000,00
Bombas	
1 bomba centrífuga	US\$ 4.000,00
2 bombas de deslocamento positivo	
Total	
Sem imposto	US\$ 140.000,00
Com imposto	US\$ 154.700,00
	R\$ 546.091,00

FONTE: O autor (2020)

¹ Custo relativo ao imposto de importação para o equipamento *Supermasscolloider* MKZB15-50J

Com o custo total de equipamentos (sem impostos), foi possível realizar a estimativa do capital fixo de investimento através do método de porcentagem. Partindo da premissa de que a planta proposta será incorporada a outra já existente, entende-se uma estrutura física já existente. No entanto, caso não seja, será considerado o aluguel de galpões industriais para a implementação da produção, o que será contabilizado como custo operacional. Assim, em ambos os casos, os custos de edificações, aquisição e preparo de terreno podem ser excluídos da estimativa de capital fixo.

A TABELA 8 mostra em detalhes a estimativa do capital fixo de investimento baseado no custo de aquisição de equipamentos estimado anteriormente, com uma precisão estimada em $\pm 30\%$. As porcentagens utilizadas na estimativa foram retiradas de Peters e Timmerhaus (1991) e Sinnott (2005).

TABELA 8 - ESTIMATIVA DO CAPITAL FIXO DE INVESTIMENTO DA PLANTA

	Custo total de equipamentos (C_{eq})		US\$ 140.000,00
Diretos	Instalação	25% C_{eq}	US\$ 35.000,00
	Instrumentação e controle	6% C_{eq}	US\$ 8.400,00
	Tubulação	15% C_{eq}	US\$ 21.000,00
	Elétrica	10% C_{eq}	US\$ 14.000,00
	Utilidades	10% C_{eq}	US\$ 14.000,00
	Custo direto total (C_{dir})		US\$ 232.400,00
Indiretos	Engenharia e supervisão	30% C_{eq}	US\$ 42.000,00
	Despesas de construção	10% C_{dir}	US\$ 23.240,00
	Custo indireto total (C_{dir})		US\$ 65.240,00
	Taxa do construtor	2% C_{dir}	US\$ 4.648,00
	Contingência	5% $C_{dir} + C_{ind}$	US\$ 14.882,00
	Capital fixo de investimento		US\$ 317.170,00 R\$ 1.110.095,00

Fonte: O autor (2020)

O valor encontrado para o capital fixo de investimento (US\$ 317.170,00) é coerente com a simplicidade e capacidade produtiva do processo. De Assis *et al.* (2018) estimaram um capital de investimento na faixa de US\$ 18,5 a 37 milhões para a produção de CMF em larga escala. O estudo, no entanto, analisa uma planta em escala industrial, com uma capacidade de produção de 50 t/dia.

Com base no método das porcentagens empregado neste estudo, o valor encontrado para o capital fixo de investimento da planta proposta (US\$ 317.170,00)

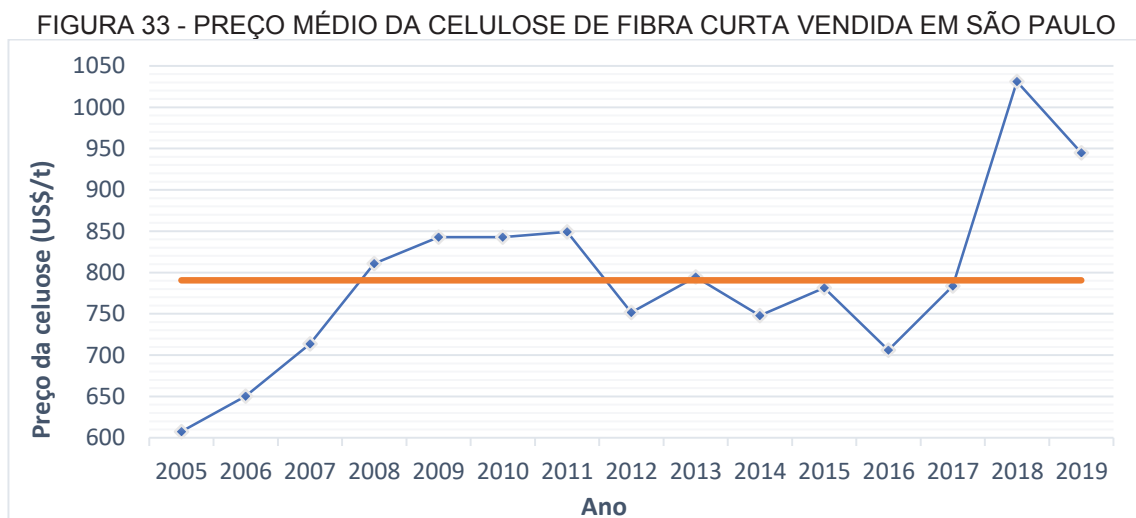
corresponde a 2,27 vezes o valor estimado para a aquisição dos equipamentos. Garrett (1989) sugere que os fatores para a estimativa de custo de plantas químicas podem variar de 2,31 a 8,16 vezes o custo dos equipamentos. O valor inferior é razoável dado a ausência de processos químicos ou complexos no processo, assim com a exclusão de fatores como terreno e construções.

Observa-se que o valor encontrado o capital fixo de investimento foi levantado com base em um dos maiores moinhos disponíveis pela fabricante Masuko Sangyo para o método *grinding*. Cenários com menor exigência de produção ou desfibrilação podem partir de equipamentos menores, resultando em valores de investimento inferiores.

6.3.4 Custo operacional e custo de produção final

Para a estimativa do custo de produção final de CMF foi preciso primeiro levantar os custos operacionais do processo, para o qual foram considerados despesas com celulose, água, energia, mão de obra, manutenção e aluguel, tendo como referências valores praticados no mercado brasileiro.

A FIGURA 33 mostra o histórico de preço da celulose de fibra curta praticado em São Paulo (CEPEA, 2019) nos últimos 15 anos. Observa-se que o preço da celulose apresenta uma flutuação considerável neste período, apresentando uma média US\$ 790/t, o qual foi considerado como preço de referência para a estimativa dos custos.



FONTE: O autor (2019)

O valor de referência assumido para água foi levantado com base na tarifa vigente para a categoria industrial da Companhia de Saneamento do Paraná, enquanto o valor associado à energia elétrica foi baseado nas tarifas da categoria industrial de acordo com a Companhia Paranaense de Energia (AGEPAR, 2019; COPEL, 2019). O valor de mão de obra considerou o salário médio de um operador industrial, assim como os encargos trabalhistas, os quais foram levantados com experts da área. A TABELA 9 mostra os principais valores de referência assumidos para a análise do custo de produção de CMF.

TABELA 9 – VALORES DE REFERÊNCIA PARA OS CUSTOS OPERACIONAIS

Parâmetros operacionais	Valores
Celulose	US\$ 790/t
Água	US\$ 2,50/m ³
Energia	US\$ 0,13/kWh
Mão de obra	US\$ 5/h

FONTE: O autor (2019)

Com base nos valores de referência da TABELA 9, os balanços de massa e energia e parâmetros operacionais, foi possível levantar o custo operacional do processo e assim, o custo final de produção da CMF. Os valores de manutenção foram assumidos como 2% do capital fixo de investimento (Peters e Timmerhaus, 1991). A TABELA 10 mostra os custos operacionais, assim como o custo final de produção de CMF para os três cenários analisados.

TABELA 10 – CUSTO OPERACIONAL ANUAL E CUSTO FINAL DE PRODUÇÃO DA CMF

	Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3
Celulose	US\$ 30.810,00	US\$ 20.540,00	US\$ 9.243,00
Água	US\$ 3.152,00	US\$ 2.102,00	US\$ 946,00
Energia	US\$ 10.816,00	US\$ 10.816,00	US\$ 10.563,00
Mão de obra	US\$ 20.800,00	US\$ 20.800,00	US\$ 20.800,00
Manutenção	US\$ 6.870,00	US\$ 6.870,00	US\$ 6.870,00
Total	US\$ 72.448,00	US\$ 61.127,00	US\$ 48.42100
Custo final de produção	US\$ 1,95/kg R\$ 6,88/kg	US\$ 2,47/kg R\$ 8,72/kg	US\$ 4,29/kg R\$ 15,14/kg

FONTE: O autor (2019)

Estipulando um cenário em que não há uma estrutura física para a implementação da planta de produção, considerou-se o aluguel de espaços já estruturado para a produção. O custo de aluguel foi baseado em valores praticados no mercado para a locação de galpões em áreas industriais da região metropolitana de Curitiba-PR. A TABELA 11 mostra os custos operacionais e custos final de produção para cenários com despesas de aluguel.

TABELA 11 – CUSTO OPERACIONAL ANUAL E CUSTO FINAL DE PRODUÇÃO DA CMF – CENÁRIO C/ ALUGUEL

	Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3
Celulose	US\$ 30.810,00	US\$ 20.540,00	US\$ 9.243,00
Água	US\$ 3.152,00	US\$ 2.102,00	US\$ 946,00
Energia	US\$ 10.816,00	US\$ 10.816,00	US\$ 10.563,00
Mão de obra	US\$ 20.800,00	US\$ 20.800,00	US\$ 20.800,00
Manutenção	US\$ 6.870,00	US\$ 6.870,00	US\$ 6.870,00
Aluguel	US\$ 30.595,00	US\$ 30.595,00	US\$ 30.595,00
Total	US\$ 72.448,00	US\$ 61.127,00	US\$ 48.421,00
Custo final de produção	US\$ 2,77/kg R\$ 9,78/kg	US\$ 3,70/kg R\$ 13,06/kg	US\$ 6,97/kg R\$ 24,60/kg

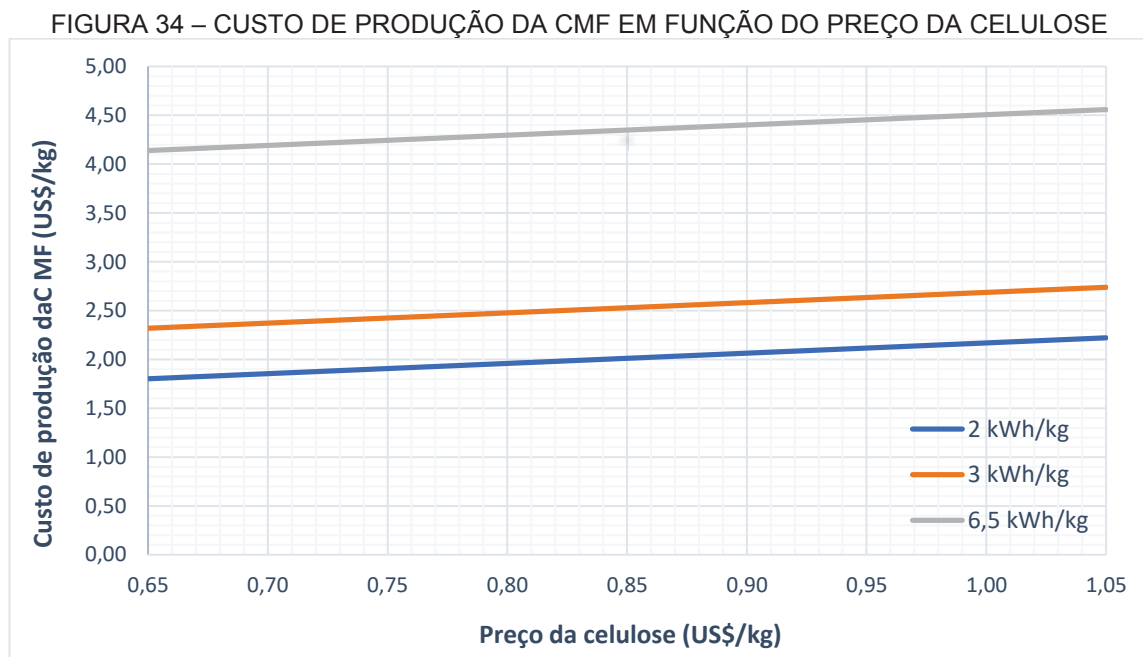
FONTE: O autor (2020)

Os resultados mostram que o custo de produção de CMF pode variar de US\$ 1,95/kg a US\$ 4,29/kg, a depender do grau de desfibrilação desejado. Para cenários com gastos de aluguel, o custo de produção aumenta para a faixa de US\$ 2,77/kg a US\$ 6,97/kg. Os cenários de maior desfibrilação da polpa, ou seja, maior consumo de energia, levam a custos maiores. Este aumento no custo de produção é devido principalmente à queda da capacidade produtiva. Celulose e água constituem gastos variáveis, ou seja, eles variam em função da quantidade do produto produzida, diferentemente dos gastos de mão de obra, manutenção e aluguel, os quais são considerados fixo. Assim, como observa-se pela TABELA 10 e 11, os gastos de mão de obra, manutenção e aluguel se mantêm constantes independentemente do cenário. Logo, se a produção de CMF é menor, estes gastos tendem a ter um maior peso no custo final de produção.

Os valores encontrados estão próximos dos valores relatados pela literatura. O estudo de Assis *et al.* (2018) encontrou um custo de produção – subtraídos custos associados a depreciação – na faixa de US\$ 1,33/kg a US\$ 1,68/kg, considerando um consumo energético na ordem de 2,5 kWh.kg⁻¹. Este menor custo encontrado pode ser explicado pela maior capacidade produtiva da planta, visto que o trabalho analisa uma planta de nível industrial, resultando em uma economia de escala.

6.3.5 Influência do preço da celulose sobre o custo de produção da CMF

Dada a flutuação observado para o preço dada celulose ao longo dos últimos anos (FIGURA 33), foi determinado a influência do preço da celulose sobre os custos de produção para a planta proposta. Considerando preços de celulose de US\$ 0,65/kg a US\$ 1,05/kg, a FIGURA 34 mostra os valores de produção encontrados.



FONTE: O autor (2020)

Visto que a celulose constitui um dos principais custo operacionais da produção de CMF, a flutuação do preço de venda da polpa de celulose influencia o custo de produção final. A cotação da polpa de celulose é um fator dependente de diversos fatores

de mercado, por vezes imprevisíveis. Assim, a estimativa de custo da CMF deve contabilizar toda a faixa de valores que esta pode atingir. Considerando o cenário de 2 e 3 kWh.kg⁻¹, o custo de produção pode baixar a US\$ 1,80/kg e US\$ 2,30/kg, respectivamente. No entanto, caso o preço da celulose atinja o patamar máximo de US\$ 1,05/kg, o preço da CMF pode atingir valores de US\$2,21/kg e US\$2,74/kg.

6.3.6 Perspectiva sobre o escalonamento e custos associados

O escalonamento da produção de CMF mostra-se um processo simples e com operações de baixa complexidade. Além do moinho coloidal para a desfibrilação mecânica da polpa, o processo exige apenas um desagregador e tanques de armazenamento, sendo assim um processo tecnicamente viável. A planta analisada neste trabalho gira em torno de apenas um moinho *Supermasscolloider* e resulta em um volume de produção de 12 a 40 toneladas de CMF ao ano, tendo um capital de investimento estipulado em US\$ 317.000,00. Trabalhos futuros podem considerar o uso de diversos moinhos *Supermasscolloider* em série ou paralelos de forma a aumentar a capacidade produtiva da planta.

A planta proposta neste trabalho apresenta capacidade produtiva de 45 a 150 kg.dia⁻¹. Esta produção é significativa em termos comerciais e capaz de atender uma ampla gama de aplicações. A incorporação de apenas 3% a 4% de CMF na formulação do papel, por exemplo, é suficiente para melhoras significativas do material (Delgado-Aguilar *et al.*, 2015; Syverud e Stenius, *Æ. P.*, 2009). De forma semelhante, melhoras significantes são alcançadas com a adição de apenas 1% de CMF em resina ureia-formaldeído (Veigel, Weigl e Gindl-althmutter, 2012). Nestes casos, por exemplo, uma produção de 100 kg.dia⁻¹ de CMF poderia suprir uma produção diária de toneladas de papel, embalagens ou resina.

O custo final de produção da CMF na planta analisada variou de US\$ 1,95/kg a US\$ 6,97/kg em função dos diversos parâmetros considerados. Tal valor pode ser considerado factível com o esperado pelo mercado. No mercado internacional, fabricantes japoneses tem como objetivo atingir um custo de produção da celulose nanofibrilada – produto de maior custo e maior valor agregado – de US\$ 10/kg em 2020

(Exilva, 2017). Assim, pode-se dizer que o custo encontrado para a celulose microfibrilada está condizente com o mercado

Dada a fase inicial de desenvolvimento, espera-se uma redução dos custos associados à produção devido ao avanço tecnológico. Uma alternativa imediata, no entanto, seria o aumento produção através do uso de diversos moinhos, como citado anteriormente. O aumento na capacidade produtiva levaria a uma redução dos custos de produção dada a economia de escala, visto que o volume de produção aumenta enquanto alguns custos fixos mantêm-se constantes.

Este trabalho apresentou os custos de investimentos e operacionais relacionados à produção de CMF em maior escala. A viabilidade econômica do seu uso, no entanto, depende de cada aplicação especificamente. Ressalta-se que a literatura indica um imenso potencial de aplicação da CMF, tanto no aprimoramento de propriedades físicas, mecânicas e térmicas como também na possível substituição de outras matérias-primas. Assim, cabe aos produtores analisar os benefícios e ganhos provenientes da aplicação da CMF em seus materiais.

7 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo propor uma planta de produção de CMF em maior escala e analisar os custos de produção desta, considerando diferentes cenários de desfibrilação. Buscou-se avaliar a influência dos diferentes graus de desfibrilação para as propriedades finais do produto e sobre os custos operacionais. Os resultados indicaram que o grau de desfibrilação da CMF impacta substancialmente tanto sobre as características do produto, como sobre os custos de produção. De maneira geral, pode-se dizer que o aumento da severidade do tratamento resultou em propriedades superiores, porém, acarretou custos de produção superiores.

As propriedades mecânicas e ópticas do material foram impactadas de forma positiva pela severidade do processo, apresentando performances superiores para os cenários de maior grau de desfibrilação. A estabilidade térmica não mostrou ser afetada pela severidade do processo. Apesar da redução da temperatura de degradação em determinado ponto, as nanoestruturas ainda mantiveram uma alta estabilidade térmica, viabilizando seu processamento em altas temperaturas. Os resultados também indicaram que a maior parte das mudanças observadas no material, especialmente a morfologia das fibras, ocorreu até um grau de desfibrilação de 3,11 kWh.kg⁻¹. Assim, baixos *input* energéticos são suficientes para a obtenção de celulose microfibrilada e a potencialização de suas propriedades.

Do ponto de vista técnico, o processo de produção de celulose microfibrilada pelo método *grinding* se mostra facilmente escalonável, enquanto demanda um capital de investimento relativamente baixo (US\$ 317.170,00). Cenários com consumo de energia na ordem de 2 a 3 kWh.kg⁻¹ resultaram um custo final de produção de US\$ 1,95/kg a 4,29/kg de celulose microfibrilada, valor próximo do relatado pela literatura. Gastos com celulose, mão de obra e energia correspondem aos principais custos do processo. Cenários com despesas de aluguel, no entanto, adicionam um custo fixo e podem aumentar o custo de produção significativamente, passando de US\$ 2,77/kg a 6,97/kg.

A análise tecno-econômica realizada neste trabalho mostra que a produção de celulose microfibrilada é de baixa complexidade e baixo custo, sendo um processo tangível para fabricantes que desejam agregar valor a seus produtos através da

incorporação de celulose microfibrilada. No entanto, deve-se determinar quais características almejadas de forma a otimizar o consumo energético, visto que graus de desfibrilação maiores levam a custos maiores, o que pode inviabilizar a produção, dependendo da aplicação almejada.

REFERÊNCIAS

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, out. 2007.

AGATE, S. *et al.* Cellulose and nanocellulose-based flexible-hybrid printed electronics and conductive composites – A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 198, p. 249–260, 2018.

AGEPAR. **RESOLUÇÃO HOMOLOGATÓRIA N° 006**. Disponível em: <http://www.agepar.pr.gov.br/arquivos/File/RESOLUCAO_HOMOLOGATORIA_N_006.pdf>.

ALAM, N.; CHRISTOPHER, L. P. A novel , cost-effective and eco-friendly method for preparation of textile fibers from cellulosic pulps. **Carbohydrate Polymers**, v. 173, p. 253–258, 2017.

ASSIS, C. A. DE *et al.* Cellulose micro- and nanofibrils (CMNF) manufacturing - financial and risk assessment. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 12, n. 2, p. 251–264, mar. 2018.

AZEREDO, H. M. C.; ROSA, M. F.; MATTOSO, L. H. C. Nanocellulose in bio-based food packaging applications. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 664–671, 2017.

BAATI, R.; MAGNIN, A.; BOUFI, S. High Solid Content Production of Nanofibrillar Cellulose via Continuous Extrusion. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2350–2359, 2017.

BAJPAI, P. **Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production**. [s.l.] Springer Singapore, 2016.

BENÍTEZ, A. J.; WALTHER, A. Cellulose nanofibril nanopapers and bioinspired nanocomposites: A review to understand the mechanical property space. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 31, p. 16003–16024, 2017.

BERNSTEIN, J. **Polymorphism in Molecular Crystals**. Nova Iorque: Oxford University Press, 2002.

BERTO, G. L.; ARANTES, V. Kinetic changes in cellulose properties during de fibrillation into microfibrillated cellulose and cellulose nanofibrils by ultra-refining. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 127, p. 637–648, 2019.

BESBES, I.; ALILA, S.; BOUFI, S. Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres : Effect of the carboxyl content. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 3, p. 975–983, 2011.

BOERJAN, W.; RALPH, J.; BAUCHER, M. Lignin Biosynthesis. **Annual Review of Plant Biology**, v. 54, n. 1, p. 519–546, 2003.

BANCO CENTRAL BRASIL. **Estatísticas**. Disponível em: <<https://www.bcb.gov.br/estatisticas>>. Acesso em: 25 ago. 2019.

BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation of lignin - A review. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 44, n. 9, p. 353–363, 2010.

BRODIN, F. W.; GREGERSEN, Ø. W.; SYVERUD, K. Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material – A review. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 29, n. 1, p. 156–166, 2014.

UNIVERSITY OF CAMBRIDGE. **The structure of wood (I)**. Disponível em: <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/wood/structure_wood_pt1.php>. Acesso em: 8 jul. 2019.

CAMEX. **Ministério da Economia concede 281 ex tarifários de BIT e BK**. Disponível em: <<http://www.camex.gov.br/noticias-da-camex/2291-ministerio-da-economia-concede-281-ex-tarifarios-de-bit-e-bk>>. Acesso em: 2 fev. 2020.

CAO, Y. Applications of cellulose nanomaterials in pharmaceutical science and pharmacology. **eXPRESS Polymer Letters**, v. 12, n. 9, p. 768–780, 2018.

CEPEA. **Informativo Setor Florestal**. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/categoria/florestal.aspx>>.

CHAKRABORTY, A.; SAIN, M.; KORTSCHOT, M. Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing. **Holzforschung**, v. 59, n. 1, p. 102–107, 2005.

CHAUVE, G.; BRAS, J. Industrial point of view of nanocellulose materials and their possible applications. **Handbook of Green Materials. World Scientific**, p. 233–252, 2014.

CHEN, H. **Biotechnology of lignocellulose: Theory and practice**. [s.l.] Springer Netherlands, 2014.

CHEN, W. *et al.* Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1804–1811, 2011.

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 Letters**, v. 6, n. 1, p. 417, 2011.

CHINGA-CARRASCO, G.; SYVERUD, K. On the structure and oxygen transmission rate of biodegradable cellulose nanobarriers. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, p. 2–7, 2012.

CLARO, F. C. **Elaboração e caracterização de filmes a partir de nanofibrilas de celulose vegetal**. 2017. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR (2017).

CLARO, F. C *et al*/ Enhanced microfibrillated cellulose-based film by controlling the hemicellulose content and MFC rheology. **Carbohydrate Polymers**, v. 218, p. 307–314, 2019.

MASUKO SANGYO CO. “**Supermasscolloider**” **Large attritor MKZB20-100J**. Disponível em: <<http://www.masuko.com/English/product/MasscolloderZB20-100.html>>.

COPEL. **Taxas e Tarifas**. Disponível em: <<https://www.copel.com/hpcopel/root/nivel2.jsp?endereco=%2Fhpcopel%2Ftarifas%2Fpagcopel2.nsf%2Fverdocatual%2F23BF37E67261209C03257488005939EB>>.

COSTA CORREIA, V. DA *et al*. Nanofibrillated cellulose and cellulosic pulp for reinforcement of the extruded cement based materials. **Construction and Building Materials**, v. 160, p. 376–384, 2018.

COUTTS, R. S. P. A review of Australian research into natural fibre cement composites. **Cement & Concrete Composites**, v. 27, p. 518–526, 2005.

DAS, S. *et al*. Effect of steam pretreatment of jute fiber on dimensional stability of jute composite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, n. 11, p. 1652, 2000.

DCI. **Indústria de papel e celulose caminha para consolidação**. Disponível em: <<https://www.dci.com.br/impresso/industria-de-papel-e-celulose-caminha-para-consolidac-o-1.683813>>. Acesso em: 2 jul. 2019.

DELGADO-AGUILAR, M. *et al*. Approaching a Low-Cost Production of Cellulose Nanofibers for Papermaking Applications. **BioResources**, v. 10, n. 3, p. 9146–9160, 15 jul. 2015.

DU, S.; VALLA, J.; BOLLAS, G. M. Characteristics and origin of char and coke from fast and slow, catalytic and thermal pyrolysis of biomass and relevant model compounds. **Green Chem**, v. 15, n. 11, p. 3214–3229, 2013.

DUFRESNE, A. **Nanocellulose: From nature to high performance tailored materials**. 2. ed. Berlim: De Gruyter, 2012.

DUFRESNE, A. Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, n. 6, p. 220–227, 2013.

EBRINGEROVÁ, A.; THOMAS, H. Hemicellulose. *In*: HEINZE, T. (Ed.). . **Polysaccharides I. Advances in Polymer Science**. Berlim: Springer, 2005. p. 1–67.

ERIKSEN, Ø.; SYVERUD, K.; ØYVIND, G. The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 23, n. 03, p. 299–304, 2008.

EXILVA. **Nanocellulose market development in Japan**. Disponível em: <<https://www.exilva.com/blog/nanocellulose-market-development-in-japan>>. Acesso em: 15 abr. 2020.

EXILVA. **THE WORLD'S FIRST COMMERCIAL PRODUCTION FACILITY FOR MICROFIBRILLATED CELLULOSE**. Disponível em: <<https://www.exilva.com/The-world-s-first-commercial-production-facility-for-Microfibrillated-cellulose>>. Acesso em: 2 jul. 2019.

FAO. **Pulp and Paper Capacities**. Roma: FAO, 2018.

FILLAT, Ú. *et al.* Assessing cellulose nanofiber production from olive tree pruning residue. **Carbohydrate Polymers**, v. 179, n. June 2017, p. 252–261, 2018.

FRENCH, A. D. *et al.* Cellulose. *In*: **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. 4. ed. [s.l.] John Wiley & Son, 2018. .

GARRETT, D. E. **Chemical Engineering Economic**. Nova Iorque: Van Nostrand Reinhold, 1989.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals : Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 2010.

HAN, S. *et al.* Thermoelectric Polymer Aerogels for Pressure–Temperature Sensing Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 27, n. 44, p. 1–7, 2017.

HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S.; KUCUKBAYRAK, S. Comparison of the thermal reactivities of isolated lignin and holocellulose during pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 7, p. 759–764, 2010.

HE, M. *et al.* Production and Characterization of Cellulose Nanofibrils from Different Chemical and Mechanical Pulps. **Journal of Wood Chemistry and Technology ISSN:**, v. 38, p. 149–158, 2018.

HEINZE, T.; SEOUD, O. A. EL; KOSCHELLA, A. **Cellulose Derivatives Synthesis, Structure, and Properties**. Springer, 2018.

- HERRICK, F. W. *et al.* Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. **J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.**, v. 37, p. 1–3, 1983.
- HIETALA, M. *et al.* Extrusion processing of green biocomposites: Compounding, fibrillation efficiency, and fiber dispersion. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 6, p. 1–9, 2014.
- HO, T. T. T. *et al.* Nanofibrillation of pulp fibers by twin-screw extrusion. **Cellulose**, v. 22, n. 1, p. 421–433, 2015.
- HOLTZAPPLE, M. T. Hemicelluloses. *In*: TRUGO, L.; FINGLAS, P. M. (Eds.). . **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition**. 2. ed. [s.l.] Academic Press, 2003. p. 3060–3071.
- HU, C. *et al.* Optimizing cellulose fibrillation for the production of cellulose nanofibrils by a disk grinder. **Holzforschung**, v. 69, n. 8, p. 993–1000, 2015.
- HUANG, C. *et al.* Evaluating the possibility of using acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation wastewater for bacterial cellulose production by *Gluconacetobacter xylinus*. **Letters in Applied Microbiology I**. v. 60, p. 491–496, 2015.
- HUBBE, M. A. *et al.* Rheology of Nanocellulose-rich Aqueous Suspensions: A Review. **BioResources**, v. 12, n. 4, p. 9556–9661, 2017.
- IBÁ. **Dados do Relatório Ibá 2018 - Ano-base 2017**. Disponível em: <<https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/digital-sumarioexecutivo-2018.pdf>>. Acesso em: 2 jul. 2019.
- ISOGAI, A.; BERGSTRÖM, L. Preparation of cellulose nanofibers using green and sustainable chemistry. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 12, p. 15–21, 2018.
- IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 89, n. 2, p. 461–466, 2007.
- JIMÉNEZ-SAELICES, C. *et al.* Thermal Superinsulating Materials Made from Nanofibrillated Cellulose-Stabilized Pickering Emulsions. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 18, p. 16193–16202, 2018.
- 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, n. 1, p. 232–238, 2012.

JOSSET, S. *et al.* Energy consumption of the nanofibrillation of bleached pulp, wheat straw and recycled newspaper through a grinding process. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 29, n. 1, p. 167–175, 2014.

KANG, T.; PAULAPURO, H. New mechanical treatment for chemical pulp. **Part E: Journal of Process Mechanical Engineering**, v. 220, n. September 2005, p. 161–166, 2006.

KARANDE, V. S. *et al.* Nanofibrillation of Cotton Fibers by Disc Refiner and Its Characterization. **Fibers and Polymers**, v. 12, n. 3, p. 399–404, 2011.

KARGARZADEH, H.; MARIANO, M.; *et al.* Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. **Polymer**, v. 132, p. 368–393, 2017.

KARGARZADEH, H.; IOELOVICH, M.; *et al.* Methods for Extraction of Nanocellulose from Various Sources. *In*: KARGARZADEH, H. *et al.* (Eds.). . **Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites**. 1. ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2017. p. 849.

KARGARZADEH, H. *et al.* **Advances in cellulose nanomaterials**. Springer Netherlands, 2018. v. 25

KARIM, Z. *et al.* High-flux affinity membranes based on cellulose nanocomposites for removal of heavy metal ions from industrial effluents. **RSC Advances**, p. 20644–20653, 2016.

KLEMM, D. *et al.* **Comprehensive Cellulose Chemistry - Fundamentals and Analytical Methods**. Weinheim: WILEY-VCH, 1998. v. I

KLEMM, D. *et al.* Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.

KONTTURI, E.; TAMMELIN, T.; ÖSTERBERG, M. Cellulose - Model films and the fundamental approach. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 12, p. 1287–1304, 2006.

KUMAR, V. *et al.* Comparison of nano- and microfibrillated cellulose films. **Cellulose**, v. 21, n. 5, p. 3443–3456, 2014.

LANDIM, A. S. *et al.* Application of cationic hemicelluloses produced from corn husk as polyelectrolytes in sewage treatment. **Polimeros**, v. 23, n. 4, p. 468–472, 2013.

LAVOINE, N. *et al.* Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 735–764, 2012.

LINDSTRÖM, T. Current Opinion in Colloid & Interface Science Aspects on nanofibrillated cellulose (NFC) processing, rheology and NFC- film properties. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 29, p. 68–75, 2017.

MARIANO, M.; KISSI, N. EL; DUFRESNE, A. Cellulose Nanocrystals and Related Nanocomposites : Review of some Properties and Challenges. **JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART B: POLYMER PHYSICS**, v. 52, p. 791–806, 2014.

MATCHES. **Matches' Process Equipment Cost Estimates**. Disponível em: <<http://www.matche.com/equipcost/Default.html>>. Acesso em: 10 dez. 2018.

MATYJASZEWSKI, K.; MOLLER, M. **Polymer Science: A Comprehensive Reference Volume 10 Polymer for a Sustainable Environment and Green Energy**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2012. v. 10

MCDONALD, A. G.; DONALDSON, L. A. Wood, Constituents of. *In*: BUSCHOW, K. H. J. *et al.* (Eds.). . **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. 1. ed. [s.l.] Pergamon, 2001. p. 9612–9615.

MIETTINEN, A.; CHINGA-CARRASCO, G.; KATAJA, M. Three-Dimensional Microstructural Properties of Nanofibrillated Cellulose Films. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 15, p. 6423–6440, 2014.

MISSOUM, K.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Nanofibrillated cellulose surface modification: A review. **Materials**, v. 6, n. 5, p. 1745–1766, 2013.

MOON, R. J. *et al.* Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941–3994, 2011.

NAIR, S. *et al.* Characterization of cellulose nanofibrillation by micro grinding. **J Nanopart Res**, v. 16, p. 2348–2358, 2014.

NAIR, S. S. *et al.* High performance green barriers based on nanocellulose. **Sustainable Chemical Processes**, v. 2, n. 23, p. 1–7, 2014.

NAIR, S. S.; YAN, N. Effect of high residual lignin on the thermal stability of nanofibrils and its enhanced mechanical performance in aqueous environments. **Cellulose**, v. 22, n. 5, p. 3137–3150, 2015.

NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 78, n. 4, p. 547–552, 2004.

NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. **Applied Physics A**, v. 80, p. 155–159, 2005.

NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 2–25, 2016.

NOGI, M. *et al.* Optically Transparent Nanofiber Paper. **Advanced Materials**, v. 21, n. 16, p. 1595–1598, 2009.

NOVAES, E. *et al.* Lignin and biomass: A negative correlation for wood formation and lignin content in trees. **Plant Physiology**, v. 154, n. 2, p. 555–561, 2010.

O’SULLIVAN, A. C. Cellulose: The structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, n. 3, p. 173–207, 1997.

OHKAWA, K. *et al.* Preparation of Pure Cellulose Nanofiber via Electrospinning. **Textile Research Journal**, v. 79, n. 15, p. 1396–1401, 2009.

OKSANEN, T.; BUCHERT, J.; VIKARI, L. The role of hemicelluloses in the hornification of bleached kraft pulps. **Holzforschung**, v. 51, n. 4, p. 355–360, 1997.

PÉREZ, S.; SAMAIN, D. Structure and Engineering of Celluloses. *In*: HORTON, D. (Ed.). **Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry**. [s.l.] Academic Press, 2010. v. 64p. 26–116.

PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D. **Plant Design and Economics for Chemical Engineers**. 4. ed. [s.l.] McGraw-Hill, 1991.

QING, Y. *et al.* High-performance cellulose nanofibril composite films. **BioResources**, v. 7, n. 3, p. 3064–3075, 2012.

QUIÉVY, N. *et al.* Influence of homogenization and drying on the thermal stability of microfibrillated cellulose. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 306–314, 2010.

RALPH, J. *et al.* Lignins: Natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenylpropanoids. **Phytochemistry Reviews**, v. 3, n. 1–2, p. 29–60, 2004.

REN, J.; SUN, R. Hemicelluloses. *In*: **Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels**. 1. ed. [s.l.] Elsevier, 2010. p. 73–130.

RITTER, S. K. **Lignocellulose: A Complex Biomaterial**. Disponível em: <<https://cen.acs.org/articles/86/i49/Lignocellulose-Complex-Biomaterial.html>>.

ROY L. WHISTLER. Hemicellulose. *In*: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N. (Eds.). . **Industrial Gums**. 3. ed. [s.l.] Academic Press, 2012. p. 295–308.

SAFWAT, E. *et al.* Injectable TEMPO-oxidized nanofibrillated cellulose/biphasic calcium phosphate hydrogel for bone regeneration. **Journal of Biomaterials Applications**, v. 32, n. 10, p. 1371–1381, 2018.

SAITO, T. *et al.* Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 6, p. 3–7, 2006.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 612–626, 2005.

SANTOS, R. B. *et al.* Lignin structural variation in hardwood species. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 19, p. 4923–4930, 2012.

SAXENA, I. M.; BROWN, R. M. Cellulose Biosynthesis : Current Views and Evolving Concepts. **Annals of Botany**, v. 96, p. 9–21, 2005.

SHELLER, H. V.; ULVSKOV, P. Hemicelluloses. **Annual Review of Plant Biology**, v. 61, n. 1, p. 263–289, 2010.

SEGAL, L. *et al.* An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.

SHARMA, A. *et al.* Commercial application of cellulose nano-composites – A review. **Biotechnology Reports**, n. 2018, p. e00316, 2019.

SHEN, D. K.; GU, S.; BRIDGWATER, A. V. The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: Cellulose and hemicellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 1, p. 39–45, 2010.

SINNOTT, R. K. **Chemical Engineering Design**. 4. ed. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. v. 6

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. **Polymers**, v. 2, n. 4, p. 728–765, 2010.

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

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. 2. ed. [s.l.] Academic Press, 1993.

SOFLA, M. R. K. *et al.* A comparison of cellulose nanocrystals and cellulose nano fi bres extracted from bagasse using acid and ball milling methods. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 7, 2016.

SOUZA, D. T. DE; ONOYAMA, M. M.; SANTOS, P. S. S. Celulose proveniente de fibras alternativas: uma solução viável? **Agroenergia em Revista**, v. 4, n. 9, p. 64–67, 2015.

SPENCE, K. L. *et al.* A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. **Cellulose**, v. 18, n. 4, p. 1097–1111, 2011.

STELTE, W.; SANADI, A. R. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from two commercial hardwood and softwood pulps. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 24, p. 11211–11219, 2009.

STOKKE, D. D.; WU, Q.; HAN, G. **Introduction to wood and natural fiber composites**. Nova Delhi: John Wiley & Sons, Inc, 2013.

SUN, X. F. *et al.* Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. **Carbohydrate Research**, v. 340, p. 97–106, 2005.

SYVERUD, K.; STENIUS, Æ. P. Strength and barrier properties of MFC films Strength and barrier properties of MFC films. **Cellulose**, v. 16, p. 75–85, 2009.

SYVERUD, K.; STENIUS, P. Strength and barrier properties of MFC films. **Cellulose**, v. 16, n. 1, p. 75–85, 2009.

TANIGUCHI, T.; OKAMURA, K. New Films Produced from Microfibrillated Natural Fibres. **Polymer International**, v. 47, p. 291–294, 1998.

TAPPI. **Production Summary of Cellulose Nanomaterials**. Disponível em: <<https://www.tappinano.org/whats-up/production-summary/>>. Acesso em: 10 nov. 2019.

TOWLER, G.; SINNOTT, R. **Chemical Engineering Design Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design**. 2. ed. [s.l.] Butterworth heinemann, 2008.

TRIBOT, A. *et al.* Wood-lignin: Supply, extraction processes and use as bio-based material. **European Polymer Journal**, v. 112, n. October 2018, p. 228–240, 2019.

TURBAK, A. F.; SNYDER, F. W.; SANDBERG, K. R. Microbrillated cellulose , a new cellulose product:properties, uses, and commercial potential Abstract. **J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp**, v. 37, p. 2–4, 1983.

VANHOLME, R. *et al.* Lignin biosynthesis and structure. **Plant Physiology**, v. 153, n. 3, p. 895–905, 2010.

VEIGEL, S.; WEIGL, M.; GINDL-ALTMUTTER, W. Particle Board and Oriented Strand Board Prepared with Nanocellulose-Reinforced Adhesive. **Journal of Nanomaterials**, 2012.

VELÁSQUEZ-COCK, J. *et al.* Influence of combined mechanical treatments on the morphology and structure of cellulose nanofibrils : Thermal and mechanical properties of the resulting films. **Industrial Crops and Products**, v. 85, p. 1–10, 2016.

VEN, T. VAN DE; GODBOUT, L. **CELLULOSE – Fundamental Aspects**. Rijeka: InTech, 2013.

VIRTANEN, S. *et al.* Chemically modified cellulose nanofibril as an additive for two-component polyurethane coatings. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 19, p. 1–14, 2017.

WANG, H. M. *et al.* Structural characteristics of lignin macromolecules from different eucalyptus species. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 12, p. 11618–11627, 2017.

WANG, Q. Q. *et al.* Morphological development of cellulose fibrils of a bleached eucalyptus pulp by mechanical fibrillation. **Cellulose**, v. 19, n. 5, p. 1631–1643, 2012.

WANG, Q.; ZHU, J. Y. Effects of mechanical fibrillation time by disk grinding on the properties of cellulose nanofibrils. **Tappi Journal**, v. 15, n. 6, p. 419–423, 2016.

WANG, X. *et al.* Contributions of basic chemical components to the mechanical behavior of wood fiber cell walls as evaluated by nanoindentation. **BioResources**, v. 11, n. 3, p. 6026–6039, 2016.

WERTZ, J.-L.; BÉDUÉ, O.; MERCIER, J. P. **Cellulose Science and Technology**. Lausanne: EPFL Press, 2010.

XIE, J.; LI, J. Smart drug delivery system based on nanocelluloses. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 2, n. 1, p. 1–3, 2017.

YANG, H. *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

YOUSEFI, H. *et al.* Comparative study of paper and nanopaper properties prepared from bacterial cellulose nanofibers and fibers/ground cellulose nanofibers of canola straw. **Industrial Crops & Products**, v. 43, p. 732–737, 2013.

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

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 1086–1093, 2010.