

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

**Efeito da utilização de complexos com Celulose Nanofibrilada e Polieletrólito
nas propriedades de papéis de fibra longa**

Isabela Cabral Ferreira
Magister Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

ISABELA CABRAL FERREIRA

**Efeito da utilização de complexos com Celulose Nanofibrilada e Polieletrólito
nas propriedades de papéis de fibra longa**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientadora: Deusanilde de Jesus Silva

Coorientadores: Jose Mauro de Almeida
Ana M. M. L. Carvalho

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

F383e
2024
Ferreira, Isabela Cabral, 2025-
Efeito da utilização de complexos com celulose
nanofibrilada e polieletrólito nas propriedades de papéis de fibra
longa / Isabela Cabral Ferreira. – Viçosa, MG, 2024.
1 dissertação eletrônica (63 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Deusanilde de Jesus Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2024.

Referências bibliográficas: f. 56-63.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2025.121>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Papel - Testes. 2. Embalagens de papel. 3. Celulose.
4. Carga e distribuição elétrica. I. Silva, Deusanilde de Jesus,
1963-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
III. Título.

CDD 22. ed. 676.27

ISABELA CABRAL FERREIRA

Efeito da utilização de complexos com Celulose Nanofibrilada e Polieletrólito nas propriedades de papéis de fibra longa

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 22 de novembro de 2024.

Assentimento:

Isabela Cabral Ferreira
Autora

Deusanilde de Jesus Silva
Orientadora

Essa dissertação foi assinada digitalmente pela autora em 14/03/2025 às 10:10:09 e pela orientadora em 14/03/2025 às 11:09:14. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **2LHZ.HLIT.LYV5** e clique no botão 'Validar documento'.

AGRADECIMENTOS

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

A Deus, por me permitir superar todos os obstáculos encontrados ao longo deste trabalho.

Aos meus pais, Rita e Adilson, ao meu irmão Junior, e ao meu noivo Genilson, por sempre me apoiarem e estarem ao meu lado.

Às minhas amigas Julia, Krisnna e Amanda, que me acompanharam e incentivaram nos momentos difíceis.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Química pela oportunidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

A todos os funcionários e colegas do Laboratório de Celulose e Papel (LCP – DEF/UFV), pelo apoio e ajuda na execução das análises.

À minha orientadora, professora Deusanilde de Jesus da Silva, pela orientação, desempenhando essa função com dedicação e amizade, além das correções e ensinamentos que me permitiram apresentar um melhor desempenho no meu processo de formação profissional.

À coorientadora, professora Ana Márcia Macedo Ladeira de Carvalho, não só contribuiu com correções e ensinamentos, mas também abriu as portas do LPC, confiando no meu trabalho e pela sua amizade ao longo desses anos.

Ao coorientador, professor José Mauro de Almeida, pelas correções e ensinamentos que me permitiram apresentar um melhor trabalho.

Aos professores, Taila Veloso de Oliveira e Renê Chagas da Silva, pela parceria, por abrirem as portas de seus laboratórios e pela ajuda com as análises.

Ao Químico Industrial Wagner José Moreira, da empresa LAB Química Ltda, pelo fornecimento do polieletrólito catiônico e disponibilização do equipamento de medição de demanda iônica, e ao professor Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori, da UFPR, pela doação de amostra de celulose nanofibrilada.
OBRIGADA!

“ O próprio Senhor irá à sua frente e estará com você; ele nunca o deixará, jamais o abandonará. Não tenha medo, nem se acovarde. ”
(Deuteronômio 31:8)

RESUMO

FERREIRA, Isabela Cabral, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, novembro de 2024. **Efeito da utilização de complexos com Celulose Nanofibrilada e Polieletrólito nas propriedades de papéis de fibra longa.** Orientadora: Deusanilde de Jesus Silva. Coorientadores: Jose Mauro de Almeida e Ana Marcia Macedo Ladeira Carvalho.

Neste trabalho, foram avaliados complexos estruturados com celulose nanofibrilada (CNF) e polieletrólito catiônico (Poli-DADMAC), referido ao longo do texto por complexo CNF-P, sendo estes produzidos em sete níveis de razão de densidade de carga ($q+/q-$), com o objetivo de melhorar as propriedades de papéis para embalagens. Além do efeito na qualidade do papel, foi avaliado o efeito desses complexos nas variáveis operacionais de retenção e drenagem da suspensão fibrosa. Para comparação, foram realizados ensaios de referência sem adição dos complexos CNF-P. Polpa de celulose de Pinus não branqueada, com grau de deslignificação correspondente ao número kappa médio de 95, foi utilizada nos ensaios. A polpa foi previamente refinada e lavada, para atingir o grau de refino correspondente ao °SR 19. Os complexos, em meio aquoso, foram formados a partir de CNF-P, esta última obtida a partir de fibra eucalipto branqueada. A execução do trabalho considerou as densidades de carga dos dois materiais em valores de pH e força iônica fixos ($7,0 \pm 0,5$ e $10 \pm 3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente) para avaliar a máxima retenção dos sólidos na estrutura do papel e sua qualidade por meio de interações, especialmente, eletrostáticas. Os complexos CNF-P, para os níveis 0/0; 100/0; 100/25; 100/50; 100/75; 100/100, 0/100 de razões de carga ($q+/q-$), resultou em suspensões com estruturas de equilíbrio com densidade de carga distintas quando comparadas às suspensões com os componentes isolados, CNF e polieletrólito. Essa associação possibilitou a formação de complexos com densidades de carga residual variadas, o que permitiu diferentes graus de interação com as superfícies das fibras do papel, as quais estavam carregadas negativamente em meio aquoso. Os complexos melhoraram as propriedades do papel e as variáveis de processo estudadas, especialmente quando foi produzida com 3% de CNF base polpa, aumentando o índice de tração em ~20% ($q+/q-=100/100$) em relação à referência ($q+/q-=0/0$). Para resistência à passagem de ar, foi observado um aumento de ~165% ($q+/q-=100/75$), quando utilizado o mesmo nível de CNF-P, e redução da taxa de permeabilidade ao vapor d'água em ~15% ($q+/q-=100/100$), propriedade importante para papéis para embalagens de alimentos. Ainda, houve impacto positivo na retenção de sólidos da água drenada em ~229% ($q+/q-=100/75$) quando empregado o mesmo nível de 3% de CNF, permitindo maior

reaproveitamento da água branca e redução do consumo específico de água.

Palavras-chave: Nanotecnologia; Complexos com celulose nanofibrilada e polieletrólito catiônico; Papéis para embalagens; Retenção e drenagem; Resistência físico-mecânicas.

ABSTRACT

FERREIRA, Isabela Cabral, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, November, 2024. **Effect of the use of complexes with Nanofibrillated cellulose and Polyelectrolyte on the properties of long fiber papers.** Adviser: Deusanilde de Jesus Silva. Co-advisers: Jose Mauro de Almeida and Ana Marcia Macedo Ladeira Carvalho.

In this study, complexes structured with nanofibrillated cellulose (NFC) and cationic polyelectrolyte (Poly-DADMAC), referred to throughout the text as NFC-P complex, were evaluated. These complexes were produced at seven levels of charge density ratio ($q+/q-$), aiming to improve the properties of packaging paper. In addition to the effect on paper quality, the impact of these complexes on the operational variables of retention and drainage of the fiber suspension was evaluated. For comparison, reference tests were performed without the addition of NFC-P complexes. Unbleached Pinus cellulose pulp, with a delignification degree corresponding to an average kappa number of 95, was used in the tests. The pulp was previously refined and washed to achieve a refining degree equivalent to °SR 19. The complexes, in an aqueous medium, were formed from NFC-P, the latter obtained from bleached eucalyptus fiber. The study considered the charge densities of the two materials at fixed pH and ionic strength values (7.0 ± 0.5 and $10 \pm 3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectively) to evaluate the maximum retention of solids in the paper structure and its quality through interactions, especially electrostatic ones. The NFC-P complexes, at the levels 0/0; 100/0; 100/25; 100/50; 100/75; 100/100, 0/100 of charge ratios ($q+/q-$), resulted in suspensions with equilibrium structures and distinct charge densities when compared to the suspensions with the isolated components, NFC and polyelectrolyte. This association enabled the formation of complexes with varied residual charge densities, allowing different degrees of interaction with the surfaces of paper fibers, which were negatively charged in an aqueous medium. The complexes improved the paper properties and the studied process variables, especially when produced with 3% NFC based on pulp, increasing the tensile index by approximately 20% ($q+/q-=100/100$) compared to the reference ($q+/q-=0/0$). For air resistance, an increase of approximately 165% ($q+/q-=100/75$) was observed when using the same level of NFC-P, along with a reduction in the water vapor permeability rate by approximately 15% ($q+/q-=100/100$), an important property for food packaging papers. Furthermore, there was a positive impact on the retention of solids in the drained water by approximately 229% ($q+/q-=100/75$) when employing the same 3% NFC level, allowing greater reuse of white water and a reduction in specific water consumption.

Keywords: Nanotechnology; Complexes of nanofibrillated cellulose and cationic polyelectrolyte; Packaging papers; Retention and drainage; Physical-mechanical strength.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Polímero celulose, poli (1,4'-anidro-celobiose).....	16
Figura 2. Representação das ligações intra e intermoleculares entre as cadeias de celulose. Ligações intracadeia são representadas por linhas pontilhadas finas e as intercadeia por linhas pontilhadas grossas.....	17
Figura 3. Representação da fibra celulósica, das macro e microfibrilas, e das moléculas de celulose.....	18
Figura 4. Representação das regiões cristalina e amorfas das microfibrilas de celulose.....	18
Figura 5. Ilustração de nanofibrilas de celulose.....	20
Figura 6. Celulose nanofibrilada ~3% de pasta aquosa.....	21
Figura 7. Esquema da origem das nanoceluloses.....	22
Figura 8. Representação estrutural do emaranhamento da fibra de celulose e do agente de reforço CNF no papel.....	28
Figura 9. Representação esquemática das etapas do trabalho.....	33
Figura 10. Representação da adsorção das estruturas de complexos CNF-P à superfície das fibras.....	36
Figura 11. Imagens de nanofibrilas de celulose emaranhadas. Imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	42
Figura 12. Efeito do nível de CNF e da razão de carga no Volume específico aparente dos papéis com 0,5; 1,5 e 3,0 % de CNF para os tratamentos, T0= 0/0; T1=100/0; T2= 100/25; T3= 100/50; T4= 100/75; T5= 100/100, e T6= 0/100. Médias, seguidas das mesmas letras maiúscula, entre os níveis de CNF (0,5; 1,5, e 3%), e minúscula, entre os tratamentos (T0 a T6), dentro de cada nível, não diferem entre si, pelo teste de Tukey (P < 0,05).....	44
Figura 13. Efeito do nível de CNF e da razão de carga no índice de tração (A) e no módulo de elasticidade (B) dos papéis com 0,5; 1,5 e 3,0 % de CNF para os tratamentos, T0= 0/0; T1=100/0; T2= 100/25; T3= 100/50; T4= 100/75; T5= 100/100, e T6= 0/100. As médias seguidas das mesmas letras maiúscula, entre os níveis de CNF, e minúscula, entre os tratamentos, dentro de cada nível, não diferem entre si pelo teste de Tukey (P < 0,05).....	46
Figura 14. Efeito do nível de CNF e da razão de carga no índice de rasgo dos papéis com 0,5; 1,5 e 3,0 % de CNF para os tratamentos, T0= 0/0; T1=100/0; T2= 100/25;	

T3= 100/50; T4= 100/75; T5= 100/100, e T6= 0/100. As médias seguidas das mesmas letras maiúsculas, entre os níveis de CNF, e minúscula, entre os tratamentos, dentro de cada nível, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).47

Figura 15. Efeito do nível de CNF e da razão de carga na resistência à passagem de ar dos papéis com 0,5; 1,5 e 3,0 % de CNF para os tratamentos, T0= 0/0; T1=100/0; T2= 100/25; T3= 100/50; T4= 100/75; T5= 100/100, e T6= 0/100. As médias seguidas das mesmas letras maiúscula, entre os níveis de CNF, e minúscula, entre os tratamentos, dentro de cada nível, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).48

Figura 16. Efeito do nível de CNF e da razão de carga na taxa de permeabilidade ao vapor de d'água dos papéis com 0,5; 1,5 e 3,0 % de CNF para os tratamentos, T0= 0/0; T1=100/0; T2= 100/25; T3= 100/50; T4= 100/75; T5= 100/100, e T6= 0/100. As médias seguidas das mesmas letras maiúscula, entre os níveis de CNF, e minúscula, entre os tratamentos, dentro de cada nível, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).49

Figura 17. Efeito do nível de CNF e da razão de carga nos resultados de turbidez (A) e de concentração de sólidos da água drenada (B), com 0,5; 1,5 E 3,0 % DE CNF para os tratamentos, T0= 0/0; T1=100/0; T2= 100/25; T3= 100/50; T4= 100/75; T5= 100/100, e T6= 0/100. As médias seguidas das mesmas letras maiúscula, entre os níveis de CNF, e minúscula, entre os tratamentos, dentro de cada nível, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).51

Figura 18. Efeito do nível de CNF e da razão de carga no volume de água drenado com 0,5; 1,5 e 3,0 % de CNF para os tratamentos, T0= 0/0; T1=100/0; T2= 100/25; T3= 100/50; T4= 100/75; T5= 100/100, e T6= 0/100. As médias seguidas das mesmas letras maiúscula, entre os níveis de CNF, e minúscula, entre os tratamentos, dentro de cada nível, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).52

Figura 19. Demanda iônica da água drenada com 0,5; 1,5 e 3,0 % de CNF para os tratamentos, T0= 0/0; T1=100/0; T2= 100/25; T3= 100/50; T4= 100/75; T5= 100/100, e T6= 0/100. As médias seguidas das mesmas letras maiúsculas, entre os níveis de CNF, e minúscula, entre os tratamentos, dentro de cada nível, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Aplicações de CNF como aditivo para fabricação de papel	26
Tabela 2. Procedimentos analíticos utilizados para análise da polpa de alto kappa.	34
Tabela 3. Volumes da solução de polieletrólito, da suspensão de nanofibrilas e de água deionizada utilizados nos testes	35
Tabela 4. Valores de parâmetros morfológicos da polpa de alto kappa.	41

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVO	15
3. REVISÃO DE LITERATURA	16
3.1. Celulose	16
3.2. Nanoceluloses	18
2.1.1. Obtenção da celulose nanofibrilada	21
2.1.2. Caracterização da celulose nanofibrilada.....	23
2.2. Aplicações com celulose nanofibrilada	24
2.2.1. Aplicação da celulose nanofibrilada na produção de papel.....	25
2.2.2. Incorporação da CNF em suspensões de fibras para produção de papéis	27
2.2.3. Retenção, drenagem e floculação na fabricação de papel.....	28
2.2.4. Agentes de resistência a úmido e a seco usados comercialmente	31
2.2.5. Viabilidade comercial e custos da produção de papel para embalagens com CNF	32
4. MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1. Materiais	33
4.2. Métodos	33
2.2.6. Caracterização da polpa de alto kappa	34
2.2.7. Determinação da densidade de carga da solução de polieletrólito e da suspensão de nanofibrilas.....	34
2.2.8. Caracterização das estruturas de polieletrólito e nanofibrilas de celulose	34
2.2.9. Preparação dos complexos CNF-Polieletrólito	35
2.2.10. Preparo da polpa e da suspensão de fibras de celulose.....	36
2.2.11. Adsorção dos complexos CNF-P à superfície das fibras.....	36
2.2.12. Formação de folhas.....	37

2.2.13. Avaliação da retenção de finos e drenagem da água no processo de fabricação do papel	37
2.2.14. Caracterização da CNF por Microscopia Eletrônica de Varredura	37
2.2.15. Testes físico-mecânicos dos papéis	37
2.2.16. Taxa de permeabilidade a vapor d'água (TPVA)	38
2.2.17. Demanda iônica	38
2.2.18. Tratamento estatístico	39
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
3.1. Caracterização da polpa de Alto Kappa	39
3.2. Caracterização da CNF por Microscopia Eletrônica de Varredura	41
3.3. Efeito da aplicação dos complexos CNF-P nas propriedades físico-mecânicas de papel para embalagens	42
3.4. Efeito da aplicação dos complexos CNF-P na retenção e drenagem	50
3.5. Efeito da aplicação dos complexos CNF-P na demanda iônica	53
4. CONCLUSÕES	54
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	55
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a crescente demanda por materiais sustentáveis tem levado o mercado a buscar por substitutos de fontes renováveis. Na área de embalagens, devido às preocupações ambientais por parte dos consumidores que procuram por materiais seguros; duráveis; de baixa toxicidade, de rápida biodegradabilidade e que ofereçam resistência física e mecânica compatíveis com a aplicação, a inovação na área de papel e celulose tem sido impulsionada (SAMYN et al., 2018).

Para melhorar e ampliar a aplicação de papéis como embalagens, tem-se investido na nanotecnologia como alternativa ao tratamento mecânico das fibras de celulose e da adição de produtos químicos.

Nesse contexto, a construção de estruturas usando nanocelulose e polieletrólitos pode ser uma alternativa para aumentar o desempenho dos papéis existentes ou o desenvolvimento de outros visando novas aplicações. Segundo Singha et al. (2019), esses componentes estão sendo amplamente empregados para superar limitações dos materiais de embalagens, principalmente para armazenamento de alimentos, a fim de melhorar as propriedades físicas, mecânicas e de barreira a gases, como oxigênio e dióxido de carbono, e ao vapor d'água.

Dessa forma, as nanoceluloses possuem como vantagem a capacidade de potencializar a formação, de em quantidade expressiva, de ligações de hidrogênio entre as suas fibras devido à sua superfície específica elevada, resultando em uma rede densa, e resistente e com melhores propriedades de (SAMYN et al., 2018). Ademais, se trata de um material biodegradável e originado da própria polpa de celulose, cuja produção já está bem consolidada e tem escala industrial.. Ainda, das nanoceluloses comerciais, destacam-se a nanofibrilada e a nanocristalina que, embora tenham composição química semelhante, se diferem em morfologia, tamanho de partícula e cristalinidade, conferindo propriedades diferentes aos produtos quanto ao processo de obtenção e sua aplicação (PHANTHONG et al., 2018).

Os materiais celulósicos têm sido utilizados juntamente com alguns polieletrólitos para formação de estruturas em dimensões nano, que possuem tanto cargas positivas quanto negativas, conferindo um caráter polianfóteros a essas nanopartículas (SILVA et al., 2015; SONG et al., 2006). Portanto, encontra-se na literatura o desenvolvimento de polieletrólitos catiônico e aniônico (SILVA et al., 2013), assim como, a aplicação de polieletrólitos em multicamadas sobre fibras celulósicas (WAGBERG, 2002), para

melhoria da resistência mecânica do papel.

As propriedades do papel também são bastante influenciadas pelo processo de refinação. Durante essa etapa, as fibras são modificadas mecanicamente, em maior ou menor intensidade, para expor as fibrilações internas e externas da celulose (MALACHOWSKA et al, 2023). Essas modificações resultam em melhorias das propriedades de resistência do produto acabado, uma vez que aumenta o entrelaçamento entre as fibras na folha de papel, proporcionada pelo aumento da área de contato (maior flexibilidade - fibrilação interna) e pela formação de maior número de ligações de hidrogênio (fibrilações interna e externa) durante a etapa de secagem (KOSEL et al., 2019, YANG et al., 2021).

Um aspecto relevante da etapa de refino é o seu elevado consumo de energia requerido para proporcionar as propriedades desejadas ao material, sendo substancial à composição do custo da fabricação do papel. Como desvantagem, tem-se que, em termos operacionais da máquina, em função do maior número de sítios de adsorções de água, tanto pelo aumento do teor de finos quanto pelas exposições das fibrilações, mais difícil é a etapa de drenagem e maior é o consumo de vapor na etapa de secagem. Também, devido ao aumento do teor de sólidos na água branca, resultante da possível delaminação e rompimento das paredes das fibras de celulose, com aumento da carga orgânica, um impacto pode ser observado no teor de aditivos adicionados, na razão retenção/drenagem e na carga orgânica da água branca destinada ao tratamento de efluentes.

Assim, alternativas que possam melhorar as propriedades dos papéis, com preservação da estrutura da fibra de celulose, mesmo com dispêndio de energia, podem ser interessantes tanto no aspecto operacional quanto em aspectos técnicos e econômicos para a fabricação de papéis para embalagens.

2. OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o efeito da utilização de complexos CN-P construídos, principalmente, a partir de interações eletrostáticas entre a celulose nanofibrilada, de carga negativa, e um polieletrólito, de carga positiva, nas propriedades físico mecânicas e de barreira de papéis para aplicação em embalagens e nos parâmetros de retenção de partículas finas e eficiência de drenagem da água em suspensão de fibras de celulose de *Pinus*.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Celulose

A celulose é um polímero linear, formado por unidades repetidas de glicose, unidas por ligações β -1,4 (Figura 1). Sua fórmula geral é $(C_6H_{10}O_5)_n$. A cadeia de celulose contém grupos hidroxila nas unidades de glicose posicionadas nos átomos de carbono C2, C3 e C6. Essas hidroxilas são responsáveis pela capacidade da celulose em formar ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares e de criar uma estrutura rígida, de baixa acessibilidade e reatividade com outros compostos (Figura 2). Também são responsáveis pela formação de derivados de celulose. Na forma livre, as hidroxilas também contribuem para a capacidade da celulose em absorver e reter umidade (TRACHE et al., 2020). Na madeira, a celulose faz parte da estrutura da parede celular das fibras e está presente, principalmente, na parede secundária. Essas fibras desempenham papel importante ao fornecer rigidez e reforço mecânico à estrutura da madeira.

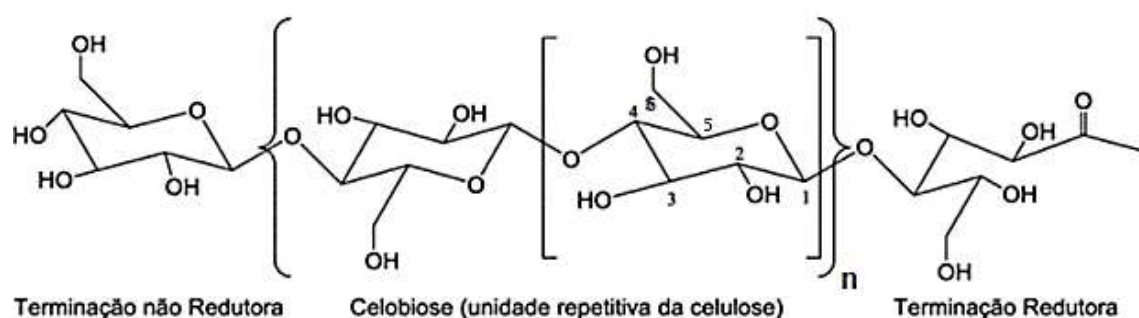


Figura 1. Polímero celulose, poli (1,4'-anidro-celobiose).

Fonte: Lengowski et al. (2019)

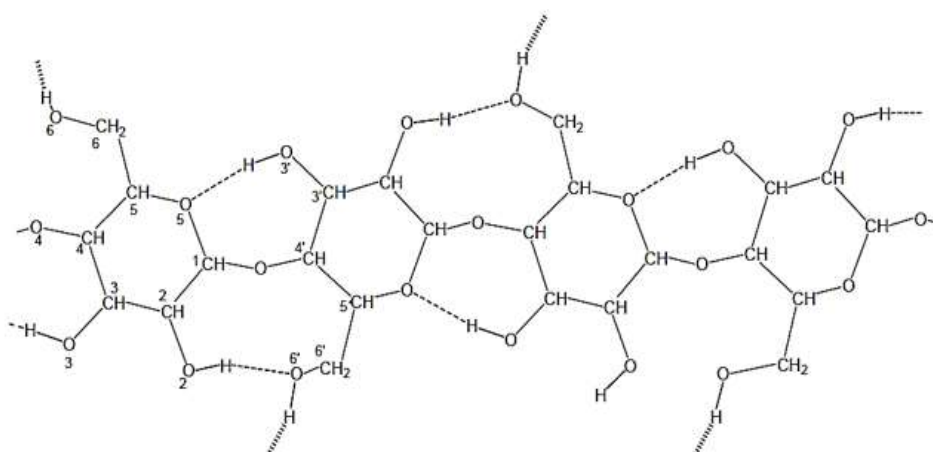


Figura 2. Representação das ligações intra e intermoleculares entre as cadeias de celulose. Ligações intracadeia são representadas por linhas pontilhadas finas e as intercadeia por linhas pontilhadas grossas.

Fonte: Maréchal (2007).

Segundo Khodayari et al. (2021), a celulose, por meio de ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares (Figura 2), forma estruturas nano e microfibrilares que compõem as fibrilas e, posteriormente, as fibras de celulose (Figura 3). Da forma como é sintetizada na natureza, o material celulósico é classificado como semicristalino, apresentando regiões cristalinas (Figura 4), por cadeias de celulose estruturadas de forma organizadas, e regiões amorfas (Figura 4), as quais apresentam as cadeias de celulose de forma desorganizadas. Devido à organização hierárquica das microfibrilas na parede celular das fibras de celulose natural, sua estrutura pode ser desmembrada em morfologias micro e nanométricas, como fibrilas individuais ou feixes elementares de fibrilas. Os materiais nanocelulósicos, fibrilares ou cristalinos, apresentam dimensões e morfologias distintas, dependendo também da fonte de matéria-prima e do processo de obtenção.

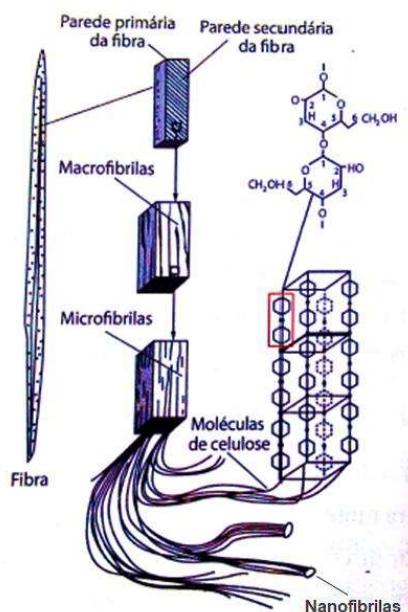


Figura 3. Representação da fibra celulósica, das macro e microfibrilas, e das moléculas de celulose.

Fonte: Koga (1988).



Figura 4. Representação das regiões cristalina e amorfas das microfibrilas de celulose.

Fonte: Adaptada de Nanoestruturas de Celulose: Aplicações Tecnológicas Emergentes¹.

3.2. Nanoceluloses

A partir das fibras celulósicas, é possível obter nanomateriais, sendo as celuloses nanocristalina e nanofibrilada as mais relevantes para aplicações comerciais. Embora esses materiais sejam semelhantes em composição química, eles se diferem em morfologia, dimensões de partícula, cristalinidade e em certas propriedades em

¹<<https://www.revistaminerva.pt/nanoestruturas-de-celulose-aplicacoes-tecnologicas-emergentes/>> acesso em: 12/11/2024.

função das diferenças na fonte de matérias-primas e dos métodos de extração e isolamento utilizados (PHANTHONG et al., 2018).

A celulose nanocristalina (CNC) e a nanofibrilada (CNF) possuem excelentes propriedades mecânicas, ópticas, reológicas e de barreira quando adicionadas em outras matrizes poliméricas. Sua biocompatibilidade e biodegradabilidade as tornam úteis para diversas aplicações em produtos biomédicos, alimentícios e cosméticos; como agente de reforço em filmes e revestimentos; como componente de materiais para embalagem, como agentes encapsulantes para administração de medicamentos, como reforço de membranas de filtração, de eletrônicos flexíveis e de nanocompósitos poliméricos (SAMYN et al., 2018).

Os nanocristais de celulose são cristais rígidos, semelhantes a hastes, com diâmetro na faixa de 5 a 20 nm e comprimento na faixa de 200 a 500 nm. São Tanto os CNC quanto os CNF são caracterizados por apresentarem elevada razão de aspecto; baixa densidade; resistência à tração; rigidez; elevada superfície específica e superfície quimicamente modificável (MOON et al., 2023). Todavia, as nanofibriladas, composta por aglomerado de fibrilas, apesar de possuírem diâmetros semelhantes, podem se estender até alguns micrômetros de comprimento, resultando em proporções de aspecto muito mais elevadas e formação de estruturas de rede semelhantes a teias flexíveis (Figura 5) (SHI et al., 2022). Também se diferem pelo seu aspecto leitoso (MOON et al., 2023).

A CNC e a CNF podem ser obtidas a partir de uma variedade de fontes de matérias-primas como tunicados, bactérias e plantas, incluindo madeira e resíduos agrícolas, por meio de processos químicos, mecânicos e enzimáticos. No entanto, a madeira, mais especificamente, suas fibras, é a matéria-prima mais amplamente disponível e de baixo custo (PHANTHONG et al., 2018; SHI et al., 2022).

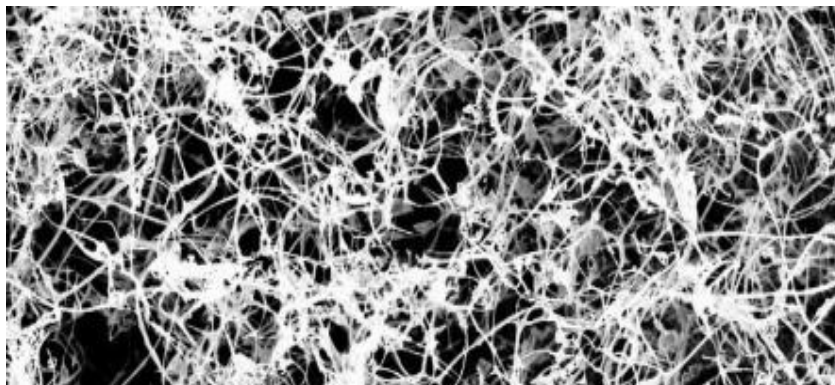


Figura 5. Ilustração de nanofibrilas de celulose

Fonte: Process Development Center, University of Maine².

A CNF, ilustrada nas Figuras 5 e 6, tem ganhado destaque nas últimas décadas devido às suas propriedades e aplicações diversas em diferentes setores, além do seu rendimento ser maior quando comparado ao da CNC (MOON et al., 2023). Este tipo de nanocelulose desperta grande interesse em fábricas de papel, especialmente quando destinado à produção de papéis para embalagens. Sua superfície apresenta uma elevada concentração de grupos hidroxilas, permitindo à incorporação de moléculas ou à interação com polieletrólitos, e tem o objetivo de melhorar o desempenho ou desenvolver novas funcionalidades à celulose. Além disso, a CNF adquire carga aniônica, quando em suspensão aquosa, oferecendo possibilidades para desenvolver interações com outras substâncias com carga catiônica (PEGO et al., 2020).

² <<https://umaine.edu/pdc/nanocellulose/>> acesso em: 30/09/2024.



Figura 6. Celulose nanofibrilada ~3% de pasta aquosa.

Fonte: Process Development Center, University of Maine³

2.1.1. Obtenção da celulose nanofibrilada

A obtenção da CNF envolve vários métodos como os mecânicos, químicos e enzimáticos, ou a combinação entre estes, sendo o mais comum é o mecânico, na forma combinada ou sozinha, visando à redução de energia. Nesse método, as fibras de celulose são submetidas a um tratamento mecânico intenso, envolvendo cisalhamento e fricção, a fim de separar as fibrilas, microfibrilas e nanofibrilas (Figura 7) (PHANTHONG et al., 2018). Dentre as técnicas de desintegração mecânica, a homogeneização e a moagem são as mais utilizadas. A homogeneização sob alta pressão consiste em desintegrar mecanicamente as fibras em um equipamento chamado homogeneizador ou microfluidizador. Para isso, depois de refinada em um moinho PFI (*Paper Industry For Research Institute*) até 10.000 rotações, uma suspensão aquosa de polpa de madeira com concentração de 2% m/v passa por um homogeneizador, a uma pressão de 8.000 psi, onde é resfriada com água para manter uma temperatura entre 70 °C e 80 °C. Como resultado, é possível obter nanofibrilas individualizadas com diâmetros inferiores a 100 nm (NECHYPORCHUK, 2016).

A moagem ultrafina por fricção utiliza moinho *supermasscolloider* que também são comuns para a produção de CNF. As suspensões de fibras, com 5–10% m/v, passa por esse moinho em torno de dez ciclos para se obter CNF com diâmetro na

³ <<https://umaine.edu/pdc/>> acesso em: 17/07/2023.

faixa de 20–90 nm. Durante esse processo, a polpa de celulose passa entre pedras de moagem estáticas e rotativas (discos). A distância entre esses discos pode ser ajustada, o que permite evitar o problema de entupimento. A partir das forças de cisalhamento geradas entre os discos, a parede celular é deslaminada e as nanofibrilas são individualizadas (NECHYPORCHUK, 2016).

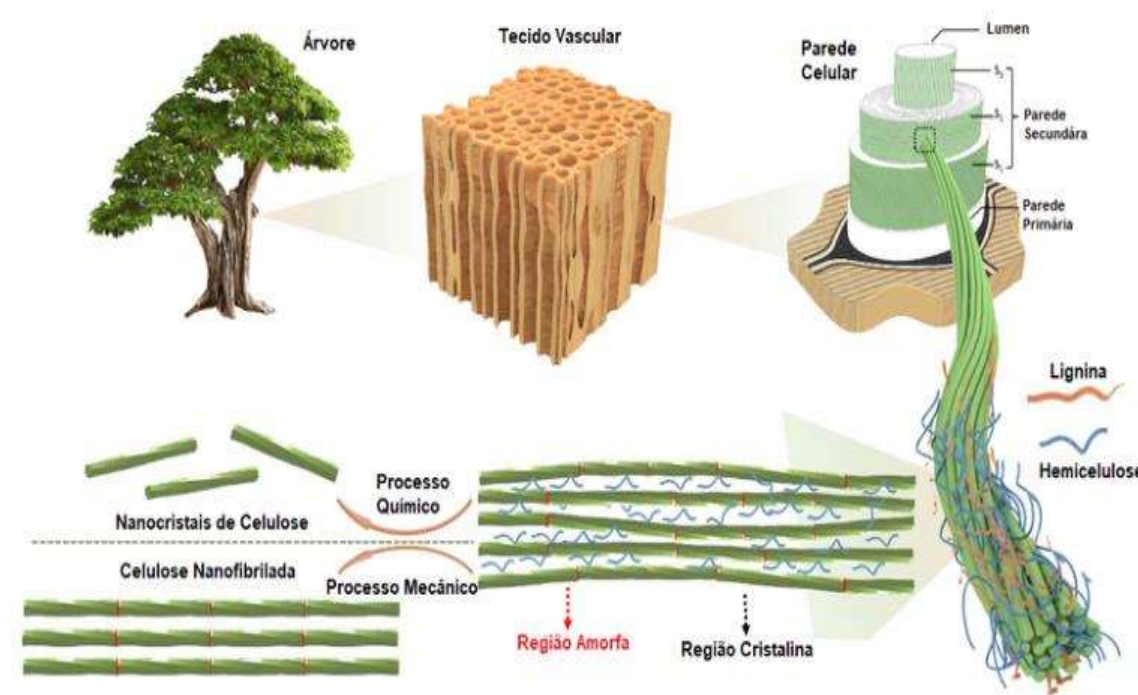


Figura 7. Esquema da origem das nanoceluloses.

Fonte: Imagem adaptada de Solhi et al. (2023)

Após a desestruturação das fibras, a CNF pode ser obtida por meio de um processo de purificação e secagem. A purificação envolve a remoção de impurezas e componentes indesejados da suspensão, obtendo uma pasta viscosa em meio aquoso de consistência em torno de 1% a 5% (Figura 6). A opção de comercialização da CNF em forma de suspensão ou na forma seca dependerá de sua aplicação e da necessidade de manuseio e transporte para longas distâncias e de sua conservação. A secagem da CNF produz um material sólido, porém, um dos desafios tecnológicos é a de garantir sua resdispersibilidade mantendo as suas propriedades, devido à tendência da CNF de agregar-se irreversivelmente durante a secagem (PHANTHONG et al., 2018; SAMYN et al., 2018).

2.1.2. Caracterização da celulose nanofibrilada

A caracterização da celulose nanofibrilada (CNF) é essencial para compreender sua morfologia, como forma, estrutura e dimensões das fibrilas, e suas propriedades físicas e químicas. Essas características influenciam no ajuste dos parâmetros de produção, bem como definem o método de isolamento, o tratamento químico empregado e as condições de processamento, visando compostos com maior resistência mecânica, permeabilidade e biodegradabilidade (GRANDA et al., 2020). Moon e colaboradores (2023) ressaltaram a importância dessa caracterização na compreensão das propriedades da CNF e no aprimoramento de seu desempenho em aplicações práticas, incluindo a determinação do tamanho de suas partículas. A caracterização das nanoceluloses, fibrilada ou cristalina, é amplamente realizada por meio de diversas técnicas analíticas.

As espectroscopias no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e de ressonância magnética nuclear (RMN) fornecem informações sobre as ligações químicas presentes na nanocelulose, identificando grupos funcionais específicos e determinando sua composição química (CHAVEZ et al., 2023).

A análise estrutural de nanoceluloses também envolve a técnica de difração de Raios-X que oferece informações sobre a estrutura cristalina, contribuindo para a compreensão da cristalinidade e da orientação das fibrilas, propriedades diretamente ligadas às características mecânicas e térmicas do material (LOPES et al., 2021).

A avaliação das propriedades térmicas de nanoceluloses também pode ser realizada por meio de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) (MOON et al., 2023). Essas técnicas são fundamentais para investigar a estabilidade térmica da nanocelulose, compreender seu comportamento de degradação em diferentes condições e identificar impurezas que afetam suas propriedades (SOLHI et al., 2023).

Segundo Kahavita et al. (2020), a microscopia eletrônica, abrangendo a microscopia de varredura (MEV) e a microscopia de transmissão (MET), desempenha um papel fundamental ao possibilitar a visualização detalhada da morfologia da nanocelulose em tamanhos nanométricos, incluindo forma, tamanho e distribuição das fibrilas. No caso das nanofibrilas, a microscopia eletrônica de transmissão permite a visualização dessas nanoestruturas em detalhes, revelando características como forma, tamanho, comprimento e arranjo, que são fundamentais para entender suas

propriedades (KAHAVITA et al., 2020). Segundo Moon et al. (2023), essa técnica proporciona uma análise direta das nanofibrilas de celulose, possibilitando uma investigação aprofundada tanto de sua estrutura interior quanto de sua superfície e estado de integridade, além de dar uma ideia do grau de fibrilação do material. Tal abordagem desempenha um papel crucial na determinação da existência das fibrilas, se estas ocorrem de modo isolado ou se aglomeram, assim como na identificação da uniformidade e distribuição desse material.

2.2. Aplicações com celulose nanofibrilada

A celulose nanofibrilada desperta grande interesse de pesquisadores e indústrias. Um dos principais usos da CNF é como reforço em outras matrizes, resultando em melhorias notáveis na resistência mecânica, rigidez e propriedades de barreira destes compósitos (MOON et al., 2023). Além disso, a CNF pode servir como matriz polimérica para a produção de materiais ou como base sólida para a incorporação de outros compostos, dentre estes as nanopartículas, conferindo estabilidade e permitindo a funcionalização dos materiais compósitos de base celulósica (PHANTHONG et al., 2018).

A CNF também se destaca na produção de filmes transparentes com alta resistência mecânica e flexibilidade. Esses filmes encontram ampla aplicação em embalagens para alimentos, embalagens flexíveis, filmes para janelas e *displays* eletrônicos, graças às suas propriedades de transparência e de barreira. Assim, a CNF surge como uma opção para substituir materiais convencionais de embalagem (ALVES et al., 2019; DEMUNER, 2017).

Similarmente, a CNF tem sido utilizada como revestimento em diversas superfícies, conferindo resistência à umidade, resistência ao impacto e propriedades antiaderentes a papéis, tecidos, metais e substratos poliméricos (SANTOS et al., 2021). Essa versatilidade amplia as possibilidades de aplicação da CNF em vários setores industriais, desde materiais compósitos até dispositivos eletrônicos, aplicações médicas, e papel para embalagens (DIAS et al., 2020). Suas propriedades a tornam uma opção promissora para inovações tecnológicas e sustentáveis (PERUMAL et al., 2022). No entanto, são necessários mais estudos para aprimorar os processos de produção, otimizar as propriedades da CNF, individuais e em aplicações, e explorar novas aplicações potenciais.

2.2.1. Aplicação da celulose nanofibrilada na produção de papel

Na produção de papel, a adição de CNF contribui para melhorar as propriedades mecânicas, como resistência e rigidez. É um material biodegradável e renovável, o que a torna uma escolha sustentável para embalagens e produtos descartáveis (AHANKARI et al., 2021; LENGOWSKI et al., 2019).

Diversas pesquisas já confirmaram a eficácia do uso da nanocelulose como aditivo na fabricação de papel, seja para melhorar a resistência, as propriedades de barreira em embalagens de alimentos, quanto o brilho e a printabilidade, também podem ser aplicados para redução da gramatura de papéis sem comprometer às suas propriedades mecânicas (SALAS et al., 2019).

A aplicação da celulose nanofibrilada em papéis baseia-se nas propriedades intrínsecas da rede fibrosa em tamanho nano, na adição de nanomateriais específicos, ou na laminação empregando as nanofibras e formando um filme fino na superfície do papel (BARHOUM et al., 2017).

Como aditivo, a CNF pode absorver na superfície das fibras e resultar em um efeito semelhante ao refino da polpa, proporcionando melhorias nas propriedades mecânicas e estruturais do papel roduzido a partir de fibras virgens ou de fibras recicladas (BALEA et al., 2019). Em papéis reciclados, as nanofibras são preservadas permitindo um maior número de ciclos de reciclagem. Todavia, quando se faz o tratamento de refino para o desenvolvimento dessas propriedades, há uma redução do volume específico do papel. Outro aspecto importante seria a economia de energia gasta na etapa de refino, desde que, as CNF adsorvidas sobre as fibras poderiam atuar como a fibrilação externa.

Os principais benefícios da utilização da CNF na fabricação de papel incluem o aumento do volume específico aparente; a redução da porosidade; a maior resistência à passagem de ar, de dióxido de carbono e de vapor dá'gua; além de melhorias nas propriedades mecânicas (LENGOWSKI et al., 2019; SALAS et al., 2019).

Devido à sua densidade de carga altamente negativa, quando em suspensão aquosa, a CNF interage fortemente com polieletrólitos catiônicos, promovendo uma boa drenagem e grande retenção de micro e nanopartículas de cargas positivas (HU et al., 2021). Essa propriedade iônica pode ser utilizada para otimização dos processos de produção do papel.

O impacto da celulose nanofibrilada nas polpas químicas branqueadas de celulose tem sido amplamente investigado por pesquisadores. As polpas kraft e sulfito de *Pinus* ou de *Eucalyptus* são especialmente visadas como alvo para aditivos como a celulose nanofibrilada, com o objetivo de melhorar as propriedades de resistência físicas e mecânicas do papel. A incorporação de CNF à suspensão de fibra apresenta diversas vantagens em relação a outros métodos tradicionais, como os utilizados para aprimorar a resistência à tração dos materiais (BOUFI et al., 2016). Por exemplo, a CNF é capaz de aumentar significativamente a resistência à tração de papeis para embalagens, mesmo em baixas concentrações. Na Tabela 1, estão resumidos os resultados encontrados na literatura sobre o efeito da CNF na qualidade do papel quando utilizada como aditivo em suspensão de fibras de celulose, considerando o aumento do índice de tração.

Devido ao elevado teor de grupos hidroxila disponíveis, um grande número de ligações de hidrogênio podem ser formados por meio de interações entre as nanofibrilas, formando agregados que dificultam a dispersão das CNF na estrutura do papel (ZENG et al., 2021). A utilização dessas CNF modificadas tem o intuito de aprimorar a qualidade da polpa celulósica, visando otimizar as propriedades finais do papel fabricado, permitindo uma integração mais eficaz da CNF na matriz de fibra e, conseqüentemente, um produto final de melhor qualidade (IM et al., 2020).

Tabela 1. Aplicações de CNF como aditivo para fabricação de papel

Tipo de polpa	% Máx. de CNF	Aditivos	Aumento no índice de tração (%)	Referência
Papel e papelão reciclado	10	-	97	Viana et al., 2018
Kraft de <i>Pinus</i>	5	-	45	Demuner, 2017
Kraft de eucalipto	5	Amido catiônico	175,5	Gomes, 2016
Kraft branqueada	3	Amido catiônico	101	Delgado et al., 2015
Kraft branqueada	12	-	80	Damásio, 2015

2.2.2. Incorporação da CNF em suspensões de fibras para produção de papéis

Os métodos de incorporação da CNF na suspensão de polpa de celulose para fabricação de papéis podem variar de acordo com o tipo de papel, o grau de refinamento da polpa, a concentração e a origem da matéria-prima. Alguns estudos utilizam a adição direta da CNF como revestimento na folha úmida, antes da etapa de secagem (SHARMA et al., 2021) ou incorporada à massa, antes da etapa de formação da folha (LI et al., 2021). Outros realizam um pré-tratamento químico ou mecânico para melhorar a dispersão e a interação da CNF com as fibras de celulose (BALEA et al., 2020; NAGARAJAN et al. 2021).

A aplicação da CNF como material de barreira na superfície do papel pode ser realizada de várias formas, como pulverização, aplicação com barra ou rolo, ou revestimento por prensagem, resultando em diferentes espessuras de revestimento a depender da técnica empregada (HASHEMZEHI et al., 2022). A tecnologia de revestimento de superfície, que apresenta diversas vantagens na produção comercial como alta retenção de carga, custos reduzidos e um aumento de produtividade, é amplamente reconhecida como uma abordagem consolidada para aprimorar as propriedades do papel (JIN et al., 2021).

Quando o objetivo principal é melhorar as propriedades mecânicas de papéis, a incorporação da CNF na massa é a abordagem mais utilizada (Figura 8) (HASHEMZEHI et al., 2022; LU et al., 2023). As melhorias notáveis na resistência à tração, no índice de ruptura e na coesão interna do papel ao utilizar a CNF podem ser atribuídas à abundância de grupos hidroxila na superfície ativa das nanofibrilas, promovendo a formação de ligação de hidrogênio (SAMYN et al., 2018).

A construção de estruturas usando polieletrólitos e nanoceluloses pode ser uma alternativa para aumentar o desempenho dos materiais ou o desenvolvimento de novos (JIN et al., 2021). Segundo Singha et al. (2019), essa tecnologia está sendo amplamente empregada para superar limitações nas propriedades dos materiais empregados em embalagens, principalmente, para armazenamento de alimentos, a fim de melhorar as propriedades físicas, mecânicas e a sua capacidade de barreira a gases, como oxigênio e dióxido de carbono, e de vapor d'água.

Um dos grandes desafios da incorporação da CNF na massa é a sua dispersão entre as fibras de celulose, que pode ser alterada pela cristalinidade, tamanho e área superficial específica da CNF e influenciam a interação entre esses materiais (DE

HARO-NIZA et al., 2022). A CNF tende a formar uma rede tridimensional na água, altamente viscosa, dificultando sua dispersão de maneira uniforme na suspensão de fibras. Estes fatores podem afetar a formação e a drenagem da folha úmida recém formada, bem como pode alterar a resistência mecânica do papel (LU et al., 2023).

No entanto, é fundamental destacar que essa importante capacidade de formação de ligações de hidrogênio entre a CNF e as fibras de celulose pode ter como consequência um aumento tanto no tempo necessário para a drenagem da suspensão de fibras, quanto no consumo de energia na etapa de secagem (ZAMBRANO et al., 2020). Para viabilizar a incorporação em larga escala da CNF na indústria, torna-se necessário otimizar diversos aspectos, incluindo a eficiência da retenção da CNF na rede de fibras, suas interações com o sistema de retenção e a gestão do consumo de energia durante a etapa de secagem (LU et al., 2023).

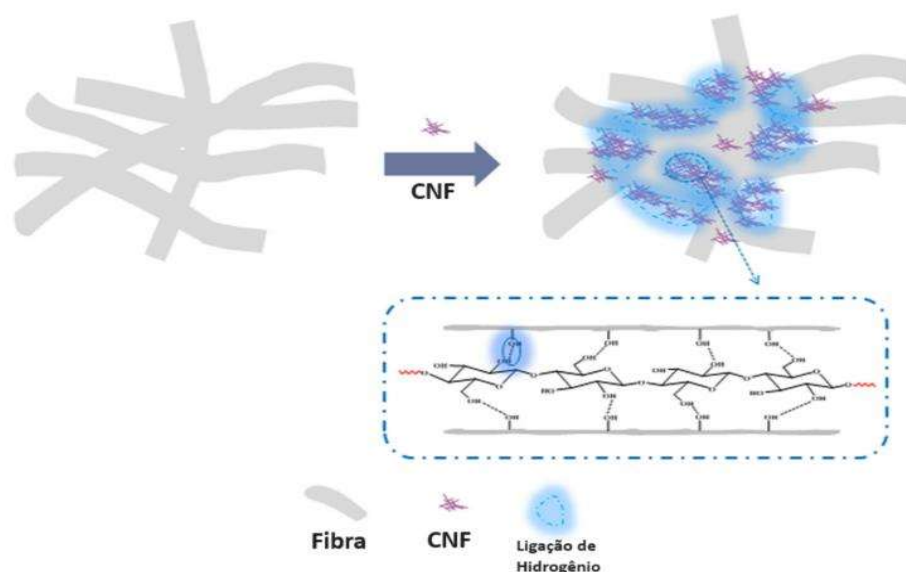


Figura 8. Representação estrutural do emaranhamento da fibra de celulose e do agente de reforço CNF no papel

Fonte: Imagem de Li et al. (2021), p. 267.

2.2.3. Retenção, drenagem e floculação na fabricação de papel

A retenção e a drenagem são etapas essenciais na fabricação de papel, impactando diretamente a qualidade, a produtividade e o custo do produto final. A retenção é a capacidade de reter as fibras, os enchimentos e os aditivos na massa de celulose espalhada em uma tela, seguida da drenagem e secagem para formação do

papel. A drenagem é a velocidade com que a água é removida da suspensão de fibras durante a formação da folha (BALEA et al., 2020). Ambas as etapas dependem de vários fatores como as características das matérias-primas, o tipo e a dosagem de produtos químicos, as condições operacionais do maquinário utilizado no processo de produção do papel e as dimensões da abertura da tela. O objetivo é obter uma alta retenção e uma boa drenagem, para reduzir o consumo de energia, a poluição da água e o desperdício de materiais, além de melhorar as propriedades físicas, de barreira e ópticas do papel (JOSHI, 2020).

Segundo Silva (2010), a retenção de finos pode ocorrer mecanicamente, com a manta da folha atuando como filtro, ou quimicamente, por meio de agentes de retenção, como a CNF e os polieletrólitos.

Sabe-se que a CNF atua como um agente de retenção, melhorando as propriedades físico-mecânicas dos papéis e o desempenho do processo produtivo (Lu et al., 2023). Todavia, a distribuição da CNF na pasta de celulose é dificultada pela alta viscosidade desse composto em meio aquoso. Portanto, polieletrólitos podem ser utilizados para aumentar a eficiência de retenção de cargas, de finos e de pequenas partículas, além de reduzir os tempos de drenagem no processo de fabricação de papel (KHAN et al., 2022).

Polieletrólitos, ou polímeros sintéticos, são utilizados para fixar partículas pequenas nas fibras, criando regiões de carga oposta formadas pela absorção de polímeros. Nas fibras celulósicas, polieletrólitos são absorvidos em regiões planas na superfície da fibra, promovendo forças atrativas entre substratos, fibras e partículas. Hubbe (2007) concluiu que regiões de carga oposta nas superfícies dentro de uma suspensão promovem a aglomeração. Dessa forma, os polieletrólitos e a CNF têm a capacidade de unir finos para que permaneçam em folhas úmidas, devido ao efeito de floculação, conectando eletrostaticamente os finos às fibras, aumentando a taxa de drenagem e a retenção de pequenas partículas, (TADJIQUE et al., 2021).

As interações entre os polieletrólitos, a CNF e as fibras de celulose dependem da proporção entre os compostos e deve ser estudadas para selecionar a que proporciona maior retenção de finos, menor tempo de drenagem, e melhores propriedades mecânicas e de barreira do papel. (BALEA et al., 2020) (JOSHI, 2020).

No trabalho de Lu et al. (2023), foi observado que a utilização da CNF e de amido catiônico como aditivo para fabricação de papéis aumentou a retenção de sólidos e a resistência à ruptura dos papéis produzidos, bem como reduziu o tempo de drenagem

das suspensões. A CNF e o amido catiônico atuaram como agentes de retenção eficiente, melhorando as propriedades físico-mecânicas dos papéis e o desempenho do processo produtivo (LU et al., 2023).

Nesse contexto, o polímero catiônico atua como agente de floculação, formando pontes entre fibras, finos e carga mineral. Após a fragmentação dos flocos grandes por forças de cisalhamento, são adicionadas nano ou micropartículas para reflocular, formando flocos menores e mais densos. As micropartículas negativamente carregadas aderem às regiões positivas dos fragmentos por interações eletrostáticas. Estudos mostram que a floculação aumenta com a dosagem de polímero catiônico e que a presença de micropartículas melhora a deposição de partículas sobre as fibras, que combinam as vantagens das nano e micropartículas aniônicas com os benefícios dos polímeros coagulantes e floculantes (GARDLUND, 2005; GARDLUND, 2007).

Dentre os polieletrólitos, os catiônicos podem ser usados para melhorar a eficiência da interação eletrostática de retenção de cargas, finos e pequenas partículas, e para reduzir os tempos de desidratação no processo de fabricação de papel (KHAN et al., 2022). Esses polieletrólitos têm a capacidade de unir finos para que permaneçam em folhas úmidas, devido a um efeito de floculação, conectando eletrostaticamente os finos às fibras aumentando a taxa de drenagem e retenção de pequenas partículas, influenciando o efeito reforçado da CNF (TADJIQUE et al., 2021). As interações do aditivo de retenção de CNF e a dosagem apropriada do aditivo de retenção devem ser estudadas para selecionar a combinação mais benéfica.

Segundo Silva (2010), a retenção de finos pode ocorrer mecanicamente, com a manta da folha atuando como filtro, ou quimicamente, por meio de agentes de retenção, como os polieletrólitos. Polieletrólitos, ou polímeros sintéticos, são utilizados para fixar partículas pequenas nas fibras, criando regiões de carga oposta formadas pela absorção de polímeros. Nas fibras celulósicas, polieletrólitos são absorvidos em regiões planas na superfície da fibra, promovendo forças atrativas entre substratos, fibras e partículas. Hubbe (2007) conclui que regiões de carga oposta nas superfícies dentro de uma suspensão promovem a aglomeração. O polímero catiônico atua como agente de floculação, formando pontes entre fibras, finos e carga mineral. Após a fragmentação dos flocos grandes por forças de cisalhamento, são adicionadas nano ou micropartículas para reflocular, formando flocos menores e mais densos. As micropartículas negativamente carregadas aderem às regiões positivas dos fragmentos por interações eletrostáticas. Estudos mostram que a floculação aumenta

com a dosagem de polímero catiônico e que a presença de micropartículas melhora a deposição de partículas sobre as fibras, que combinam as vantagens das nano e micropartículas aniônicas com os benefícios dos polímeros coagulantes e floculantes (GARDLUND, 2005; GARDLUND, 2007).

2.2.4. Agentes de resistência a úmido e a seco usados comercialmente

Os aditivos de resistência a úmido são usados para aumentar a durabilidade do papel quando exposto à água. Os mais comuns incluem resinas de ureia/formaldeído que são amplamente utilizadas para aumentar a resistência à água e a estabilidade dimensional do papel (HUSIC, 2024). Resinas de melamina/formaldeído são conhecidas por suas excelentes propriedades de resistência a úmido e são frequentemente usadas em papéis que precisam manter suas propriedades mecânicas mesmo quando molhados (FRANCOLINI et al., 2023). Resinas de poliamida-amina-epicloridrina são populares por sua capacidade de aumentar a resistência à água sem comprometer a flexibilidade do papel (NTIFAFSA, 2023). Esses aditivos, por serem polímeros catiônicos de alto peso molecular, formam uma rede reticulada que confere resistência a úmido ao papel. Eles são geralmente incorporados à pasta de celulose antes do início do processo de fabricação do papel (SING et al., 2024).

A resistência a seco é uma característica estrutural de uma folha de papel que surge principalmente das ligações formadas entre as fibras durante a consolidação e secagem do papel. Essa resistência é influenciada pela força das fibras individuais, pela força das ligações entre as fibras, pelo número de ligações, pela distribuição e formação das fibras, e pelo método de produção das fibras (BALBERCAK, 2024). Os aditivos comumente usados para melhorar essa resistência geralmente são polímeros naturais, sintéticos hidrofílicos e solúveis em água (HUBBE, 2016). Entre eles estão as resinas de poliacrilamida, amido catiônico e gomas vegetais naturais, que ajudam a aumentar a resistência do papel, melhorando a retenção e a drenagem durante o processo de fabricação (SILVA, 2015; BALBERCAK, 2024).

Os complexos de nanocelulose e os polieletrólito catiônicos têm grande potencial para substituir ou trabalhar em conjunto com os aditivos tradicionais, sendo que esses complexos podem oferecer melhorias adicionais nas propriedades do papel (WAGBERG, 2002; Silva et al., 2013). A adição de CNF-polieletrólito pode aumentar significativamente a resistência à tração e ao rasgo do papel, tanto em condições

úmidas quanto secas (JIN et al., 2021). Além disso, esses complexos podem reduzir a taxa de permeabilidade ao vapor d'água, uma propriedade crucial para embalagens de alimentos (SINGHA et al., 2019). Em resumo, os complexos CNF-polieletrólito têm o potencial de substituir ou complementar os aditivos tradicionais, oferecendo melhorias adicionais nas propriedades do papel e na eficiência do processo de fabricação.

2.2.5. Viabilidade comercial e custos da produção de papel para embalagens com CNF

A celulose nanofibrilada tem despertado interesse em diversos setores devido às suas propriedades físicas, como alta resistência e baixa densidade. Embora ainda não seja produzida em larga escala, estudos indicam que sua produção comercial é viável. No contexto de produção de papel para embalagens, a CNF pode ser utilizada em conjunto com um polieletrólito catiônico.

O custo de produção da CNF envolve processos com alta demanda energética, como a moagem mecânica. A redução do custo da CNF é essencial para torná-la competitiva com os aditivos convencionais usados na indústria papelreira (MONFARED et al., 2021). Além disso, é preciso considerar os aspectos ambientais e regulatórios do uso da CNF, como o seu impacto no ciclo de vida do papel, a sua biodegradabilidade e a sua segurança para o contato com alimentos ou com a pele humana (AGARWAL et al., 2023).

O mercado global de nanocelulose está avaliado em US\$ 282,6 milhões em 2023 e deverá atingir US\$ 694,46 milhões até 2028, com uma taxa de crescimento anual composta de 19,70% durante o período de previsão (MORDOR INTELLIGENCE, 2023). A CNF competirá ao lado dos plásticos, no mercado de embalagens; de ligantes sintéticos; de revestimento; de produtos de higiene e absorventes; de compósitos reforçados com fibra de carbono utilizados em componentes nas indústrias de automóveis, aeroespaciais e do vidro; têxteis, em aplicações de isolamento; aerogéis de sílica, na indústria de petróleo e gás, e aplicações para reforço de embalagens (SPAGNUOLO et al., 2022).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Materiais

Para a execução deste trabalho, foram utilizados polpa marrom de *Pinus spp.* do Laboratório de Celulose e Papel (LCP), da Universidade Federal de Viçosa (UFV); celulose nanofibrilada da Universidade Federal do Paraná (UFPR), e polieletrólito Catiônico [Cloreto de Poli-dialildimetil amônio (Poli-DADMAC) com concentração de 548 mg.L^{-1}], fornecido pela LAB Química Ltda. Água deionizada foi utilizada em todas as etapas do trabalho.

4.2. Métodos

O diagrama de blocos com as etapas de execução do trabalho está apresentado na Figura 9. Os procedimentos de produção dos complexos CNF-Polieletrólito e formação de folhas de papel em escala laboratorial foram realizados no Laboratório de Celulose e Papel (LCP), da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Os testes físicos e mecânicos foram realizados no LCP e no Laboratório de Embalagens (LABEM). Os testes de propriedades de barreira foram realizados no LCP. As imagens em microscopia eletrônica foram realizadas no Departamento de Física (DPF/UFV) e no Núcleo de Microscopia e Microanálise (NMM/UFV).

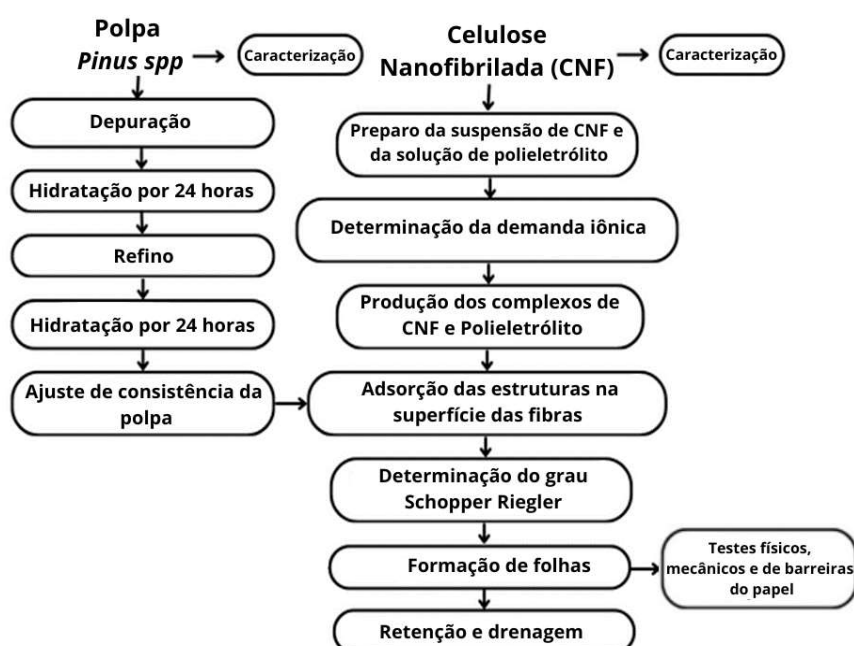


Figura 9. Representação esquemática das etapas do trabalho.

2.2.6. Caracterização da polpa de alto kappa

A caracterização da polpa foi realizada em função do número Kappa, viscosidade, morfologia das fibras e grau Shopper Riegler ($^{\circ}$ SR). As análises foram feitas em triplicata e seguindo os métodos apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Procedimentos analíticos utilizados para análise da polpa de alto kappa

Parâmetro	Método
Número kappa	TAPPI T 236 cm-85
Viscosidade	SCAN-CM 15:99
Morfologia de Fibras	Valmet FS5 Analyzer
Grau Shopper Riegler ($^{\circ}$ SR)	ABNT NBR 14031

2.2.7. Determinação da densidade de carga da solução de polieletrólito e da suspensão de nanofibrilas

Seguindo procedimentos utilizados por Silva et al. (2013), foram realizadas titulações em alíquotas de 10 mL da suspensão de nanofibrilas, que é um poliânion (q^{-}) em concentração de 200 mg.L^{-1} com a solução do polieletrólito (Poli-DADMAC), que é um policátion (q^{+}) em concentração de 548 mg.L^{-1} . A titulação foi conduzida até a neutralidade, determinado com o auxílio do Analisador de Carga de Partículas, modelo PCA da Micrometrix, cujo equipamento é próprio para determinação da demanda iônica de suspensões de materiais celulósicos. Para avaliar a adsorção, a densidade de carga das suspensões de celulose nanofibrilada foi aferida, sem polieletrólito (referência).

A partir desses resultados, foram encontrados os volumes da solução do polieletrólito (Poli-DADMAC) necessários para alcançar as razões (q^{+}/q^{-}) que foram utilizadas neste trabalho: 0/0; 100/0; 100/25; 100/50; 100/75; 100/100, e 0/100, para os 3 níveis de CNF 0,5; 1,5 e 3,0 %, base polpa seca.

2.2.8. Caracterização das estruturas de polieletrólito e nanofibrilas de celulose

Para neutralizar ~ 10 mL de suspensão de nanofibrilas de celulose (200 mg.L^{-1}), foram necessários $10,7 \mu\text{L}$ do polieletrólito catiônico (Poli-DADMAC) a 548 mg.L^{-1} . A

partir desses resultados, foram encontrados os volumes da suspensão de nanofibrilas de celulose necessários para alcançar as razões q⁺/q⁻ estudadas, T0= 0/0; T1=100/0; T2= 100/25; T3= 100/50; T4= 100/75; T5= 100/100, e T6= 0/100, em 3 níveis de CNF, base polpa seca, 0,5; 1,5 e 3,0 % (Tabela 4).

2.2.9. Preparação dos complexos CNF-Polieletrólito

Os complexos foram produzidos nos 3 níveis de CNF conforme a demanda iônica determinada anteriormente. Primeiramente, os polieletrólitos foram disperso água deionizada. Sob agitação, o volume da suspensão de nanofibrilas de celulose, correspondente à razão pré-estabelecida (CNF/Polieletrólito), foi adicionado e o sistema se manteve sob agitação por 5 minutos. O pH e a temperatura do meio foram medidas e mantidas em, aproximadamente, $7,0 \pm 0,5$ e $23 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Para produção dos sistemas controles, ou seja, sistema contendo somente polieletrólito catiônico, (q⁺/q⁻) = 100/0, com somente a suspensão aniônica de nanofibrilas (q⁺/q⁻) = 0/100, e para o teste referência (q⁺/q⁻), sem adições de polieletrólito e CNF, o procedimento de preparação foi o mesmo.

Tabela 3. Volumes da solução de polieletrólito, da suspensão de nanofibrilas e de água deionizada utilizados nos testes

q ⁺ /q ⁻	% CNF								
	0,5			1,5			3,0		
	Solução de polieletrólito, mL	Suspensão de CNF, mL	Água deionizada, mL	Solução de polietrólito, mL	Suspensão de CNF, mL	Água deionizada, mL	Solução de polietrólito, mL	Suspensão de CNF, mL	Água deionizada, mL
0/0	0,0	0	260,0	0,0	0	780,0	0,0	0	1560
100/0	1,8	0	258,2	5,5	0	774,5	11,0	0	1549
100/25	1,8	65	63,2	5,5	195	189,5	11,0	390	379
100/50	1,8	130	128,2	5,5	390	384,5	11,0	780	769
100/75	1,8	195	193,2	5,5	585	579,5	11,0	1170	1159
100/100	1,8	260	258,2	5,5	780	774,5	11,0	1560	1549
0/100	0,0	260	260,0	0,0	780	780,0	0,0	1560	1560

2.2.10. Preparo da polpa e da suspensão de fibras de celulose

Foi utilizada polpa celulósica não branqueada de *Pinus* com kappa médio de 95, pré-tratada. A polpa foi depurada em depurador Voith Sulzer, com placa de fendas de 0,25 mm para eliminar possíveis rejeitos presentes e uniformizar a massa fibrosa. Em seguida, foi centrifugada, desagregada e armazenada em saco plástico. Posteriormente, a polpa foi hidratada por 24 horas e refinada, em pH entre 6,5 e 7,5 e temperatura de $23 \pm 0,5^\circ\text{C}$ por duas vezes, seguido de desintegração da suspensão de fibras. Durante todo o processo, a polpa foi mantida sob refrigeração (4°C).

2.2.11. Adsorção dos complexos CNF-P à superfície das fibras

A adsorção dos complexos à superfície da fibra de celulose foi realizada adicionando diferentes concentrações de complexos CNF (0,5; 1,5 e 3,0) e Polieletrólito (Figura 10). Primeiramente, o pH e a força iônica da suspensão das fibras de celulose, preparada na etapa anterior, foi ajustado para $7,0 \pm 0,5$ e $10 \pm 3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente. Para o ajuste do pH, foi utilizada as soluções de NaOH 0,001 M e de HCl 0,001M, e, para ajuste da força iônica, a solução de NaCl 0,001M, se necessário. A consistência foi ajustada com água deionizada para 0,2% e todo o conteúdo foi agitado por 10 minutos, para que a interação entre em equilíbrio, permitindo a adsorção dos complexos nas superfícies das fibras de celulose.

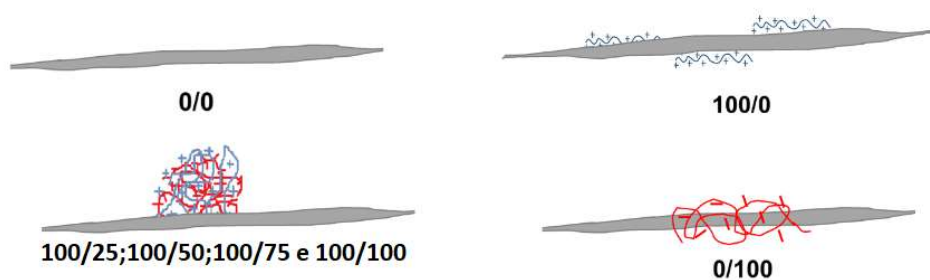


Figura 10. Representação da adsorção das estruturas de complexos CNF-P à superfície das fibras.

Fonte: Autoria própria, 2023.

2.2.12. Formação de folhas

Para formar as folhas de papel, em escala laboratorial, um formador foi utilizado seguindo a metodologia descrita na norma TAPPI (205 om-81). As folhas foram confeccionadas com uma gramatura de 60 g.m^{-2} e armazenadas em uma sala climatizada em temperatura de $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar em $50 \pm 2 \%$, em conformidade com a norma.

2.2.13. Avaliação da retenção de finos e drenagem da água no processo de fabricação do papel

A retenção dos materiais fibrosos foi feita a partir da avaliação da qualidade da água drenada, coletada no teste de medição do $^\circ\text{SR}$, por meio de análise de turbidez (turbidímetro Hach – modelo 2100N) e pela determinação da concentração de sólidos (ABNT NBR 16414). Para avaliação da capacidade de drenagem de água, foram medidos os volumes drenados para cada tratamento, e também foi utilizando o teste de $^\circ\text{SR}$.

2.2.14. Caracterização da CNF por Microscopia Eletrônica de Varredura

Para caracterização morfológica da CNF, foi realizada imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em microscópio eletrônico de varredura modelo Zeis EM 109 a 80 Kv. A suspensão de CNF (200 mg.L^{-1}) foi gotejada em superfície de silício fixadas com fita de carbono em suportes de alumínio (*stubs*) e dispostas ao ar até sua evaporação. Em seguida, foram metalizadas com ouro, em metalizador Electron Microscopy Sciences Modelo 550X, em condições de vácuo, e disposta em ambiente livre de umidade para realização das imagens.

2.2.15. Testes físico-mecânicos dos papéis

Para obter o índice de tração e o módulo de elasticidade (MOE) dos papéis formados, utilizou-se a máquina de ensaios universal (Instron Series IX Automated Materials Testing System 1.01) seguindo a norma TAPPI 494 om-06. As dimensões dos corpos de prova foram de 17,5 cm de comprimento e 2,0 cm de largura. Para a análise de resistência à passagem de ar (RPA), utilizou-se o equipamento da REGMED PAG-1000, seguindo a norma TAPPI 460 om-16. Para o índice de rasgo, utilizou-se equipamento da Lorentzen e Wettre, modelo 95021, seguindo a norma

TAPPI 414 om-04. Para obter o volume específico aparente utilizou-se o equipamento da REGMED ME-1000, seguindo a norma ISO 534:21. Todos os testes foram realizados para todos os tratamentos.

2.2.16. Taxa de permeabilidade a vapor d'água (TPVA)

Os testes de permeabilidade ao vapor de água foram conduzidos de acordo com o método TAPPI 448 om-17 (2017) e adaptado de Olivato et al. (2013). Cada amostra de papel foi fixada na abertura circular de cada célula de permeação, com diâmetro interno de 3,46 cm, para garantir que a migração da umidade ocorresse apenas através das amostras de papel. No interior de cada célula continha o material dessecante, sílica gel, com ganho de umidade abaixo de 4%. As amostras foram dispostas em sala climatizada a 23 °C ±1 e umidade relativa de 50% ±2, foram pesadas a cada 60 minutos, durante 12 horas. A taxa de permeação ao vapor dá'gua (TPVA) foi obtida a partir da Equação 1.

$$TPVA, \frac{g}{m^2} \cdot dia = \frac{24X}{AY} \text{ (Equação 1)}$$

Em que,

X= Ganho de massa, em gramas, para período de tempo Y

Y= Tempo, em horas, para o ganho de massa X

A= Área exposta da amostra, em m²

2.2.17. Demanda iônica

Para determinação da demanda iônica da água drenada, coletada no teste de medição do °SR, foram realizadas titulações em alíquotas de 10 mL da água drenada com a solução do polieletrólito catiônico (Poli-DADMAC). A titulação foi conduzida até a neutralização, com o auxílio do Analisador de Carga de Partículas, modelo PCA da Micrometrix, próprio para determinação da demanda iônica de suspensões de materiais celulósicos. O valor da demanda iônica foi obtido a partir da Equação 2.

$$C2 = \frac{C1.V1}{V2} \text{ (Equação 2)}$$

Em que,

C1= Concentração iônica do polieletrólito (mg.L^{-1})

V1= Volume do polieletrólito gasto para neutralizar a água drenada (mL)

C2= Concentração iônica da água drenada (mg.L^{-1})

V2= Volume da alíquota da água drenada (mL)

2.2.18. Tratamento estatístico

As análises foram realizadas seguindo o delineamento inteiramente casualizado (DIC), com três repetições por tratamento. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e os valores médios dos tratamentos foram comparados pelo teste de Tukey, a 5 % de significância, utilizando-se o software estatístico R Core Team versão 3.2.2 (The R Foundation, 2021).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da polpa de Alto Kappa

O número kappa indica a quantidade de lignina residual na polpa, além de outros componentes como ácidos hexenurônicos e carbonilas. Geralmente, polpas destinadas à produção de papéis para embalagens apresentam um alto rendimento no processo de polpação, com valores de número kappa variando entre 80 e 110 (HEINEMANN et al., 2009). O valor de número kappa para a polpa que será usada neste trabalho foi de 95, de acordo com os valores reportados na literatura, demonstrando o potencial das fibras para o mercado de produção de embalagens.

A viscosidade intrínseca é um parâmetro categórico para determinar a qualidade das fibras para fabricação de papel. Este parâmetro dá uma ideia do ataque químico às fibras, o que influencia diretamente nas propriedades físico-mecânicas dos papéis. Este indicador mede o grau de degradação das fibras, quanto maior o rompimento das ligações β -1 \rightarrow 4 entre glicoses das cadeias de celulose, menor será a viscosidade intrínseca e, conseqüentemente, a resistência do papel (ZAMBRANO, 2020). O valor obtido foi de $1.183 \text{ dm}^3.\text{kg}^{-1}$, sendo este considerado elevado e característico de polpa com número kappa elevado.

O Grau Schopper-Riegler ($^{\circ}\text{SR}$) mede a resistência à drenagem da água pelas fibras de celulose, sendo essencial para avaliar a velocidade de formação da folha de papel na mesa plana, o consumo de energia do processo, a eficiência de prensagem

das folhas, entre outros aspectos. A polpa marrom de kappa elevado utilizada neste estudo foi refinada, e o valor de medição do °SR foi de 19. Esse valor foi considerado referência para os papéis tratados com a adição do complexo CNF-polieletrólitos. Esse resultado pode ter sido influenciado por diversos fatores como o grau de deslignificação da polpa, relacionado ao processo de cozimento e ao teor de lignina; o grau de degradação das fibras, seja por processos químicos ou de refino; o teor de grupos hidroxila expostos; e a quantidade de finos presentes (FIGUEIREDO, 2019).

Os valores médios correspondente à morfologia das fibras da polpa de alto kappa estão apresentados na Tabela 3.

A morfologia e a quantidade de fibras por unidade de massa têm um impacto significativo na qualidade do papel. O comprimento médio das fibras e o coarseness são os principais parâmetros físicos inerentes à matriz celulósica para a produção de papel. O comprimento das fibras varia principalmente em função da matéria-prima utilizada, influenciando diretamente a capacidade de ligação e a formação da folha (KAPUN et al., 2022). Outros fatores, como tratamentos mecânicos, físicos e/ou químicos, também podem afetar o comprimento das fibras. As fibras longas de pinus variam de 3,0 a 7,0 mm (NASRI, 2023). O comprimento das fibras encontrado, 2,20 mm, é compatível com os valores para fibras longas que compõem a polpa e seu tamanho pode ter sido influenciado pela etapa de refino. A diâmetro médio das fibras foi de 42,03 μm , e o número de fibras por miligrama foi de 2306. A espessura da parede celular foi de 8,97 μm . Os finos A são partículas cuja proporção da área total é menor que 0,2 mm^2 . Já os finos B correspondem à proporção do comprimento total da fibra, com largura inferior a 10 μm e comprimento superior a 0,2 mm. Para o teor de finos A e B, que representa as partículas não classificadas como fibras, os valores foram 18,51% e 1,1%, respectivamente. O coarseness está relacionado à espessura das fibras, no qual maiores espessuras de parede tendem a resultar em polpas com maior coarseness (GOMIDE et al., 2005). Foi encontrado um coarseness de 0,275 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-1}$.

Tabela 4. Valores de parâmetros morfológicos da polpa de alto kappa.

Parâmetros	Resultados
Comprimento médio ISO ponderado (mm)	2,20
Diâmetro Médio ISO Ponderada (μm)	42,03
Nº de Fibras ISO por miligrama	2306
Espessura de parede (μm)	8,74
Teor Finos A (%)	18,51
Teor Finos B (%)	1,11
Coarseness (mg/m)	0,275

3.2. Caracterização da CNF por Microscopia Eletrônica de Varredura

Segundo Moon et al. (2023), os diâmetros das ramificações das fibrilas de celulose podem ser medidas diretamente por meio de técnicas de geração e análise de imagens. Neste estudo, as ramificações apresentaram uma variedade de diâmetros, como podemos observar na Figura 11C. No entanto, medir os comprimentos pode ser mais desafiador, pois é difícil identificar o início e o fim das fibrilas individuais devido ao grande emaranhamento das fibrilas (Figura 11, A e B).

As nanofibrilas de celulose apresentam diâmetros inferiores a 100 nm (Figura 11, C) (NECHYPORCHUK, 2016), enquanto seus comprimentos podem estender por vários micrômetros, resultando em uma alta razão de aspecto (Figura 11, D) (SHi et al., 2022). Essa diversidade de tamanhos também contribui para formação de estruturas de rede semelhantes a teias flexíveis com alta superfície específica da CNF.

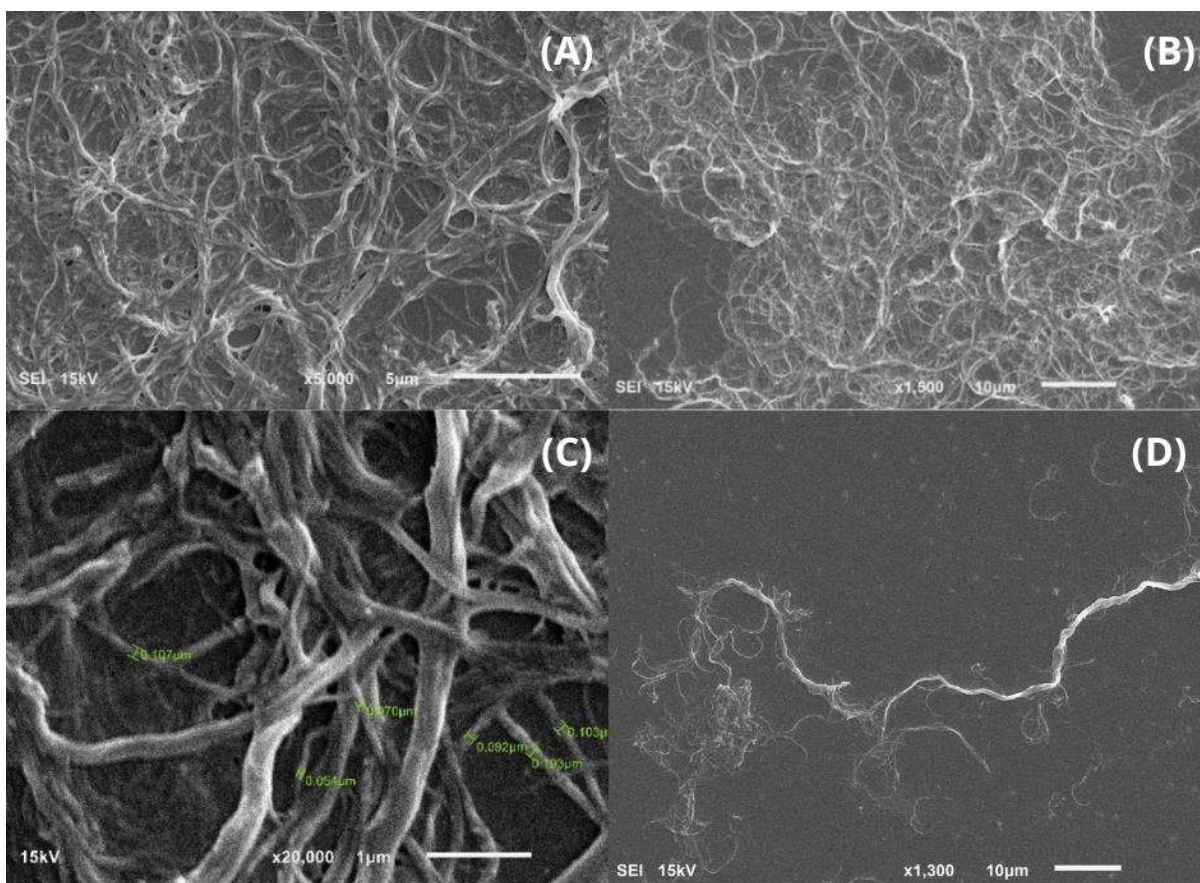


Figura 11. Imagens de nanofibrilas de celulose emaranhadas. Imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Fonte: Autoria própria, 2024.

3.3. Efeito da aplicação dos complexos CNF-P nas propriedades físico-mecânicas de papel para embalagens

Foram avaliadas diversas propriedades físico-mecânicas relacionadas à qualidade de papéis para embalagens. Essas propriedades incluem o volume específico aparente, o índice de tração (IT), o módulo de elasticidade (MOE), o índice de rasgo (IR), a resistência à passagem do ar (RPA) e a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA). No contexto da aplicação de nanofibrilas e polieletrólito catiônico no papel, os valores obtidos com esses tratamentos foram apresentados, seguidos das porcentagens de ganhos alcançadas com os tratamentos.

O volume específico aparente é um parâmetro decisivo na produção de papéis para embalagens pois influencia o diâmetro dos produtos em rolo e a altura dos produtos dobrados, melhorando propriedades como o índice de arrebentamento, que é um indicador da resistência do papel (POTULSKI et al., 2018). Ele está diretamente

relacionado à densidade e à porosidade do material. O uso de aditivos, como CNF e polieletrólito catiônico pode aumentar a densidade aparente e a resistência à passagem de ar, e diminuir o volume específico do papel. Dessa forma, a manipulação do volume específico aparente é uma ferramenta valiosa para otimizar a qualidade e a funcionalidade dos papéis de embalagens.

O resultado do efeito da aplicação dos complexos no volume específico aparente das folhas de papéis pode ser observado na **Figura 12**.

Com base na análise de variância, a interação entre os tratamentos e os níveis de nanofibrilas de celulose (CNF) foi significativa (5%). A aplicação dos complexos influenciou nos resultados do volume específico aparente dos papéis. A maioria dos tratamentos (T1 a T6) apresentou valores inferiores ao tratamento de referência (T0), com destaque para os níveis de 1,5% e 3,0% de CNF. Notadamente, os tratamentos, T3 ($q^+/q^- = 100/50$) e T4 ($q^+/q^- = 100/75$) obteve os menores valores para todos os níveis de CNF, sendo observado um ponto de mínimo para este parâmetro. O nível com 3% de CNF registrou uma diminuição de ~11% (T4) no volume específico aparente em relação à referência (T0). Dessa forma, as razões q^+/q^- utilizadas nos Tratamentos 3 e 4, com residual positivo de cargas ($q^+ > q^-$), parecem ter favorecido às ligações de hidrogênio entre o material fibroso na etapa de secagem resultado na redução de volume do papel.

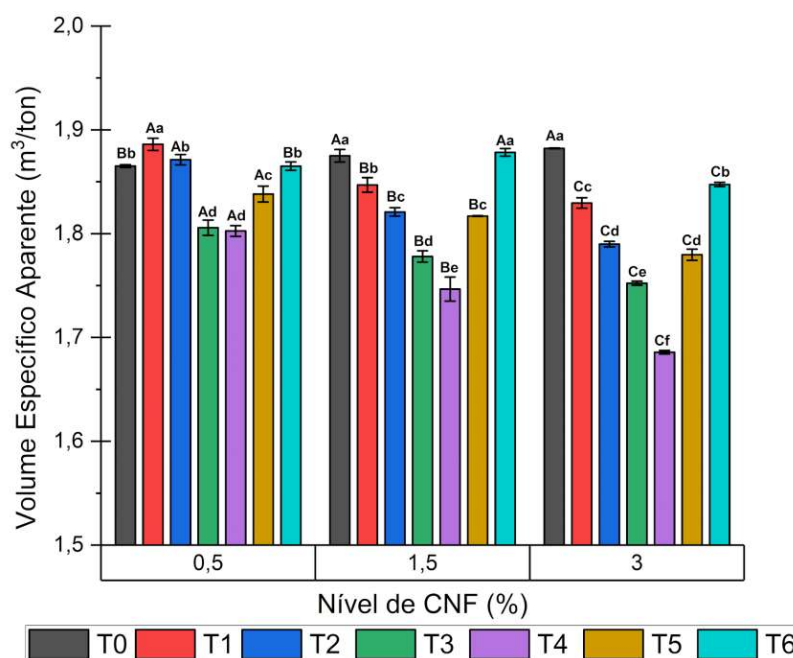


Figura 12. Efeito do nível de CNF e da razão de carga no Volume específico aparente dos papéis com 0,5; 1,5 e 3,0 % de CNF para os tratamentos, T0= 0/0; T1=100/0; T2= 100/25; T3= 100/50; T4= 100/75; T5= 100/100, e T6= 0/100. Médias, seguidas das mesmas letras maiúscula, entre os níveis de CNF (0,5; 1,5, e 3%), e minúscula, entre os tratamentos (T0 a T6), dentro de cada nível, não diferem entre si, pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).

Fonte: Autoria própria, 2024.

A resistência à tração é uma propriedade que está diretamente relacionada à ligação entre as fibras e é favorecida quando há maior contato fibra-fibra e entrelaçamento entre elas. O índice de tração é calculado com base na força máxima necessária para romper uma amostra de papel, considerando sua gramatura (CRUCES-CERRO, 2016). Independentemente do tipo de papel produzido, o índice de tração é uma importante propriedade que deve ser avaliada. No caso do papel para embalagem, que está mais sujeito à forças externas do ambiente, o índice de tração é um excelente parâmetro para avaliar sua utilidade e durabilidade (SEGURA, 2015). Além disso, o módulo de elasticidade, também conhecido como módulo de Young, desempenha um papel crítico na seleção de materiais para embalagens. Ele é um indicativo da rigidez de um material e está relacionado a sua capacidade de resistir à deformação sob tensão. Para papéis de embalagem, um módulo de elasticidade adequado é essencial para garantir que a embalagem mantenha sua forma e proteja

o conteúdo efetivamente durante o transporte e o manuseio (TAHERIMEHR et al. 2021).

O resultado do efeito da aplicação dos complexos CNF-P no índice de tração das folhas de papel pode ser observado na **Figura 13A**. De acordo com a análise de variância, a interação entre os tratamentos e os níveis de CNF foi significativa (5%). A aplicação dos complexos apresentou impacto nos resultados de índice de tração (Figura 13A). Todos os tratamentos (T1 a T6) mostraram valores superiores ao tratamento de referência (T0). O tratamento T5 ($q^+/q^- = 100/100$) apresentou os maiores valores de índice de tração para todos os níveis de CNF. O nível com 3% de CNF apresentou os maiores valores de índice de tração, com aumento de ~20% (T5) em relação a referência (T0). Resultados semelhantes foram encontrados por Silva et al. (2013) utilizando complexos formados com celulose nanocristalina (CNC) com amido catiônico e Silva et al. (2012) utilizando amido catiônico de CMC para formação das estruturas. A interação entre os tratamentos e os níveis de CNF foi significativa, sugerindo que tanto a quantidade de CNF e quanto a relação de cargas q^+/q^- influenciou no aumento da resistência à tração do papel. A adição de CNF e polieletrólito catiônico pode ter aumentado o número de ligações de hidrogênio entre as fibras devido à sua alta área superficial, resultando em um papel mais resistente e uniforme. Dessa forma, para o T5, mesmo que a diferença de carga seja nula ($100 q^+ - 100 q^- = \text{zero}$), houve o desenvolvimento de mais ligações de hidrogênio durante a etapa de secagem em função da adição dos complexos com impacto também nos resultados de módulo de elasticidade, o qual apresentou comportamento semelhante (Figura 13B).

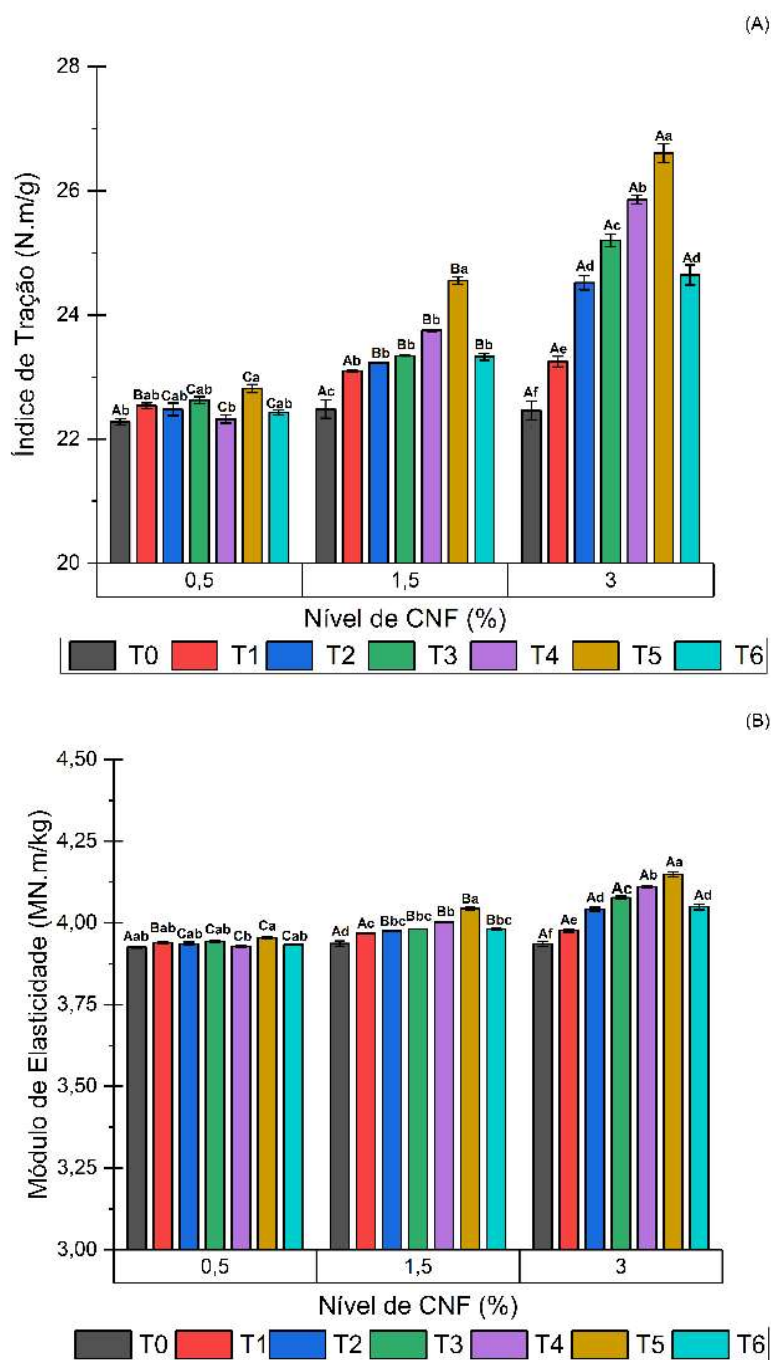


Figura 13. Efeito do nível de CNF e da razão de carga no índice de tração (A) e no módulo de elasticidade (B) dos papéis com 0,5; 1,5 e 3,0 % de CNF para os tratamentos, T0= 0/0; T1=100/0; T2= 100/25; T3= 100/50; T4= 100/75; T5= 100/100, e T6= 0/100. As médias seguidas das mesmas letras maiúscula, entre os níveis de CNF, e minúscula, entre os tratamentos, dentro de cada nível, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).

Fonte: Autoria própria, 2024.

O resultado do efeito da aplicação dos complexos no índice de rasgo de folhas de papel pode ser observado na **Figura 14**.

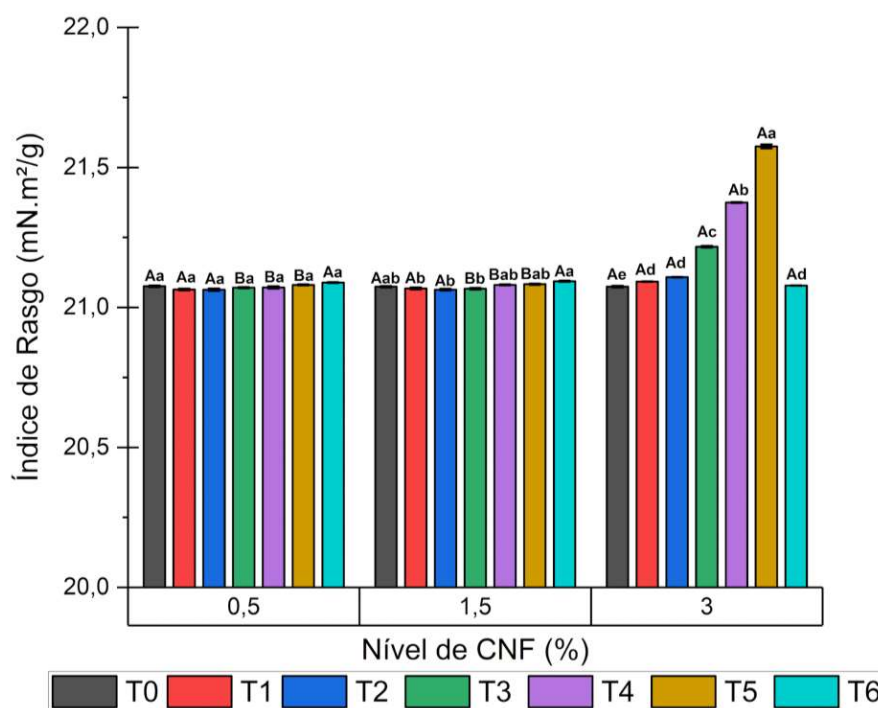


Figura 14. Efeito do nível de CNF e da razão de carga no índice de rasgo dos papéis com 0,5; 1,5 e 3,0 % de CNF para os tratamentos, T0= 0/0; T1=100/0; T2= 100/25; T3= 100/50; T4= 100/75; T5= 100/100, e T6= 0/100. As médias seguidas das mesmas letras maiúsculas, entre os níveis de CNF, e minúscula, entre os tratamentos, dentro de cada nível, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).

Fonte: Autoria própria, 2024.

Com base na análise de variância, a interação entre os tratamentos e os níveis de nanofibrilas de celulose foi significativa (5%), especificamente o nível de 3% de CNF. Notadamente, os tratamentos T3, T4 e T5 apresentaram valores superiores ao tratamento de referência (T0). O tratamento T5 ($q+/q- = 100/100$) obteve o maior valor para o nível de 3% de CNF, registrando um aumento de ~2% no índice de rasgo em relação à referência. Observa-se que, neste caso, a formação de maior número de ligações de hidrogênio entre os complexos e a superfície da fibra não tem tanto efeito nesta variável. Gomes (2015) obteve resultados semelhantes utilizando CNF cationizada em polpa kraft de eucalipto. O índice de rasgo está relacionado com a resistência da própria fibra e menos pelas interações entre elas. Por isso, o efeito menor, mesmo quando adicionado 3% de CNF.

O efeito da aplicação dos complexos na resistência à passagem de ar das folhas de papel pode ser visto na **Figura 15**.

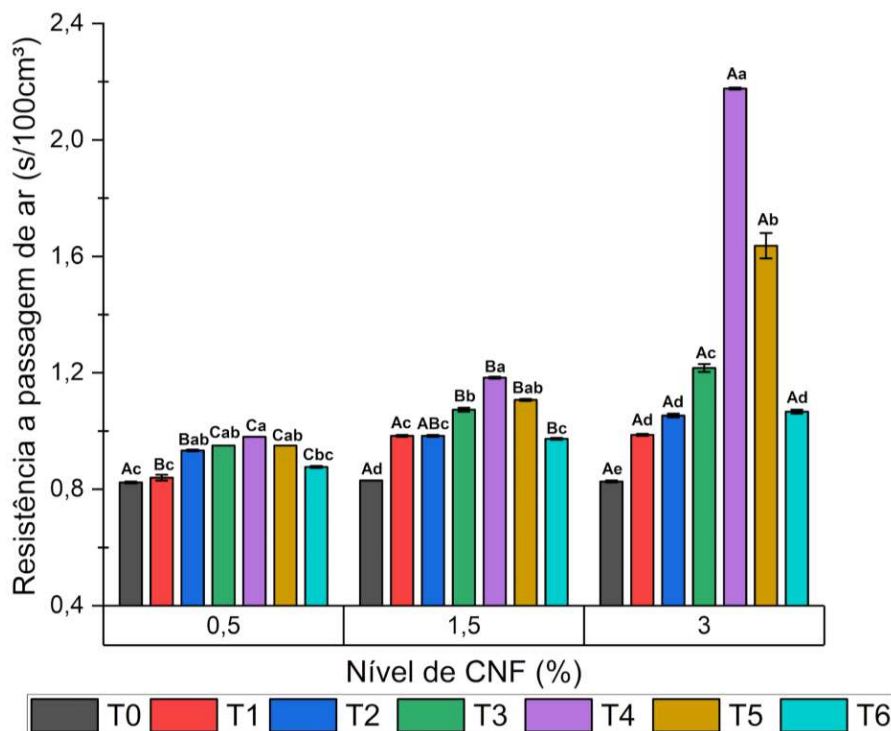


Figura 15. Efeito do nível de CNF e da razão de carga na resistência à passagem de ar dos papéis com 0,5; 1,5 e 3,0 % de CNF para os tratamentos, T0= 0/0; T1=100/0; T2= 100/25; T3= 100/50; T4= 100/75; T5= 100/100, e T6= 0/100. As médias seguidas das mesmas letras maiúscula, entre os níveis de CNF, e minúscula, entre os tratamentos, dentro de cada nível, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).

Fonte: Autoria própria, 2024.

Semelhante ao índice de tração, a interação entre os tratamentos e os níveis de CNF foi significativa (5%) para a análise de variância. Dessa forma, a aplicação dos complexos teve efeito na resistência à passagem de ar das folhas de papéis. Para todos os níveis, dentre os tratamentos, o T4 apresentou maiores valores, quando o polieletrólito catiônico foi neutralizado em 75% ($q+ / q- = 100/75$). Por outro lado, houve uma tendência de acentuação do efeito com o aumento do teor de CNF, sendo o nível 3% o que apresentou maiores valores para a resistência à passagem de ar. Todos os tratamentos avaliados apresentaram valores superiores à referência (T0). Resultados semelhantes foram encontrados por Gomes (2015) que adicionaram baixa quantidade de

CNF a polpa. Uma explicação para os resultados seria que a adição dos complexos pode ter potencializado o número de ligações entre as fibras, fazendo com que a estrutura do papel se tornasse mais fechada e, conseqüentemente, aumentando a resistência à passagem de ar (RPA). O fechamento da estrutura pode ser observado nos resultados de volume específico aparente (VEA) (Figura 12). Portanto, os resultados de VEA foram inversamente proporcionais aos resultados de RPA. Outra contribuição para o aumento da resistência à passagem do ar pode ter sido a maior retenção de materiais sólidos na folha de papel, como pode ser observado nos resultados de turbidez (Figura 17A) e de concentração de sólidos (Figura 17B). Esses sólidos podem ter contribuído para o fechamento dos poros do papel.

O efeito da aplicação dos complexos na taxa de permeabilidade ao vapor de água das folhas manuais de laboratório pode ser visto na Figura 16.

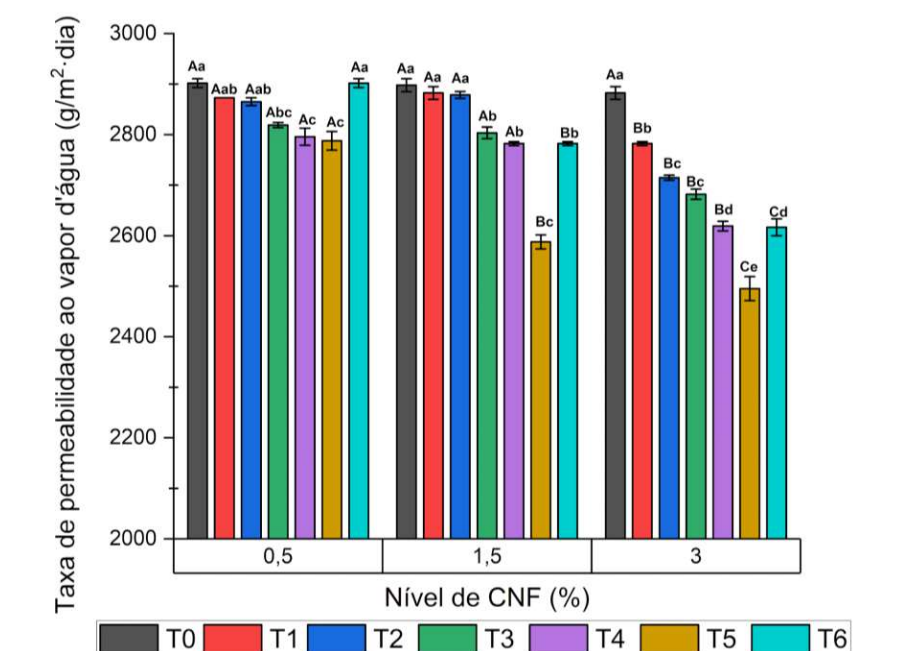


Figura 16. Efeito do nível de CNF e da razão de carga na taxa de permeabilidade ao vapor de água dos papéis com 0,5; 1,5 e 3,0 % de CNF para os tratamentos, T0= 0/0; T1=100/0; T2= 100/25; T3= 100/50; T4= 100/75; T5= 100/100, e T6= 0/100. As médias seguidas das mesmas letras maiúscula, entre os níveis de CNF, e minúscula, entre os tratamentos, dentro de cada nível, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).

Fonte: Autoria própria, 2024.

A adição de complexos também contribuiu de forma positiva para a redução da taxa de permeabilidade ao vapor de água. Possivelmente, houve um fechamento da

estrutura do papel pelo aumento do número de ligações de hidrogênio. Estatisticamente, a interação entre os tratamentos e os níveis de CNF foi significativa, de acordo com a análise de variância. Melhores resultados foram encontrados para o nível de CNF de 3%, com menores valores para a taxa de permeabilidade ao vapor de água. Dentre os tratamentos avaliados, os tratamentos T3, T4 e T5 apresentaram valores inferiores à referência, sendo o T5 o menor valor, quando a razão entre as cargas positivas e negativas estava próxima da neutralidade, $q+/q- = 100/100$.

A avaliação da taxa de permeabilidade ao vapor de água é crucial para determinar a adequação de papéis de embalagem, especialmente quando se trata de produtos sensíveis à umidade. A permeabilidade ao vapor de água do papel refere-se ao movimento dessas moléculas entre o meio externo e interno da embalagem, sendo essencial para garantir a qualidade e a durabilidade dos produtos embalados. Diversos fatores influenciam a permeabilidade, incluindo a composição química do papel, sua espessura e a presença de revestimentos ou tratamentos (LI et al., 2020). Uma baixa taxa de permeabilidade indica uma boa barreira contra a umidade, o que é desejável em muitos tipos de embalagens, especialmente aquelas destinadas a alimentos, eletrônicos e produtos farmacêuticos.

3.4. Efeito da aplicação dos complexos CNF-P na retenção e drenagem

O efeito da adsorção dos complexos na retenção de partículas finas está mostrado nos resultados de turbidez (**Figura 17A**) e de concentração de sólidos da água drenada (**Figura 17B**). O efeito dos complexos e na eficiência da drenagem da água na massa de celulose está mostrado nos resultados de volume de água drenado (**Figura 18**).

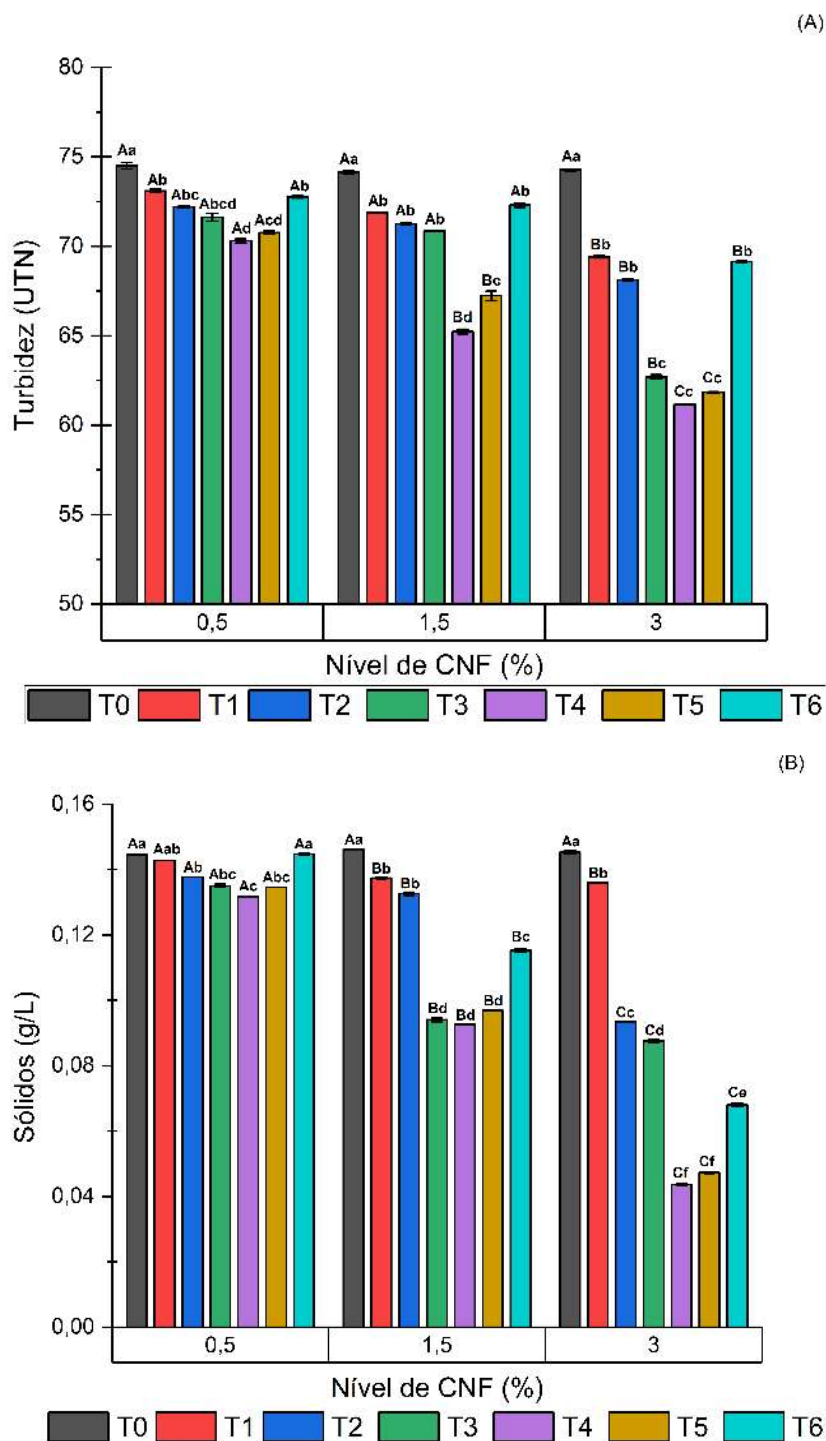


Figura 17. Efeito do nível de CNF e da razão de carga nos resultados de turbidez (A) e de concentração de sólidos da água drenada (B), com 0,5; 1,5 E 3,0 % DE CNF para os tratamentos, T0= 0/0; T1=100/0; T2= 100/25; T3= 100/50; T4= 100/75; T5= 100/100, e T6= 0/100. As médias seguidas das mesmas letras maiúscula, entre os níveis de CNF, e minúscula, entre os tratamentos, dentro de cada nível, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).

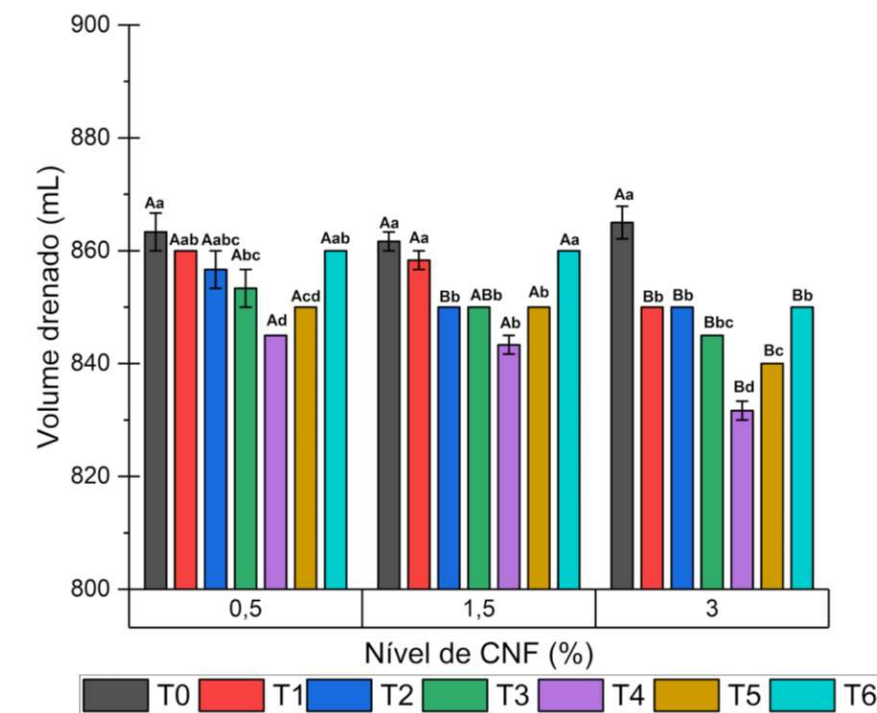


Figura 18. Efeito do nível de CNF e da razão de carga no volume de água drenado com 0,5; 1,5 e 3,0 % de CNF para os tratamentos, T0= 0/0; T1=100/0; T2= 100/25; T3= 100/50; T4= 100/75; T5= 100/100, e T6= 0/100. As médias seguidas das mesmas letras maiúscula, entre os níveis de CNF, e minúscula, entre os tratamentos, dentro de cada nível, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).

Fonte: Autoria própria, 2024.

De acordo com a análise de variância, a interação entre os tratamentos e os níveis de CNF foi significativa (5%). Dessa forma, a aplicação dos complexos teve impacto positivo na retenção de sólidos, refletindo em valores mais baixos de turbidez e de concentração de sólidos da água drenada no ensaio de medição do °SR (Figuras 17, A e B, respectivamente). Para os níveis de CNF, o nível com 3% apresentou menores valores para turbidez e concentração de sólidos. Dentre os tratamentos avaliados, os tratamentos T3, T4 e T5 apresentaram valores inferiores à referência (T0). Dentre os tratamentos, o T4 apresentou menores valores quando o polieletrólito catiônico foi neutralizado em 75% ($q^+/q^- = 100/75$) e quando a razão entre as cargas positivas e negativas estava próxima da neutralidade, $q^+/q^- = 100/100$ (Figura 17, A e B). Segundo Khan et al. (2022), os métodos mais comuns para floculação e neutralização de cargas incluem o uso de polieletrólitos catiônicos associados a partículas micro ou nano. Esses complexos são amplamente empregados

comercialmente devido à sua dupla vantagem devido a alta capacidade de retenção de partículas pequenas presentes na suspensão de fibras e a formação de redes por meio de ligações de hidrogênio, alcançando melhores resultados. Com relação à drenagem, não houve diferença para os volumes entre os níveis de CNF, exceto para o nível de 3% que apresentou menores valores para a drenagem, os tratamentos T4 e T5 em relação à referência (T0).

3.5. Efeito da aplicação dos complexos CNF-P na demanda iônica

O efeito da dos complexos na demanda iônica da água drenada das folhas de pode ser visto na **Figura 19**.

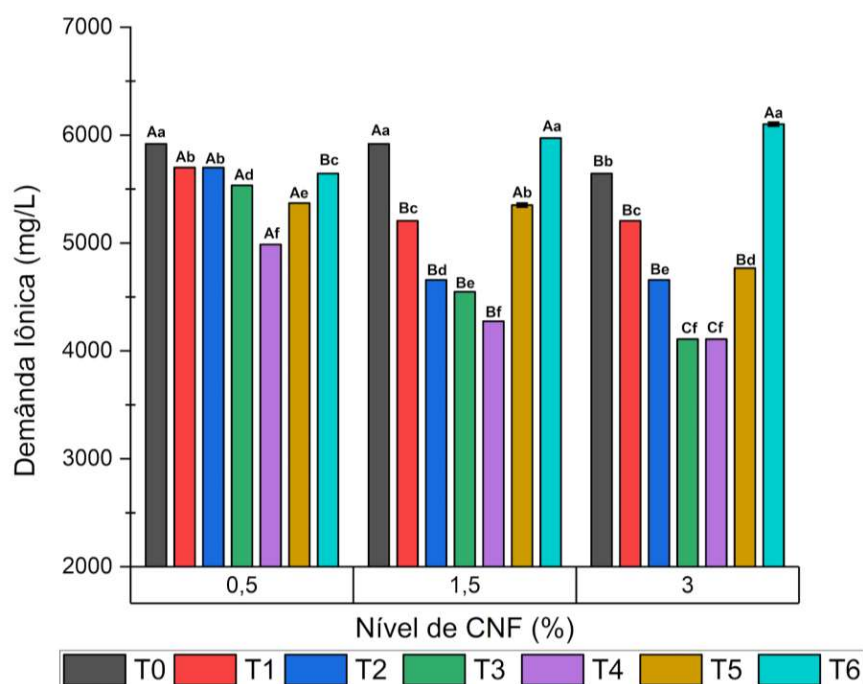


Figura 19. Demanda iônica da água drenada com 0,5; 1,5 e 3,0 % de CNF para os tratamentos, T0= 0/0; T1=100/0; T2= 100/25; T3= 100/50; T4= 100/75; T5= 100/100, e T6= 0/100. As médias seguidas das mesmas letras maiúsculas, entre os níveis de CNF, e minúscula, entre os tratamentos, dentro de cada nível, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).

Fonte: Autoria própria, 2024.

Com base na análise de variância, a interação entre os tratamentos e os níveis de nanofibrilas de celulose (CNF) foi significativa (5%). A aplicação dos complexos afetou os resultados da demanda iônica da água drenada pelo teste de medição do °SR. Todos os tratamentos, com exceção do T6, tiveram valores inferiores ao tratamento de referência (T0). Notavelmente, os tratamentos T2, T3 e T4 apresentaram os menores valores de demanda iônica para os níveis de 1,5% e 3,0% de CNF. O nível com 3% de CNF registrou uma diminuição de aproximadamente 44% na demanda iônica em relação à referência (T0).

4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados, pode-se concluir que os complexos formados pelo polieletrólito catiônico (Poli-DADMAC) e a celulose nanofibrilada, complexos CNF-P, em diferentes razões de carga, de modo geral, apresentaram melhoria para as propriedades estudadas, especialmente para o nível mais elevado de CNF 3%. A adição desses complexos favoreceu o aumento do índice de tração e à resistência à passagem de ar, bem como à redução da taxa de permeabilidade ao vapor d'água de folhas de papéis. Houve impacto positivo com relação à retenção de materiais fibrosos na folha formada, evidenciado pela redução da turbidez e de concentração de sólidos na água de drenagem possibilitando maior reaproveitamento da água branca. Conforme esperado, houve redução do volume de água drenado, significativo para o nível de 3% de CNF. Isso pode ser considerado desvantajoso para a fábrica, pois há aumento no consumo de vapor e, ou, redução da produtividade da máquina de papel. O estudo demonstrou que há maior sensibilidade às propriedades em todos os tratamentos quando se utiliza o nível mais alto de celulose nanofibrilada (CNF). Em geral, os melhores resultados foram alcançados para as razões de carga dos complexos $q+/q-= 100/75$ e $q+/q-= 100/100$.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para fins de continuidade do presente trabalho, sugere-se:

- **Realizar o estudo com percentagens de CNF mais elevadas:** Investigar como diferentes concentrações de CNF-P afetam as propriedades mecânicas, físicas e químicas do papel. Isso inclui um estudo mais detalhado da viabilidade econômica e testes de resistência, durabilidade e flexibilidade, além de análises microscópicas para observar a estrutura interna do papel.
- **Explorar possíveis aplicações industriais para o papel fabricado, como embalagens para alimentos:** Identificar e testar usos práticos para o papel com CNF-P em diversas indústrias. Isso pode incluir a criação de protótipos de embalagens para alimentos, resistência a umidade, barreiras contra gases (O₂ e CO₂), óleo e gorduras, além de avaliar a aceitação do mercado e a viabilidade econômica dessas aplicações.
- **Realizar o escalonamento e a viabilidade econômica:** produção em larga escala de CNF e complexos CNF-P: Investigar métodos de produção contínua dos complexos, considerando o custo, energia e tempo de processamento.
- **Analisar economicamente a aplicação de CNF-P no processo:** comparar o custo-benefício do uso dos complexos com alternativas tradicionais em embalagens.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, A., SHAIDA, B., RASTOGI, M., SINGH, N. B. Food Packaging Materials with Special Reference to Biopolymers-Properties and Applications. **Chemistry Africa**, v. 6, n. 1, p. 117-144, 2023.

AHANKARI, S. S., SUBHEDAR, A. R., BHADAURIA, S. S., & DUFRESNE, A. Nanocellulose in food packaging: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 255, n. August 2020, p. 117479, 2021.

ALVES, L.; FERRAZ, E.; GAMELAS, J. A. F. Composites of nano fibrillated cellulose with clay minerals: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 272, p. 101994, 2019.

BALBERCAK, J., KUNA, V. Amidos modificados como meio de aumentar a resistência a seco de papéis tissue. **Pesquisa de madeira**, 69(1), 60-71, 2024.

BALEA, A., FUENTE, E., MONTE, M. C., MERAYO, N., CAMPANO, C., NEGRO, C., BLANCO, A. Industrial application of nanocelluloses in papermaking: A review of challenges, technical solutions, and market perspectives. **Molecules MDPI AG**, 25 jan. 2020.

BALEA, A. SANCHEZ-SALVADOR, J. L., MONTE, M. C., MERAYO, N., NEGRO, C., & BLANCO, A. In situ production and application of cellulose nanofibers to improve recycled paper production. **Molecules**, v. 24, n. 9, p. 1–13, 2019.

BARHOUM, A., SAMYN, P., OHLUND, T., & DUFRESNE, A. Review of recent research on flexible multifunctional nanopapers. **Nanoscale**, v. 9, n. 40, p. 15181–15205, 2017.

BOUFI, S., GONZÁLEZ, I., DELGADO-AGUILAR, M., TARRÈS, Q., PÈLACH, M. À., & MUTJÉ, P. Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 154, p. 151–166, 2016.

CHAVEZ, B. K., GARCES-PORRAS, K., PARADA, D. C., & FLORES, E. Thermochemical isolation and characterization of nanofibrillated cellulose from *Stipa obtusa* fibers. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 6, n. July, p. 100344, 2023.

DAMÁSIO, R. A. P., Caracterização e aplicações de celulosas nanofibrilada (cnf) e

nanocristalina (cnc). Dissertação. **Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**, v. 34, n. 3, p. 987–998, 2015.

DE HARO-NIZA, J., RINCÓN, E., GONZALEZ, Z., ESPINOSA, E., RODRÍGUEZ, A. Nanocellulose from Spanish Harvesting Residues to Improve the Sustainability and Functionality of Linerboard Recycling Processes. **Nanomaterials**, v. 12, n. 24, 1 dez. 2022.

DELGADO, M., GONZÁLEZ TOVAR, I., TARRÉS FARRÉS, J. A., ALCALÀ VILAVELLA, M., PÈLACH SERRA, M. À., & MUTJÉ PUJOL, P. Approaching a low-cost production of cellulose nanofibers for papermaking applications. **BioResources**, v. 10, n. 3, p. 5330–5344, 2015.

DEMUNER, I. F. Produção e caracterização de lignocelulose nanofibrilada (LCNF) e celulose nanofibrilada (CNF) e aplicação de LCNF na manufatura de papéis de embalagem nanoestruturados Dissertação. **Universidade Federal de Viçosa**, v. 87, n. 1,2, p. 149–200, 2017.

DIAS, O. A. T. KONAR, S., LEÃO, A. L., YANG, W., TJONG, J., & SAIN, M. Current State of Applications of Nanocellulose in Flexible Energy and Electronic Devices. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, n. May, 2020.

FIGUEIREDO, J. C. Influência da qualidade da madeira de eucalipto e dos processos de polpação kraft convencional e compact cooking na performance da linha de fibras e propriedades da polpa celulósica. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – **Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa**, MG, 2019.

FRANCOLINI I, GALANTINI L, REA F, DI COSIMO C, DI COSIMO P. Polymeric wet-strength agents in the paper industry: an overview of mechanisms and current challenges», **revista internacional de ciências moleculares**, 24(11), 2023.

GARDLUND L, FORSSTROM J, ANDREASSON B, WAGBERG L. Influence of polyelectrolyte complexes on strength properties of papers made from unbleached kraft pulps. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, 20(1):36-42, 2005.

GARDLUND L, NORGREN M, WÅGBERG L, MARKLUND A. The use of polyelectrolyte complexes (PEC) as strength additives for different pulps used for production of fine paper.; **Nordic Pulp & Paper Research Journal**. 22(2):210-216,

2007.

GOMES, C. M., Cationization of cellulose nanofibrils (cnf) for application as additive to improve quality of eucalyptus kraft pulp on paper production. Tese. **Universidade Federal de Viçosa**, p. 35- 60, 2015.

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

GRANDA, L. A., OLIVER-ORTEGA, H., FABRA, M. J., TARRÉS, Q., PELACH, M. À., LAGARÓN, J. M., & MÉNDEZ, J. A. Improved process to obtain nanofibrillated cellulose (CNF) reinforced starch films with upgraded mechanical properties and barrier character. **Polymers**, v. 12, n. 5, p. 1071, 2020.

HASHEMZEHI, M., MESIC, B., SJOSTRAND, B., & NAQVI, M. A comprehensive review of nanocellulose modification and applications in papermaking and packaging: Challenges, technical solutions, and perspectives. **BioResources**, v. 17, n. 2, p. 3718, 2022.

HEINEMANN, S., ARNDT, T., MILETZKY, F., & ZELM, R. Pulp and Paper. Springer Handbook of Wood Science and Technology. Cham. **Springer International Publishing**, 1563-1643, 2023.

HUBBE, M.A., GILL, R.A. Fillers for papermaking: a review of their properties, usage practices, and their mechanistic role. **BioResources**, 11(1), 2886-2963, 2016.

HU, F. ZENG, J., CHENG, Z., WANG, X., WANG, B., ZENG, Z., & CHEN, K. Cellulose nanofibrils (CNFs) produced by different mechanical methods to improve mechanical properties of recycled paper. **Carbohydrate Polymers**, v. 254, p. 117474, 2021.

HUSI E., SEFKIJA, B. Effect of addition of Wet-strength agent on Tensile Strength of Paper. **Journal of Sustainable Technologies and Materials**. 4, 30–35, 2023.

IM, W. PARK, S. Y., YOON, S., GOO, S., LEE, H. L., YOUN, H. J. Cationization of Pulp Fibers as Pretreatment and Preparation of Cationic Cellulose Nanofibrils. **Journal of Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry**, v. 52, n. 1, p. 45–54, 2020.

ISOGAI, A. Emerging Nanocellulose Technologies: Recent Developments. **Advanced Materials**, v. 33, n. 28, p. 1–10, 2021.

- JIN, K., TANG, Y., LIU, J., WANG, J. YE, C. Nanofibrillated cellulose as coating agent for food packaging paper. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 168, p. 331–338, 31 jan. 2021.
- JOSHI, R. Retention drainage formation. **Appita Magazine**, n. 1, p. 52-54, 2020.
- KHAN, N., RENFROE, A. R., VON GREY, P., WITHEROW, H. A., BRETTMANN, B. K. Influência de interações eletrostáticas em complexos polieletrólitos sobre os valores de retenção de água de polpas de nanofibras de celulose. **Celulose**, v. 29, n. 17, p. 9163-9181, 2022.
- KAHAVITA, K. D. H. N., SAMARASEKARA, A. M. P. B., AMARASINGHE, D. A. S., KARUNANAYAKE, L. Nanofibrillated cellulose reinforced polypropylene composites: Influence of silane (SI-69) surface modification. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 54, n. 7–8, p. 789–797, 2020.
- KAPUN, T., ZULE, J., FABJAN, E., HOČEVAR, B., GRILC, M., & LIKOZAR, B. Engineered invasive plant cellulose fibers as resources for papermaking. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 80, n. 2, p. 501–514, 21 jan. 2022.
- KAUSHIK, M., FRASCHINI, C., CHAUVE, G., PUTAUX, JL E MOORES, A. Microscopia eletrônica de transmissão para caracterização de nanocristais de celulose. **A teoria e aplicações do microscópio eletrônico de transmissão**, p. 130-163, 2015.
- KHODAYARI, A., THIELEMANS, W., HIRN, U., VAN VUURE, A. W., SEVENO, D. Cellulose-hemicellulose interactions - A nanoscale view. **Carbohydrate Polymers**, v. 270, n. April, p. 118364, 2021.
- KOGA, M.E.T. Matérias-primas fibrosas. In: D'ALMEIDA, M.L.O. Celulose e Papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2.ed. São Paulo: **SENASI/IPT**, v.1, p.15-44,1988.
- KOSEL, J.; SINKOVEC, A.; DULAR, M. A novel rotation generator of hydrodynamic cavitation for the fibrillation of long conifer fibers in paper production. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 59, 1 dez, 2019.
- LENGOWSKI, E. C., BONFATTI JÚNIOR, E. A., KUMODE, M. M. N., CARNEIRO, M. E., & SATYANARAYANA, K. G. Nanocellulose in the paper making. **Sustainable polymer composites and nanocomposites**, p. 1027-1066, 2019

LI, A., XU, D., LUO, L., ZHOU, Y., YAN, W., LENG, X., ... & FAN, M. **Overview of nanocellulose as additives in paper processing and paper products. Nanotechnology Reviews** De Gruyter Open Ltd, 1 jan, 2021.

LOPES, M. S., CARNEIRO, M. E., BENTO, A. V., POTULSKI, D. C., MUNIZ, G. I. B. Production and characterization of nanofibrillated cellulose powder. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, v. 49, n. 129, p. 1–9, 2021.

LU, Z., ZHANG, H., LIU, L., CAO, H., CHENG, Z., LIU, H., AN, X. Study on cellulose nanofibers (CNF) distribution behaviors and their roles in improving paper property. **Industrial Crops and Products**, v. 201, 1 out. 2023.

MALACHOWSKA, E.; DUBOWIK, M.; PRZYBYSZ, P. Morphological Differences between Virgin and Secondary Fibers. **Sustainability (Switzerland)**, v. 15, n. 10, 1 maio 2023.

MARÉCHAL, Y. The Hydrogen Bond: Formation, Thermodynamic Properties, Classification. *In: The hydrogen bond and the water molecule: the physics and chemistry of water, aqueous and bio media*. 1. ed. Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands; The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK: Elsevier, 2007. cap. 1, p. 3-23.

MONFARED, M., MAWAD, D., RNJAK-KOVACINA, J., & STENZEL, M. H. 3D bioprinting of dual-crosslinked nanocellulose hydrogels for tissue engineering applications. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 9, n. 31, p. 6163–6175, 21 ago. 2021.

MOON, R. J., HENSDAL, C. L., BECK, S., FALL, A., COSTA, J., KOJIMA, E., ... & BATCHELOR, W. Setting priorities in CNF particle size measurement: What is needed vs. what is feasible, TAPPI Journal February 2023. **Tappi Journal**, 2023.

MORAL, A.; AGUADO, R.; TIJERO, A. Cationization of native and alkalized cellulose: Mechanism and kinetics. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 50, n. 1, p. 109–115, 2016.

NAGARAJAN, K. J., RAMANUJAM, N. R., SANJAY, M. R., SIENGCHIN, S., SURYA RAJAN, B., SATHICK BASHA, K., RAGHAV, G. R. Uma revisão abrangente sobre nanocristais de celulose e nanofibras de celulose: pré-tratamento, preparação e caracterização. **Compósitos Poliméricos**, 42(4), 1588-1630, 2021.

NASRI, KHALED; LORANGER, ÉRIC; TOUBAL, LOTFI. Efeito do teor de celulose e lignina nas propriedades mecânicas e danos por impacto de peso de compósitos de polipropileno-linho e fibra de pinho moldados por injeção **Jornal de Materiais Compósitos**, v. 57, n. 21, p. 3347-3364, 2023.

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

NTIFAFSA, Y; YUN JI. HART PW. Um método analítico para determinar quantitativamente a quantidade de epicloridrina de poliamida (PAE) em cartão e água branca. **Tappi J** 22:138–144, 2023.

PEGO, M. F. F., BIANCHI, M. L.; YASUMURA, P. K. Nanocellulose reinforcement in paper produced from fiber blending. **Wood Science and Technology**, v. 54, n. 6, p. 1587–1603, 2020.

PERUMAL, A. B., NAMBIAR, R. B., MOSES, J. A., & ANANDHAR, C. Nanocellulose: Recent trends and applications in the food industry. **Food Hydrocolloids**, v. 127, n. March 2021, p. 107484, 2022.

PHANTHONG, P., REUBROYCHAROEN, P., HAO, X., XU, G., ABUDULA, A., & GUAN, G. Nanocellulose: Extraction and application. **Carbon Resources Conversion**, v. 1, n. 1, p. 32–43, 2018.

PRATES, B., G. Alternativas de secagem e redispersão de nanocristais de celulose e avaliação de sua aplicação em matrizes poliméricas. Dissertação. **Universidade Federal de Viçosa**, p. 45 –47, 2022.

SALAS, C., HUBBE, M., & ROJAS, O. J. Nanocellulose applications in papermaking. **Production of Materials from Sustainable Biomass Resources**, p. 61-96, 2019.

SAMYN, P., BARHOUM, A., ÖHLUND, T., & DUFRESNE, A. Review: nanoparticles and nanostructured materials in papermaking. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 1, p. 146–184, 2018.

SANTOS, R. F., RIBEIRO, J. C. L., DE CARVALHO, J. M. F., MAGALHÃES, W. L. E., PEDROTI, L. G., NALON, G. H., & DE LIMA, G. E. S. Nanofibrillated cellulose and its applications in cement-based composites: A review. **Construction and Building**

Materials, v. 288, p. 123122, 2021.

SHARMA, M., AGUADO, R., MURTINHO, D., VALENTE, A. J., DE SOUSA, A. P. M., & FERREIRA, P. J. Uma revisão sobre amido catiônico e nanocelulose como componentes de revestimento de papel. **Revista internacional de macromoléculas biológicas**, 162, 578-598. (2020)

SHI, Y. JIAO, H., SUN, J., LU, X., YU, S., CHENG, L., & LIU, J. Functionalization of nanocellulose applied with biological molecules for biomedical application: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 285, n. January, p. 119208, 2022.

SILVA, D. DE J., DE ALMEIDA, J. M., DE OLIVEIRA, R. C., DA SILVA, J. C., & DE MENDONÇA NETO, A. B. Utilização de polieletrólito em associação com nanocristais de celulose como alternativa para melhorar a resistência do papel. **O PAPEL**, v. 74, n. 3, 2013.

SILVA, D. DE J., PARK, S W; HUBBE, M A; ROJAS, O J. Amphoteric polymers to improve paper dry strength. **Journal of Chemical Engineering and Chemistry**, v. 1, p. 65-79, 2015.

SINGH, V., BACHALA, S. K., MADAN, M., AHUJA, A., & RASTOGI, V. K. A comprehensive comparison between synthetic and bio-based wet-strength additives for paper manufacturing. **Cellulose**. 31, 4645–4679, 2024.

SINGHA, N. R., MAHAPATRA, M., KARMAKAR, M., & CHATTOPADHYAY, P. K. Processing, characterization and application of natural rubber based environmentally friendly polymer composites. **Sustainable polymer composites and nanocomposites**, p. 855-897, 2019.

SOLHI, L., GUCCINI, V., HEISE, K., SOLALA, I., NIINIVAARA, E., XU, W., ... & KONTTURI, E. Understanding Nanocellulose-Water Interactions: Turning a Detriment into an Asset. **Chemical Reviews**, v. 123, n. 5, p. 1925–2015, 2023.

SONG, J., WANG, Y., HUBBE, MA, ROJAS, OJ, SULIC, N., SEZAKI, T. Carga e desempenho de resistência a seco de polianfólitos. Parte I: Propriedades da folha de mão e viscosidade da solução polimérica. **Revista de ciência de celulose e papel**, v. 3, pág. 156-162, 2006.

SPAGNUOLO, L.; D'ORSI, R.; OPERAMOLLA, A. **Nanocellulose for Paper and Textile Coating: The Importance of Surface Chemistry**. ChemPlusChem John Wiley and Sons Inc, 1 ago. 2022.

TADJIQUE, M., TORSHIZI, H. J., RESALATI, H., & HAMZEH, Y. Efeitos de nanofibrilas de celulose e amido comparados com poliacrilamida nas propriedades fundamentais de celulose e papel. **Revista Internacional de Macromoléculas Biológicas**, v. 192, p. 618-626, 2021.

TRACHE, D., TARCHOUN, A. F., DERRADJI, M., HAMIDON, T. S., MASRUCHIN, N., BROSSE, N., & HUSSIN, M. H. Nanocellulose: from fundamentals to advanced applications. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, p. 392, 2020.

VIANA, L. C., POTULSKI, D. C., MUNIZ, G. I. B. D., ANDRADE, A. S. D., & SILVA, E. L. D. Nanofibrillated cellulose as an additive for recycled paper. **Cerne**, v. 24, n. 2, p. 140–148, 2018.

WAGBERG, L., FORSBERG, S., JOHANSSON, A. E JUNTTI, P. Engenharia de propriedades superficiais de fibras através da aplicação do conceito de multicamadas de polieletrólito. Parte I: Modificação da resistência do papel. **Journal of Pulp and Paper Science (JPPS)**, v. 7, pág. 222-228, 2002.

YANG, B., DING, X., ZHANG, M. E WANG, L. Scalable electric heating paper based on CNT/Aramid fiber with superior mechanical and electric heating properties. **Composites Part B: Engineering**, v. 224, 1 nov. 2021.

ZAMBRANO, F., STARKEY, H., WANG, Y., DE ASSIS, C. A., VENDITTI, R., PAL, L., GONZALEZ, R. Using micro-and nanofibrillated cellulose as a means to reduce weight of paper products: a review. **BioResources**, v. 15, n. 2, p. 4553-4590, 2020.

ZAMBRANO, M C.; PAWLAK, J J.; VENDITTI, R A. Effects of chemical and morphological structure on biodegradability of fibers, fabrics, and other polymeric materials. **BioResources**, v. 15, n. 4, p. 9786, 2020.

ZENG, J., ZENG, Z., CHENG, Z., WANG, Y., WANG, X., WANG, B., & GAO, W. Cellulose nanofibrils manufactured by various methods with application as paper strength additives. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1–16, 2021.