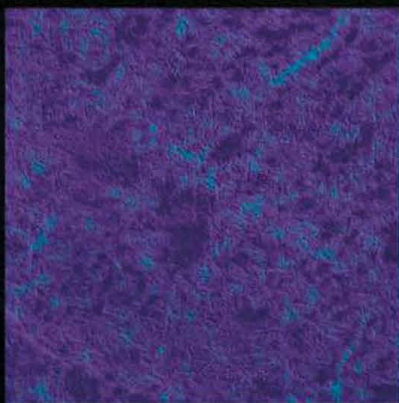


# Nanocellulose From the Fibril Throughout Application



**EDITORA CHEFE**

Prof<sup>o</sup> Me. Isabele de Souza Carvalho

**EDITOR EXECUTIVO**

Nathan Albano Valente

**ORGANIZADOR E AUTOR DO LIVRO**

Renato A. P. Damásio

2026 by Seven Editora

Copyright © Seven Editora

Copyright do Texto © 2026 Os Autores

Copyright da Edição © 2026 Seven Editora

**PRODUÇÃO EDITORIAL**

Seven Publicações Ltda

**EDIÇÃO DE ARTE**

Evellyn Thais de Souza

**EDIÇÃO DE TEXTO**

Stephanie Caroline Meyer de Quadros

**BIBLIOTECÁRIA**

Bruna Heller

**IMAGENS DE CAPA**

Evellyn Thais de Souza

O conteúdo do texto e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Seven Publicações Ltda. Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Seven Publicações Ltda é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação.

Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.



O conteúdo deste Livro foi enviado pelos autores para publicação de acesso aberto, sob os termos e condições da Licença de Atribuição Creative Commons 4.0 Internacional

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)**

D155n Damásio, Renato Augusto Pereira.

Nanocellulose From the fibril throughout application  
[recurso eletrônico] / Renato Augusto Pereira Damásio. – São  
José dos Pinhais, PR: Editora Seven, 2026.

Dados eletrônicos (1 PDF).

ISBN 978-65-978628-7-0

1. Nanocelulose. 2. Fibrila. 3. Tecnologia. I. Título.

CDU 547.458.8

**Bruna Heller** - Bibliotecária - CRB10/2348

**Índices para catálogo sistemático:**

1 Celulose, nanocelulose 547.458.8

**DOI:** 10.56238/livrosindi202608-001

**Seven Publications Company**  
CNPJ: 43.789.355/0001-14  
editora@sevenevents.com.br  
São José dos Pinhais/PR

## **ORGANIZADOR DO LIVRO**

### **Renato Augusto Pereira Damásio**

Hey! I am Renato Damásio!

You can call me Re!

PhD student at SUNY College of Environmental Science and Forestry. I received Master's and License degree in Forestry Sciences from Lisbon University-Portugal, completed my Master's degree in Forestry Sciences on 2015/09/11 from the Federal University of Viçosa and Graduate in Forestry Engineering on 2013/08/06 from the Federal University of Viçosa. I published many articles in collaboration in specialized journals and patents. I have participate and/or participated as a Scientific Initiation Fellow in many projects. I have worked as a specialist researcher scientist at the company Klabin S/A for 7 years in the R&D sector. My work areas are: Agricultural Sciences, Engineering Sciences and Technologies with an emphasis on Other Engineering Sciences and Technologies with an emphasis on Materials Engineering with an emphasis in Pulp, Paper and Wood, Coatings and Films and Nanotechnology.

Enjoy this personal and private book! It is free! As my science donation for you!

## **AUTORES DO LIVRO**

**Amélia Guimarães Carvalho**

**Angélica de Cassia Oliveira Carneiro**

**Barbara Luisa Corradi Pereira**

**Carolina Marangon Jardim**

**Cícero Pola**

**Elenice Maia**

**Fernando Jose Borges Gomes**

**Jorge Luiz Colodette**

**Juliana Ceccato Ferreira**

**Klaus Doelle**

**L. S. Assunção**

**Renato Augusto Pereira Damásio**

**Rubens Chaves de Oliveira**

## SUMMARY

<b>1 PRODUCTION AND CHARACTERIZATION</b> .....	<b>5</b>
1.1 REFINING TECHNOLOGIES AND THEIR IMPACT IN NATURAL FIBERS: A REVIEW.....	6
1.2 NANOCELLULOSE: A BRIEF REVIEW OF PRODUCTION AND REGULATION.....	18
1.3 PHYSICO AND CHEMICAL CHARACTERIZATION OF NFC AND CNC STRUCTURE.....	37
<b>2 APPLICATIONS</b> .....	<b>60</b>
2.1 NFC AS STRENGTH ADDITIVE IN PAPERS MADE WITH BLEACHED SHORT FIBERS.....	61
2.2 STRUCTURED CNF NANOCOMPOSITES USING CNC AS A MECHANICAL REINFORCING AGENT.....	77
2.3 EFFECT OF CNC INTERACTION WITH UREA-FORMALDEHYDE ADHESIVE IN BONDED JOINTS OF <i>Eucalyptus</i> sp.....	96

## **1 PRODUCTION AND CHARACTERIZATION**

---

## 1.1 REFINING TECHNOLOGIES AND THEIR IMPACT IN NATURAL FIBERS: A REVIEW

---

Damásio, R. A. P.<sup>1</sup>, Doelle, Klaus<sup>2</sup>

### ABSTRACT

**Aims:** Review the most relevant and available technologies for refining processes considering their commercial availability and, fiber manipulation and quality control.

**Review design:** This review study was carried out focusing in a short and concise scientific literature background review in scientific periodic and published background information.

**Summary:** To access the polymer matrix in the fiber wall for many biomasses, the most usual process is chemical delignification. However, besides the chemical delignification, the interior of the fiber wall and the fiber surface structures are also affected by mechanical shear stresses, such as the refining process, which is an important treatment in papermaking to increase sheet strength. At the microscopic level of fibers and fiber flocs, refining effects are dependent on the magnitude and frequency of deformations. The refining process evolved in this process will be affected according to the disk designer and the refiner equipment structure. Existing many types of refiners utilizing different technologies for fiber individualization and fibrillation. Disk and conical refining are the main technologies available commercially and in the existent pulp and paper industries all over the world. Generally, the disk refiner is a low-cost machine. It can be classified into two groups: the single disk refiner and the multiple disk refiners. Fiber Quality Analyzer (FQA) have been used as strategy to control quality and enhance final product quality in these industries and their affiliated users.

**Conclusion:** This review paper will concisely bring the understanding of the fiber organization and cell structure and how to access these fibers and change their properties according to the available technologies in the market. Finally elucidating the shear forces evolved in the process and how they act to complete the refining process.

**Keywords:** Refining. Fibers. Disk Refining. Conical Refining. Fiber Quality.

### 1 INTRODUCTION

Refining is a commonly used method to increase the bonding ability of all virgin fibers. This mechanical process is traditionally applied in all the pulp and paper industries all over the world for modification of the pulp or fiber quality to improve the paper features [11].

---

<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, SUNY College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, United States.

<sup>2</sup> Department of Chemical Engineering, SUNY College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, United States. Honorary Fellow of Hochschule München University of Applied Sciences, Munich, Germany.

The refining process by definition is a process that impact direct in the fiber wall structure affecting by the mechanical forces generated by the disk rotation and fiber shear promoting internal and external fibrillation, increasing fiber flexibility and conformability. Nowadays new segments from the material industry that blend another materials with natural fibers have being incorporated this technology also.

Considering this industrial process, exist many available technologies that fulfill the requeriments for each mill or sector accordinly their final product or process that evolves natural fibers, mix of fibers, recycable fibers, recycable mix of papers and materials, the mixture of fiber and another materials as cement and others.

All the fiber changes after this process could be online controled instaling online equipments for quality measurements and process control. These equipments can be integrated in the mill management softwares thus ensuring the fiber quality as enhancing the final product quality.

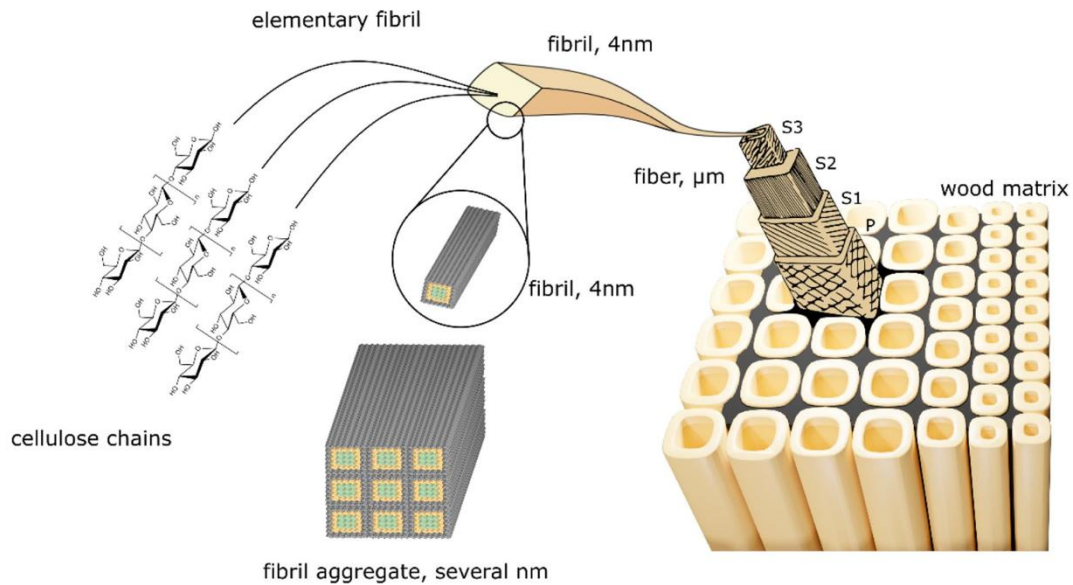
This review paper will conscise bring the understanding of the fiber organization and cell structure and how to acces these fibers and change their properties accordinly the available technologies in the market. Finally elucidanting the shear forces evolved in the process and how they act to complete the refining process.

## **2 FIBER STRUCTURE**

Cellulose is a worldwide abundant, available and safe polymer used for a variate of applications. Fibers originally produced from wood are one of the most popular sources to extract a mix of chemical molecules emebed in a matrix called cellulosic pulp. In the cellulosic pulp a mix of cellulose, hemicellulose, lignin and secondary components can be found after their production process and isolation from wood materials.

Fig. 1 shows Cellulose I, the dominating allomorph in cellulosic fibers, is made of  $\beta$ -(1,4) D-glucan polymers, which are arranged in bundles, herein called fibrils. Fibrils are the smallest fiber wall structures and are estimated to be between 2 and 4 nm in diameter<sup>3</sup>. Fengel also proposed that cellulose fibrils are surrounded by loosely packed hemicelluloses surrounded by a layer of lignin<sup>3</sup>. The diameter of fibril aggregates have been reported to range from 10 to 30 nm<sup>2</sup>. Apart from fibril aggregation, removal of lignin and hemicellulose can also give rise to cavities in the fiber wall, increasing therefore their porosity<sup>4</sup>, this porosity could be translated in more reactivity of this matrix. The cellulose fibrils and fibril aggregates is part of the cellulose supramolecular structure of the fiber wall together with the interstitial spaces between the fibrils and fibril aggregates<sup>1</sup>.

Figure 1 - idealized representation of wood matrix structure (represented by the early and late wood), fibers (represented by the different layers: (M) middle lamella, (P) primary layer and secondary layers (S1, S2 and S3), fibrils, and fibril aggregates. The elementary fibrils are composed by the D-glucose chains subunits from cellulose linked by  $\beta$ -1-4 glycosidic bonds<sup>1</sup>.



### 3 REFINING PROCESS

To access the polymer matrix in the fiber wall, the most usual process is chemical delignification. However, besides the chemical delignification, the interior of the fiber wall and the fiber surface structures are also affected by mechanical shear stresses, such as the refining process, which is an important treatment in papermaking to increase sheet strength<sup>1</sup>.

The refining process impact direct in the fiber wall structure affecting by the mechanical forces generated by the disk rotation and fiber shear promoting internal and external fibrillation, increasing fiber flexibility, conformability<sup>1,5,6</sup> and exposing the polymer matrix. Internal fibrillation is the most important effect obtained through beating process, leading to the physical breakage of inner chemical-joints between cellulose fibrils and promoting an increase of pores inside the fiber wall<sup>7</sup>. An additional effect of this is the external fibrillation, characterized for the peeling off of fibrils from the fiber surface, which will give rise to better inter-fiber bonding<sup>6,8</sup>.

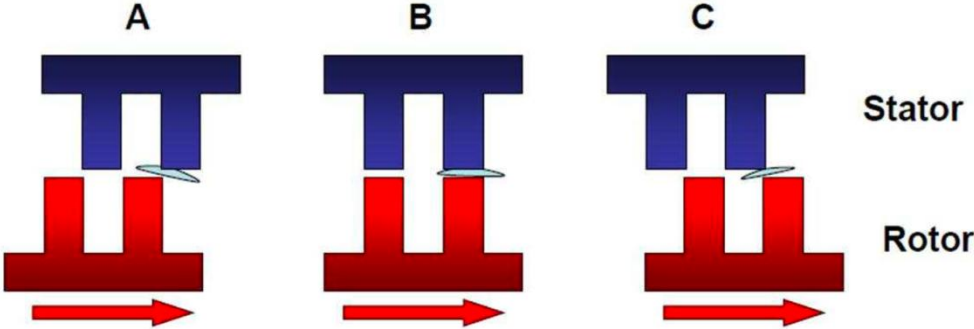
One of the first researchers to introduce refining theory was Jagenberg in 1887 defining such terms as "edge length per second" and beating area. Both concepts are still used in the basic theories of refining today considering the existent conical refiner and disk refiners. C-factor was another theory for characterization of pulp refiners by the number

and intensity of impact inflicted on fibers and the common feature of refining theories is that the total refining power is divided into two components, net and no-load power<sup>9</sup>.

### 3.1 REFINING FORCES

Fig. 2 shows the mechanics of refining. Two parallel plates, comprised of a stator and rotor, are grooved and because of that, the bars treat fibers which flow along the grooves between the bars, thus the fibers suspension flow through the refiner according the 3 steps described A, B and C. Stage A of the figure, fibers make contact with the plates and get the first hit from edge to edge on the bars of the plates. Stage B the fibers pressed between bars and finally stage C fibers also hit the bars on the surface to edge and the movement in repetition follow the same path edge to edge.

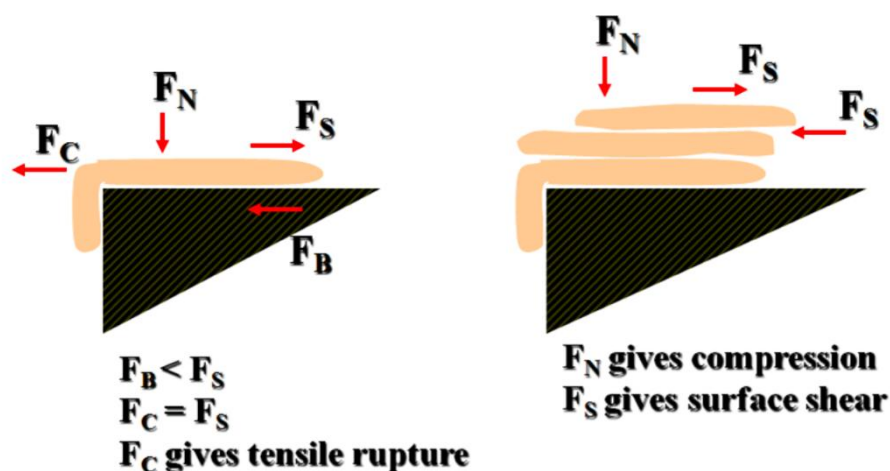
Figure 2 - Refining Mechanism, two parallel plates, comprised of a stator and rotor, are grooved. 3 fiber positions are illustrated as A, B and C. Stage A of the figure, fibers are picked up, make contact with the plates and get the first hit from edge to edge on the bars of the plates. Stage B shows the fibers pressed between bars and finally stage C fibers also hit the bars on the surface to edge and again edge to edge.



Fiber's suspensions passing through the contact area of stator and rotor could also have different solids content, in this case named as consistencies. This is also the parameter as the fiber specie that will be not dependent of the refiner equipment, however, will change the process outcome.

It is expected that the refined area creates the fibrillation of the fibers. Some different mechanisms and forces shown in fig. 3 explain the different forces imparted to fibers during bar crossing. The shear forces resultants are applied not only through fibers in contact with the bars, however also due to fibers in contact with other fibers.

Figure 3 – Shear forces applied onto fibers during the refining process<sup>9</sup>.  $F_B$ ,  $F_S$ ,  $F_N$  and  $F_C$  are the vectors that represents the forces evolved in the refining process.  $F_B$  (Force that represent equipment surface shear);  $F_S$  (Force that represent fiber surface shear);  $F_N$  (Force that represent compression) and  $F_C$  (Force that represent tensile rupture).



### 3.2 SPECIFIC EDGE LOAD (SEL)

At the microscopic level of fibers and fiber flocs, refining effects are dependent on the magnitude and frequency of deformations<sup>10</sup>. The refining process evolved in this process will be affect according to the disk designer and the refiner equipment structure, however it can be calculated to predict the amount of work translated in fibrillation to the fibers.

To calculate Specific Edge Load Theory (SEL), we can first assume that the greater the number of bar edges available in the refining zone, the greater will be the number of fibers able to absorb a given refining load because fiber flocs are collected on bar edges. In addition, the torque applied by a refiner motor is directly proportional to the normal force acting to push a refiner rotor against a stator. With these two assumptions, it is possible to conclude that the average magnitude of fiber deformation is directly related to the applied power divided by the product of rotating speed and edge length. The basis of the Specific Edge Load Theory which was first introduced back in the 1960's. The calculated variable is referred to as 'refining intensity' or 'specific edge load' (SEL), and is typically expressed in units of watt-seconds per meter (Ws/m)<sup>10</sup> according equations in the table 1.

Table 1 – Parameters and equations to calculate Specific Edge Load Theory (SEL) or Intensity (I), Cutting-Edge Length (CEL), Bar Edge Length (BEL) and Net power (Pnet) for fiber refining process

Index	Equation	Units	Reference
SEL or I	$I = (\text{Applied Motor Power} - \text{NoLoad}) / [\text{RPM} \times \text{Bar Edge Length} \times (\text{min}/60\text{s})]$	Watt-seconds per meter (Ws/m)	[10]
SEL or I	$\text{SEL} = \text{Pnet}/\text{CEL}$	Ws/m or J/m	[11,9]
CEL	$\text{CEL} = \text{BEL} \times n$ or $\text{CEL} = \text{BEL} \times \omega$	m	[11,10,9]
Pnet	$\text{Pnet} = \text{Ptot} - \text{Pnoload}$	kW	[11,9]
BEL	$\text{BEL} = Z_r \times Z_s \times l$	km/Rev	[9]

SEL - Specific Edge Load (Ws/m); I - Intensity (Ws/m); CEL - Cutting-Edge Length (m); BEL - Bar Edge Length (km/Rev); Pnet - net power (KW); RPM – rotation per/minute; n or  $\omega$  - rotational speed (RPM); Ptot - total power (KW); Pnoload - initial power (KW); Zr - bar number of rotor ; Zs – bar number of stator and l - average of the length (km).

In order to calculate the refining intensity, it is necessary to first determine the true load applied to the fibers<sup>10</sup>. The specific edge load or SEL (Ws/m or J/m) is also described in the table 1. Typical SEL for softwood and hardwood is 1.5–3 J/m and 0.2–1.0 J/m respectively<sup>9,11</sup>. Where Pnet is the net power (kW), Ptot is the total power, meaning the gross power in an actual situation, and Pnoload is the initial power. Initial power indicates the power consumed when the gap size backed off (increased) until there is no noticeable change in pulp properties. CEL or Cutting-Edge Length is calculated as Bar Edge Length/BEL (km/Rev) multiplied by rotational speed/ n (RPM). Finally Zr and Zs are the bar number of rotor and stator and l (km)<sup>9,10,11</sup>. Some of the parameters as BEL/CEL normally is given by the suppliers of refiner plates as km/Rev<sup>9</sup>.

### 3.3 SPECIFIC REFINING ENERGY (SRE)

Specific refining energy (SRE) differs from SEL because SRE is used for calculating how much energy is given from the refiner to the fibres<sup>9</sup> in kWh/t. This parameter is one of the most important to determine the energy consumption for fiber refining and also intensive refining process used in a pilot and industrial scale to produce blend of fibers in micro and nano scale. SRE could be calculated using the following equation described in 1:

$$\text{SRE} = \text{Pnet} / \dot{m} \text{ (Equation 1)}^9$$

It was mentioned above that Pnet is the net power applied to the fibres (kW), and  $\dot{m}$  is the mass of the fibres through the refiner (t/h). In this case  $\dot{m}$  is the result of multiplying the flow rate (liter/h) by pulp consistency (mass/unit volume). And generally speaking, the specific refining energy is the net energy expended per unit mass of fibres<sup>9</sup>.

## 4 REFINING TYPES

Table 2 below summarizes the major part of equipment's available for fiber refining process. Existing many types of refiners utilizing different technologies for fiber individualization and fibrillation. The available technologies could be founded in different scales such as laboratory, pilot and industrial. For each technology the industrial design of the equipment will change and their constituents parts too. It is important to mention that laboratory refining is an standardized process and closely simulate the existing industrial equipment's.

Table 2 – Refining process equipment's their technology and scale

Refining process	Technology	Scale	Reference
Disk refining	Plate/Disk	Lab and Industrial	[11, 12]
Conical refining	Conical disks	Industrial	[11,12]
PFI	Inner toothed fixed beater unit with blades	Lab*	[11]
Hollander or Valley beater	Beater fixed roll	Lab and Industrial	[11]
Jockro	Inner toothed not fixed beater unit with blades	Lab*	[11]
Cylindrical refining	Cylindrical refining zone	Industrial	[11, 13]
Unstickers	Plates	Industrial	[12]
Stone grinding	Abrasive stone	Lab and Industrial	[14]
Fine/Ultrafine/Micro and Nano	Disk/Pressurized	Lab and Industrial	[10, 11, 15]

Lab – laboratorial; PFI – laboratory beating equipment.

Disk and conical refining are the main technologies available commercially and in the existent pulp and paper industries all over the world. Cylindrical and unstickers are also technologies chosen for many industries considering different proposal of pulp or fiber treatment. These technologies consist of rotor and stator, which could have various patterns of plates with different grooves and bar dimensions. Nowadays, the manufacturers are proposing new refiners by considering the industrial demands<sup>11</sup>.

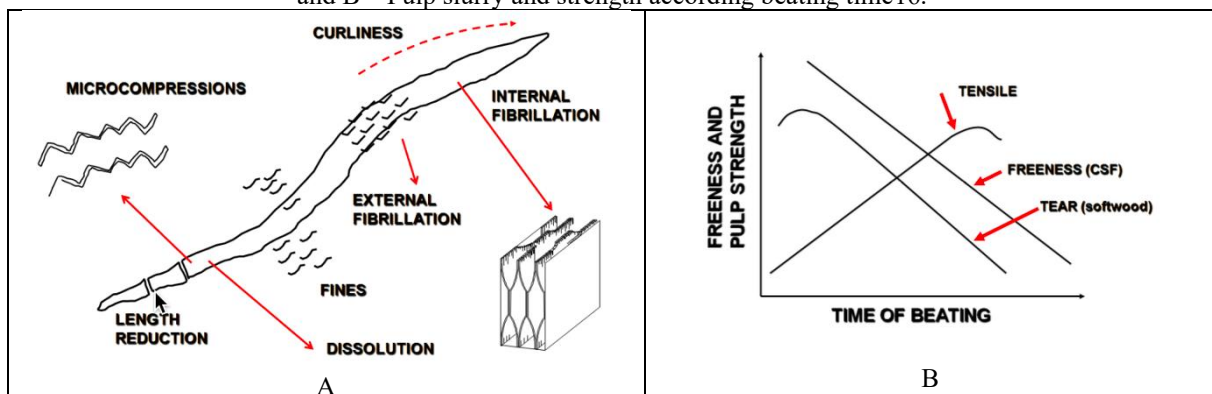
Generally, the disk refiner is a low-cost machine. It can be classified into two groups: the single disk refiner and the multiple disk refiners. Nowadays, disk refiners have been used for manufacturing the microfibrillated and nanofibrillated cellulose<sup>10, 11, 15</sup>. Conical refiners. Several types of conical refiners with different cone angles such as Jordan-type, Claflin-type and Conflo-type have been introduced. Conical refiners have higher capacity compared to the disk refiners. Finally, The cylindrical refiners are not popular like disk or conical refiners, but they are gradually attracting some attentions because of their ability to increase the homogeneity<sup>11</sup>. “Papillon” is one of the newest types of cylindrical refiners. Due to the cylindrical shape, it has less pumping action than disk or

conical refiners; also it has one gap, so the gap control could be done more accurately. On the other hand, it is a costly machine, and the industry is still evaluating the economic investments, however, it is claimed that it has very low no load power, and this leads to the saving of energy<sup>11,13</sup>.

## 5 FIBERS CHANGES

The mechanical action that is done by the bars on the plates of the refiner causes considerable modification of the fiber properties. Fig. 4 shows the fiber changes and their resultant morphology after the refining and illustrate how pulp slurry and strength properties could change accordingly with the beating time. The main factor that affects strength properties is bonding area. With refining the bonding area increases. Tensile and burst strength will increase after refining. When refining is applied to the fiber, the tear strength decreases after a slight increase at the beginning.

Figure 4 – Fiber, pulp slurry and paper properties effect after refining process. A - Summary of fiber change<sup>9</sup> and B – Pulp slurry and strength according beating time<sup>16</sup>.



Major effects of refining of fibers that result in changes in fiber structure are categorized as: fibrillation (external fibrillation, internal fibrillation (swelling), fines formation, fiber shortening and fiber straightening<sup>11</sup>. Except these fundamental variations, as crystallinity and redistribution of surface chemical compositions resultant from chemical treatments or other chemical-linked process. Often fibers from pulp mills are kinked, crimped, and curly. fibers must be stretched first because if they remain curly or kinked in a paper network, it will reduce the paper strength. There are three ways to cause fiber straightening: firstly, by the tension in the refiner gap, secondly by swelling and lastly by segment stretching during drying<sup>9</sup>.

**6 FIBER ANALYZERS**

Fiber Quality Analyzer (FQA), have been used in laboratory and for industrial applications to monitoring fiber quality many years since the rapid development of digital image analysis technology within the last years has lead to a multitude of new applications in the field of fiber assement<sup>20</sup>. Table 3 below sumarizes the main equipments commercialy available and already used in the pulp and paper industries. Each FQA equipment have their own technology and principle for fiber mesuarements, thus this will result and different parameters indexes when compared.

Table 3 – Fiber quality analyzer (FQA) their supplier and scale

Fiber Quality Analyzer (FQA)	Supplier	Scale	Reference
FS5	Valmet	Lab and Industrial	[17]
Morfi, Morfi-Neo	Techpap	Lab and Industrial	[18]
L&W	ABB	Lab and Industrial	[19]
Pulpeye	PulpEye	Lab and Industrial	[21]

Many fiber parameters could be measured using the FQA equipment’s, however the most useful for an pulp and paper mill operation and refining control are: fiber length, fines content and coarseness. The disk and refining design change have been allowed the pulp and paper industries to produce different grades of fiber materials. These new fiber materials in micro-nano sizes have been pushed the FQA suppliers deliver new tools for adequate measurements and reporting according to the refining process.

**7 REMARKS AND CONCLUSIONS**

Pulp and paper industry have been a technological influencer for many other sectors in the world. Refining is one the process that have many applications for several materials composition and their industrial manipulation for different purposes. The technology status of this mechanical process changed during the years and became even more detailed accordingly the products specifications. Finally, linked to the product needs and the technological and theoretical understanding the quality measurements became a usual control in many industries that have been adhere to different type of refining processes. Refining process have been an transformative technology since the macro to the nano scale.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge SUNY College of Environmental Science and Forestry and the Department of Chemical Engineering in special Dr Doelle, Klaus the titular professor of the Paper Making and Specialty problems.

## COMPETING INTERESTS

Authors have declared that no competing interests exist.

## AUTHORS' CONTRIBUTIONS

All authors contribute for the entire production of this technical scientific review led by the PhD student Damásio, R. A. P.

## REFERENCES

1. Esteves, C.V., Brännvall, E., Stevanic, J.S. *et al.* Pulp delignification and refining: impact on the supramolecular structure of softwood fibers. *Cellulose* **30**, 10453–10468 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05490-4>
2. Fengel D, Wegener G (1984) Wood: chemistry, ultrastructure. *Reactions* 613:1960–1982
3. Fengel D (1971) Ideas on the ultrastructural organization of the cell wall components. *J Polym Sci Part C Polym Symp* 1:383–392
4. Stone J, Scallan A (1965) Effect of component removal upon the porous structure of the cell wall of wood. *J Polym Sci Pol Symp.* 1:13–25
5. Page D (1985) The mechanism of strength development of dried pulps by beating [fiber kinking, crimping, upgrading]. *Sven papperstidn*
6. Page D (1989) The beating of chemical pulps: the action and the effects. In: *Fundamentals of papermaking*, vol 1, pp 1-38
7. Maloney T, Paulapuro H (1999) The formation of pores in the cell wall. *J Pulp Pap Sci* 25:430–436
8. Clark JD (1969) Fibrillation free water and fiber bonding. *Tappi J* 52:335

9. Nugroho, D. D. P. (2012). Low consistency refining of mixtures of softwood & hardwood bleached kraft: Effects of refining power. Thailand: Asian Institute of Technology
10. AFT, AIKAWA Group (2016). Introduction to Stock Prep Refining. 42p
11. Gharekhani, Samira & Sadeghinezhad, Emad & Kazi, S.N. & Yarmand, Hooman & Badarudin, Ahmad & Safaei, Mohammad Reza & Mohd Zubir, Mohd Nashrul. (2015). Basic effects of pulp refining on fiber properties-A review. Carbohydrate Polymers. 115. 785-803. 10.1016/j.carbpol.2014.08.047
12. PILÃO S.A. MÁQUINAS E EQUIPAMENTOS, Conceitos fundamentais de refinação de papel e cellulose (2001). 25p
13. ANDRITZ, Pulp and Paper, Papillon Refiner. Gentle and Stable Refining. Accessed (02/01/25), <https://www.andritz.com/resource/blob/22642/a05d97de8d3547b0820756e5430080fb/pp-stockpreparation-lowconsistency-refining-papillon-data.pdf>
14. Fernando, Dinesh; Rosenberg, Peter and Daniel, Geoffrey. Fibre Development during Stone Grinding; Ultrastructural Characterization for Understanding Derived Properties, TAPPI – Technical Association of Pulp and Paper Industry, Accessed (02/01/25) <https://www.tappi.org/content/events/07impc/07impc57.pdf>
15. VALMET, Microfibrillated Cellulose. Accessed (02/01/25), <https://www.valmet.com/board-and-paper/stock-preparation/microfibrillatedcellulose>
16. Kerekes. (2012). *Low Consistency Refiner Presentation*. Vancouver: Pulp and Paper Center, The University of British Columbia
17. VALMET, Measuring the raw ingredients for success, Valmet Fiber Image Analyzer (Valmet FS5). Accessed (02/01/25). <https://www.valmet.com/automation/analyzers-measurements/analyzers/fiber-image-analyzer-for-external-fibrillation-fiber-length-measurement/>
18. TECHPAP, Fiber & Shive Analyzer - MorFi Neo, MorFi Neo - Fiber Morphology measurement and characterization with enhanced resolution for optimized results. Accessed (02/01/25). <https://www.techpap.com/fiber-and-shive-analyzer-morfi-neo,lab-device,31.html>
19. ABB, L&W Fiber Online, Better optimize control and refining with more frequent and reliable fiber morphology measurement. Accessed (02/01/25). <https://new.abb.com/pulp-paper/abb-in-pulp-and-paper/products/lorentzen-wettre-products/process-optimization-instruments/l-w-fiber-online>

20. Him, U., & Bauer, W. (2006). A review of image analysis based methods to evaluate fiber properties. *Lenzinger Berichte*, 86(1), 96-105.

21. PulpEye, Pulp research. Accessed (02/01/25).  
<https://www.pulpeye.com/applications/pulp-research>.

## 1.2 NANOCELLULOSE: A BRIEF REVIEW OF PRODUCTION AND REGULATION

---

Renato Augusto Pereira Damásio<sup>1</sup>, Barbara Luisa Corradi Pereira<sup>2</sup>, Fernando Jose Borges Gomes<sup>3</sup>, Rubens Chaves de Oliveira<sup>4</sup>, Jorge Luiz Colodette<sup>5</sup>.

### ABSTRACT

Extraction of nanocrystalline cellulose (CNC) and nanofibrillar cellulose (CNF) and its applications in materials have attracted the attention of researchers and industries. This nanomaterial presents high resistance and rigidity, combined with the fact of low weight and availability in the environment and sustainability. Nanocelluloses can be produced by various extraction methods that involve chemical, mechanical and enzymatic production processes. These processes can be used combined or not to obtain a final product with unique characteristics. New materials, such as CNF and CNC, will bring great benefits to the improvement and discovery of new ways of producing bioingredients that allow the modification of various properties in a matrix, whether polymeric or not. In this way, contributing to the construction of new materials as well as their sustainability.

**Keywords:** Wood. Cellulose. Nanocellulose. Regulation.

### 1 INTRODUCTION

Nanocellulose, a lightweight, transparent material that is stiffer than stainless steel, has sparked academic and business interest in studies and potential applications of its production. It is an abundant material originating from natural plant fibers, renewable and biodegradable, and has a competitive advantage over fossil and industrialized materials.

Nanomaterials consist of particles with at least one of their dimensions in nanometers. Nanotechnology is a multidisciplinary science and the study of nanomaterials every day they provide valuable discoveries, not only for the development of new products, but also by allowing greater exploration of resources in a more intelligent.

Today, the number of sectors that employ products and by-products on a large scale is immeasurable nanometric. Among the best known and most used nanomaterials, nanocelluloses stand out, that can be obtained by different processes and in different structures. To obtain nanocelluloses there are many relevant factors, especially regarding

---

<sup>1</sup> SUNY College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, USA.

<sup>2</sup> Federal University of Mato Grosso, Cuiabá, Mato Grosso, Brazil.

<sup>3</sup> Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro, Brazil.

<sup>4</sup> Professor Emeritus at the Federal University of Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brazil.

<sup>5</sup> Professor Emeritus at the Federal University of Viçosa, Viçosa, Minas Gerais Gerais, Brazil.

the techniques of individualization of cellulose microfibrils, which are immersed in a matrix linked to complexes of hemicelluloses and lignin, forming the wood of trees.

The application of new ingredients such as CNF (nanofibrillated cellulose) and CNC (cellulose nanocrystalline) in various materials has attracted the attention of researchers and basic industries. The great interest is mainly due to the intrinsic characteristics of high strength and rigidity, combined with low molecular weight, environmental availability and biocompatibility. In this scenario, the transformation of wood into nanocelluloses further reinforces plus the biorefinery concept practiced by the pulp and paper industries. In this way it becomes necessary to understand the processes involved in the organization of this polymer in wood, as well as its transformation and modification.

## **2 NATURAL FIBERS**

Natural fibers are classified according to their origin as: mineral, animal or vegetable. Plant fibers are formed mainly by cellulose chains, with fibers standing out wood and non-wood (MARINELLI et al., 2008). Among the non-wood fibers, those that stand out and have diverse origins, such as bamboo fibers, coconut, grass-elephant, sisal, straw, sugarcane bagasse and many others.

Among the various advantages presented by natural fibers, in relation to synthetic ones, its reduced energy demand for extraction (production) stands out, in addition to its biodegradability characteristics (BALZER et al., 2007).

According to Souza (2010), natural fibers can be considered natural composites, which are composed primarily of aggregates of cellulose fibrils incorporated into a matrix of lignin and hemicelluloses. Cellulose fibrils are aligned in the cell wall along along the length of the fiber, which results in maximum tensile and flexural strength in this axis, providing rigidity along the fiber axis. The efficiency of reinforcement when fibers are used natural in composite materials is related to the natural organization of cellulose chains and their crystallinity (LEÃO et al., 2009 and LEÃO et al., 2005).

Natural fibers have a number of advantages that allow them to compete with fossil and industrialized materials. There are different sources of lignocellulosic fibers, which occur naturally throughout tropical and subtropical regions that have high potential for use. Some are cultivated commercially, such as wood itself, sisal, bamboo, sugarcane bagasse and straw, and others that are considered as waste: rice husk, wheat straw, cellulose from effluent from the pulp and paper industry, among others. All these sources have great

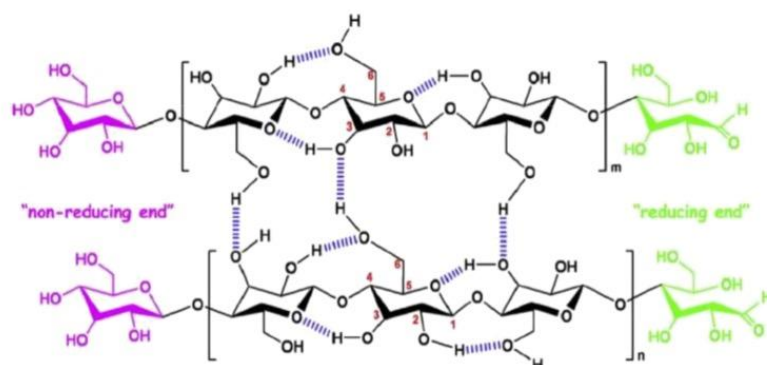
potential in the production and application of these natural fibers in composites whether on macro, micro or nano scales (SOUZA et al., 2010).

### 3 CELLULOSE

Cellulose is the most abundant organic polymer on the planet, with an estimated production of more than  $7.5 \times 10^{10}$  tons per year, and is present in the structure of plants, in most marine animals, in algae, fungi, bacteria, animals invertebrates and even protozoa (HABIBI et al., 2010). Furthermore, it is the main polysaccharide component of the cell wall of wood fibers, about 50% of its chemical composition. The properties of this material are closely related to its structure, size, and the molecular forces involved in its constitution. It is a high molar mass polysaccharide, which appears as a linear chain polymer, composed exclusively of  $\beta$ -D-glucopyranose units linked by bonds of the type (1-4) (FENGEL et al., 1989).

The hydrogen bonds formed by the  $-OH$  groups (Figure 1) of the molecules of cellulose can be intramolecular or intermolecular, and it is these bonds that make that cellulose is a stable polymer and appreciated as reinforcement in composites. According to Moreira (2009), intramolecular bonds are responsible for the rigidity of the chain of cellulose. Intermolecular bonds, in turn, form microfibrils, which also aggregate to form fibrils, which, when ordered, form the cell walls of the cells of fibers. In other words, intermolecular bonds are responsible for the formation of plant fiber.

Figure 1 – Intramolecular and intermolecular hydrogen bonds in the cellulose chain (LIN, N & DUFRESNE, A, 2014).



Cellulose biosynthesis is promoted by the multimeric transmembrane complex cellulose synthase (CESA), which forms a six-lobed structure, called a rosette, in the

surface of the plasmalemma of plant cells. This rosette was clearly observed by electron microscopy (KIMURA et al., 1999). It is believed that each rosette synthesizes simultaneously 36 cellulose molecules. The parallel chains of cellulose are susceptible to formation of many hydrogen bonds between them, leading to their crystallization as rods insoluble rigids, the cellulose microfibrils. The elongation of cellulose molecules can occur (DÉJARDIN et al., 2010). Studies that aim to elucidate the formation of the cell wall of cells vegetables contribute to identifying materials more suitable for certain uses, since the mechanical properties, mainly of the secondary wall, are strictly related to fiber strengths in general.

#### **4 NANOCELLULOSES: CLASSIFICATION AND PROPERTIES**

The study of nanocelluloses as reinforcing material in composites and nanocomposites has advanced considerably from the 1990s (FAVIER et al., 1995) to the present day. The production and research on natural raw materials as sources of nanofibers has gained much attention in the recent years due to the characteristics of nanocelluloses such as their resistance potential intrinsic, low weight combined with sustainability characteristics. Despite the countless applications and advantages, energy expenditure during the nanocellulose isolation process is still a negative factor that should be further investigated (SIRÓ & PLACKETT, 2010).

Since then, different nomenclatures for nanocelluloses are often used. The various terms used describe nanofibers according to their main morphological characteristics (length, diameter and aspect ratio).

The main reason for using nanocellulose as reinforcement in composites is due to its high rigidity, which according to Eichhorn et al. (2010) CNC-type nanocelluloses have a modulus specific (GPa Mg-1 m<sup>3</sup> ) higher than that of many materials such as steel, aluminum and glass. This is particularly important for the automotive industry, for example (DUFRESNE, 2008).

There are several methods for extracting nanocelluloses from different plant biomasses (EICHHORN et al., 2010). According to Fujisawa et al (2010) to date nanocelluloses can be divided into three major groups, namely: (A) Nanocrystals of cellulose (CNC), prepared by extraction using a chemical acid hydrolysis process followed by mechanical agitation of the nanocrystal suspension in water; (B) microfibrillated cellulose (MFC), prepared from a mechanical disintegration method of the cellulose pulp in water; (C) nanofibrillated cellulose (NFC), prepared using a combination of oxidation

chemistry through the 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxy radical (TEMPO) followed by mechanical disintegration in water, or only by the mechanical disintegration method.

Microfibrillated cellulose (MFC) and nanofibrillated cellulose (NFC) are terms commonly found in the technical literature. Thus, Sehaqui et al. (2011) states that MFC serves to describe fibers with a diameter between 25-100 nanometers (pulp fibers wood cellulose), while CNF are nanocelluloses with a diameter between 5-30 nanometers and variable length between 2-10 micrometers (cellulose pulp fibers of wood). Both MFC and CNF present amorphous and crystalline zones composing their structure. Terms such as nanowhiskers, cellulose nanocrystals (CNC), nanocrystals, crystals of cellulose or just whiskers refer to cellulose nanoparticles that have undergone hydrolysis in controlled conditions that lead to the formation of structures in the form of small cylinders highly crystalline. Also according to Sehaqui et. al., (2011) CNC has a diameter of 3-50 nanometers depending on the extraction source.

In this way, cellulose microfibrils (elementary fibrils that make up the cell wall) of the fiber) can be extracted from the cell walls by basic processes involving chemical, mechanical, enzymatic and combined methods. Depending on the process used, nanocelluloses with differentiated structures can be obtained for unique applications. Thus, depending on the raw materials used and the defibrillation and extraction techniques employed there is a change in the degree of polymerization of the nanocellulose obtained, that is, the size of cellulose fiber, morphology and aspect ratio of nanofibers will be different according to methods of obtaining employed (WANG and SAIN, 2007).

In addition to mechanical properties, nanocelluloses have other characteristics advantages such as biocompatibility, transparency and high reactivity due to the presence of hydroxyl groups (ZIMMERMANN et al, 2010). The modulus of elasticity along the chain of the original cellulose crystal was calculated by different authors, using the methods of X-ray diffraction and Raman spectroscopy (GILLIS, 1970; SAKURADA, NUKUSHINA, & ITO, 1962; TASHIRO & KOBAYASHI, 1991) and was estimated between 130 and 250 GPa.

An indication for the high potential of mechanical performance may be the chain length and the relationship between the dimensions of cellulose fibrils, evaluated by determination of the degree of polymerization (DP) or even by light scattering techniques dynamics (DLS).

Thus, nanocelluloses are characterized as the most recent advance in the industry of biomaterials derived from different biomass sources, with great potential for use in various industrial areas producing durable and non-durable consumer goods.

#### 4.1 NANOFIBRILLATED CELLULOSE (NFC)

Cellulose nanofibrils are formed due to the disintegration of cellulose fibers, especially on their surfaces, promoting the rupture of the cell wall and subsequent exposure position of the fibrils and microfibrils previously located inside the fibers (TURBAK et al., 1983 cited by SYVERUD et al., 2011). This process results in an increase in the surface external, allowing a larger contact area and better connection between the microfibrils of cellulose at the reactive hydroxyl terminals.

Currently, nanofibrillated cellulose aggregates can be successfully isolated from extracting plant fibers using processes that employ high shear forces, homogenization or refining (IWAMOTO et al, 2007; ZIMMERMANN et al, 2004).

It is important to emphasize that the microfibrils that form the cell wall have different nanometric dimensions, about tens of nanometers in diameter. The elementary fibrils that give rise to nanofibrillated cellulose, it comprises aggregates of elementary fibrils that, in con-together they form microfibrils (CHINGA-CARRASCO, 2011).

As for their dimensions, the length of the nanofibrillated cellulose chains is several micrometers larger than their diameter. Natural nanofibers have a modulus of elasticity very high compared to steel and this is particularly relevant for several industries (DUFRESNE, 2008).

The CNF presents areas with high intensity of fibrillations due to the forces of cir-shearing that the fibers are subjected to in the production process. Nanofibrillated cellulose presents amorphous and crystalline regions that make up its most elongated chain in one direction, while nanocrystals are exclusively crystalline regions of the cellulose molecule. This forms the length of the nanofibrillated cellulose chains and its surface with the presence of several exposed hydroxyl groups end up enhancing large areas of fibrillation networks that guarantee numerous hydrogen bonds (PÄÄKKÖ et al., 2007).

##### 4.1.1 Cnf Production

The cell wall of wood cells is composed of layers formed by aggregates of microfibrils combined with hemicelluloses and lignin (SJÖSTRÖM, 1993). The

individualization and obtaining of cellulose nanofibrils from the cell wall require some type of chemical and/or mechanical treatment.

The isolation of cellulose nanofibers or other relatively pure structures derived from the polymer cellulose, with minimum dimensions between 1 and 100 nm, generally require a multifaceted process involving chemical stages and/or continuous mechanical operations (CHINGA-CARRASCO, 2011). The methods for producing cellulose nanofibrils can be subdivided into mechanical, chemical, physical and biological (FRONE et al., 2011). In addition of these methods, a combination can be carried out to improve the quality of cell wall fibrillation. CNF production can combine these different methods still with the use of pre-treatments to improve their isolation.

The fibrillation of plant fibers has, for the most part, employed mechanical treatments, using homogenization, grinding and refining (ABE et al., 2007). All these methods all lead to the production of gel with a high water content, which can further be transformed in powder using the spray drying technique (KOLAKOVIC et al., 2011). Bleached kraft pulp has often been used as a starting material for research on the production of nanofibrillated cellulose (IWAMOTO et al., 2005; JA-NARDHNAN and SAIN, 2006; SAITO et al., 2006; SAITO et al., 2007; SAITO et al., 2009).

Recently, researchers managed to isolate cellulose nanofibrils from cellulose pulp using the mechanical grinding process, allowing the production of nanofibrils with an average width of 15 nm and a few micrometers in length (ABE et al., 2007; ABE and YANO 2010; WANG et al., 2013).

The physical-mechanical principle of operation of the equipment for isolating the CNF consists of the action of a set of discs, a rotating disc and a fixed disc, in a compartment pressurized pump. There is an adjustable gap between the discs so that through contact mechanically the cellulose fibers are defibrillated by high shear forces generated.

During the mechanical defibrillation process there is a significant decrease in the size of the fibers and a consequent increase in their specific area due to the constant exposure to friction of the cellulose microfibrils that make up the cell wall. A greater specific area allows the greatest number of bonds between nanofibrils and less empty space or smaller pore size between them, resulting in greater density and greater transparency (JONOBI et al., 2009; VIANA, 2013). Despite this, the high consumption of energy required in processes that use the mechanical principle of grinding, since promotes influence on production costs.

Delignification of cellulose fibers favors fibrillation and reduces energy consumption. This is due to the grinding process and obtaining smaller particles (ABE et al., 2007; IWA-MOTO et al., 2008; MORÁN et al. 2008). Thus, the removal of lignin from the middle lamella of the cell wall of wood cells through delignification processes is one of the initial steps of great importance for the individualization of fibers and obtaining cellulose nanofibrillated.

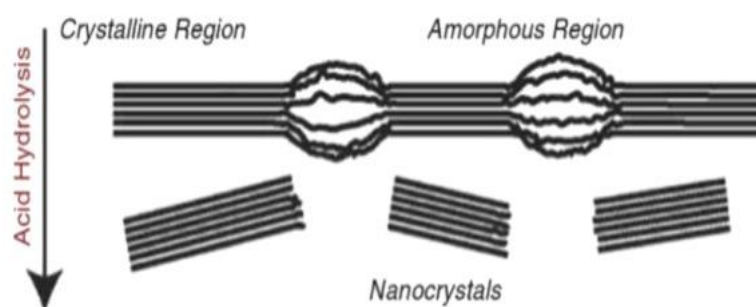
Zimmermann et al. (2010) state that the most important thing for the reinforcement potential for new materials is the quality of the fibrillation. High-quality fibrillation can be achieved by choosing the appropriate pretreatment and raw material.

Several industrial sectors have been developing products based on biopolymers used using natural fibers and their derivatives as mechanical reinforcement in composites and nanocomposites. These sectors, especially the automotive, construction and packaging industries. In this way, the use of CNF is characterized as an exponential potential for use and application.

#### 4.2 CELLULOSE NANOCRYSTALS (CNC)

Cellulose nanocrystals are similar to small cylinders or rods in character crystalline, isolated from the acid hydrolysis of the fibers. The mechanism for obtaining nanocrystals by means of acid hydrolysis according to Pääkkö et al., (2007), demonstrates that the action of hydrolysis agents promotes the extraction of amorphous regions from elementary fibrils of cellulose, leaving only the crystalline regions (Figure 2).

Figure 2 – Nanocrystals hydrolysis mechanism (PÄÄKKÖ et al.,2007).



Cellulose nanocrystals may have different terminologies according to the literature: cellulose nanowhiskers (CNW), whiskers, cellulose nanocrystals (NCC), cellulose

nanocrystals talin (CNC), nanofibers (NF), nanocellulose, and others (SIQUEIRA et al., 2010).

According to Milewski (1994), cellulose nanocrystals are regions that grow under con-controlled conditions, which allows the formation of high-purity individual crystals. This highly ordered structure can confer not only high strength, but also changes significant in some important properties when used in the composition of materials, such as electrical, optical, magnetic, ferromagnetic, dielectric and conductivity.

The cellulose polymer that makes up the nanocrystals is formed by glucose units which contains three free hydroxyl groups attached to carbons 2, 3, and 6, which are responsible for intermolecular interactions. From these interactions, successive structures are formed made, giving rise to the fiber's cell wall. Therefore, the microfibrils that make up the fibers, resulting from the arrangement of cellulose molecules, are made up of crystalline regions, highly ordered and disordered amorphous regions. Crystalline regions are the result of combined action of biopolymerization and crystallization of cellulose controlled by processes zymatic. Amorphous regions are the result of poor structure formation due to alteration in the crystallization process (HABIBI et al., 2007).

CNC can be isolated from different sources of vegetable cellulosic fibers (DUFRESNE et al., 2000; LU et al., 2005; CHERIAN et al., 2008). Among the different sources of biomasses used there is a great variety and use, and even agro-industrial and agroforestry waste can be used. Among them we have bamboo soybean hulls (YU et al., 2012; NETO et al., 2013) and some biomass sources such as banana pseudostem, sisal fibers, coconut fibers, and pineapple leaves. In addition, large source of cellulose fibers mainly in Brazil, the chemical pulps of short fiber kraft eucalyptus.

Cellulose nanocrystals have several advantages compared to other nanomaterials such as, for example, ease of production process, low cost of raw materials, diverse characteristics depending on the natural substrate of origin and also the properties mechanical properties compared with those of carbon nanotubes and inorganic nanofibers (SILVA and D'ALMEIDA, 2009).

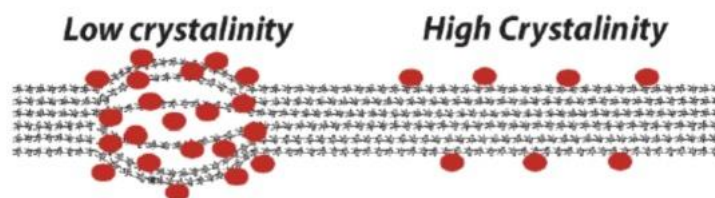
#### **4.2.1 CNC Production**

The process for isolating cellulose nanocrystals from raw materials consists of several stages, starting with the pre-treatment of the raw material, where the material is delignified and a large part of the hemicellulose content is extracted, if necessary. Immediately after, the acid hydrolysis step is carried out in which the domains

are preserved crystalline. Acid hydrolysis, using strong acids such as sulfuric and hydrochloric acids, currently mind is the most widely used method for obtaining cellulose nanocrystals. After this step washing occurs by centrifugation, dialysis of the suspension until neutrality, dispersion of the nano-cellulose crystals and filtration of the suspension (SILVA and D'ALMEIDA, 2009).

Generally, the dimensions of nanocrystals range from 100-200 nm in length. ment and 20-40 nm wide, according to Cao et al., (2010). It can be said that the amorphous region in cellulose is more easily accessible to acid and more susceptible to hydrolytic action than the domains crystalline. The attack of strong acid on cellulose fibers occurs primarily in the amorphous regions of cellulose, since in addition to having a lower density in relation to the crystalline regions, are regions of easy access (Figure 3).

Figure 3 – Hydrolysis initiators in red in crystalline and amorphous regions. Adapted from Oke (2010).



Various acid hydrolysis conditions have been studied with the aim of evaluating the nature of physicochemical properties of manufactured cellulose nanocrystals. Among these various methodologies, ologies, the use of sulfuric acid stands out, in which, in the condition studied by Sonesso (2011), promotes the esterification of hydroxyls by the sulfate ions of the acid. This fact causes the nanocrystals have a negative surface charge. This anionic stabilization via attraction forces tion/repulsion of the electric double layer is probably the reason for the stability of the suspension colloidal nanocrystals, according to Lu et al. (2010).

Habibi et al., (2010) also highlight that in addition to sulfuric acid, phosphoric and hydrobromic acid can also be used in acid hydrolysis, although on a smaller scale. According to Elazzouzi-Hafraoui et al. (2008) when sulfuric acid was used, the CNC obtained had a higher dispersion in aqueous medium compared to that obtained with hydrochloric acid. When using hydrochloric acid it was observed that their dispersions tended to flocculate. Furthermore, there is a difference in the thermal and rheological

behavior between the produced nanocrystals. According to Araki et al. (1998) hydrolysis with sulfuric acid results in more stable nanocrystals in suspension due to the high negative charge generated by the sulfate groups present on the surfaces of the crystals thallites occurring by the esterification of hydroxyls.

#### 4.3 BIOPRODUCTS: COMPOSITES AND NANOCOMPOSITES

Nanocellulose is considered the new biomaterial of today mainly due to add, in addition to the characteristic of abundant biological material, its physical and mechanical properties, resistance-enhancing techniques, which are of interest in application for the production of various materials. The study of this new material enables its use in various applications. tions in the structural constitution of composites and nanocomposites that require properties unique features such as mechanical resistance, transparency and biocompatibility.

Composites are materials formed from the dispersion of a reinforcement or filler in a matrix. It is, therefore, a material formed by the joining of two or more materials, where uses the main properties of each of them. Thus, nanocelluloses act as a reinforcement to the chosen polymer matrix. Wood is a natural example of a composite, where cellulose serves as reinforcement and lignin as the matrix (LEÃO, 1997).

Nanocomposites constitute a new class of composites with one of their components components presenting dimensions on the nanometric scale, that is, at least one dimension less than 100 nanometers, which often have significantly different properties best and differentiating features. Cellulose is considered a very interesting material to be used used as reinforcement at the nanometric scale. The study of cellulose nanofibers as reinforcement in nanocomposites began about 15 years ago (FAVIER, 1995).

The degree of adhesion between the fiber and the matrix is one of the main requirements in the construction of a resistant composite/nanocomposite (LEÃO et al., 2005). Several industrial sectors have been developing products based on composites reinforced with natural fibers in matrices polymeric industries, especially civil construction, automotive and packaging. What can differentiate the properties of a composite from those of a nanocomposite, both produced with the same types of materials, can be explained by the greater surface area presented by nanocomposites.

Different applications of composites reinforced with lignocellulosic materials are related by LEÃO et al. (2005), such as geotextiles, filters, absorbents/adsorbents, structural

composites, non-structural composites, molded products, packaging and combinations with other materials.

Biodergradable polymers have some limitations that prevent them from being substituted completely replace plastics, such as: narrow processability window due to its melting temperature, thermal degradation and brittleness. Therefore, obtaining bionanocomposites is a possible route to improve the properties of biodegradable polymers. In this in this case, composites can be bioplastics or biomaterials (SOUZA, 2010).

Countries like Japan and the United States (USA) are currently the leaders in the production of composites using plant fibers. In the last decade, the production of these products has increased exponentially. In Germany, 19,000 tons of natural fibers were used in 2005 in automotive composites, according to KARUS and GAHLE (2006).

In the US, the use of nanocomposites by automakers could save 1.5 billion liters of gasoline annually, and consequently reduce carbon dioxide emissions to more than 7.5 million tons (LEÃO et al., 2005).

Thus, nanocelluloses, because they have a high modulus of elasticity, are a strong alternative for increasing physical-mechanical properties in the production of sustainable nanomaterials.

#### 4.4 NANOCELLULOSE AS A BIOINGREDIENT AND ITS REGULATION IN THE HEALTH, BEAUTY AND FOOD SECTORS

Highly biocompatible and non-toxic, cellulose is a natural polymer that presents such properties. Their variations and chemical derivations in form and physical state depend on of the treatments carried out for its production and obtaining can influence its properties, biocompatibility and toxicity.

Nanocelluloses have the potential to be qualified as bioingredients for various sectors, among the most challenging are beauty, health and food as being those in which regulations and toxicity and safety tests are required and mandatory. rivers for their use in final products. Such tests and legal requirements are not required not only for this class of biopolymers, but for all possible new ingredients.

Ingredients are compounds that are part of a recipe, or a mixture of components. Bioingredients are those derived from a renewable source and in turn present the pre-fixed bio, which may present the same challenges regarding safety and regulatory issues in the same way as the classes of non-renewable ingredients.

The pharmaceutical industry classifies active bioingredients according to the glossary from the FDA (Food and drug administration, 2025) for drugs: An active ingredient is any component that provides pharmacological or other direct effect on the diagnosis, cure, mitigation, treatment or prevention of disease, or that affects the structure or any function of the body of man or animals (FDA - Food and drug administration, Drug glossary, 2025).

Nanocelluloses only, when without the absence of any chemical modification or structural, they do not have pharmacological activity, however when combined with other substances can present and even increase the synergy of the existing activity due to the already known interaction effects or even enhance and become a transporter specific to the compound to which it binds.

For the cosmetics industry, for example, sustainability is a central theme. Companies are investing in sustainable production practices and in ingredients that do not harm the environment and its users (Mana Cosméticos and Accessories, 2025). Nanocellulose as well as other cellulose derivatives fall into this category. However, the definition may change when it comes to a new area such as cosmetics: "In accordance with FR-T21 (Title 21 of the United States Code primarily concerns Food and Drugs, 2025) Section 700/Subsection A/item e: The term ingredient means any chemical entity or mixture used as a component in the manufacture of a product cosmetic."

The U.S. Federal Food, Drug, and Cosmetic Act does not require that cosmetic products and ingredients are approved by the FDA before being marketed, they must be safe for consumers, according to the conditions of use indicated on the label or for common use. Companies and individuals that sell cosmetics have legal responsibility for the safety of their products and ingredients (Federal Food, Drug, and Cosmetic Act (FD&C Act, Title 21). This definition favors the development and rapid delivery of new solutions using nanocelluloses as bioingredients, in However, as with all regulations, it leaves all responsibility for future developments to the information about the company that will use the product containing the new bioingredient.

The same occurs for the food sector and its regulation changes according to the FDA definitions (FDA regulation for Food Additives and GRAS Ingredients, 2025): The Federal Food, Drug, and Cosmetic Act defines different types of food ingredients based on how they are intended to be used and the FDA authorities related to them. Working within these authorities, the FDA administers separate programs for the use of ingredients that are food additives and generally recognized as safe (GRAS). And even those that directly or

indirectly, being part of components that come into contact with food such as packaging (FDA regulation for Food Additives and GRAS Ingredients, 2025).

In the United States, the FDA regulates a list of substances that may present direct and indirect food contact (21 CFR). This database contains an inventory of substances authorized under Title 21 of the U.S. Code of Federal Regulations (21 CFR) for use in contact with food. The database contains information on the identity-substance and the regulations listed by the FDA for the specific intended uses and the authorized conditions of use. The list includes Substances in Contact with Food (FCSs), including indirect food additives listed in Parts 175-178, 179.45, and 180.22 of 21 CFR, as well as secondary direct additives listed in 21 CFR 173, food ingredients-previously approved mentithals listed in 21 CFR 181 and substances considered generally-recognized as safe listed in 21 CFR 186.1 (FDA, Inventory of Food Contact Substances Listed in 21 CFR, 2025). The inventory also contains information on substances substances listed in 21 CFR 189 whose use is prohibited as food contact substances.

A brief search of all these databases will allow a producer, researcher or regulatory agent to check whether the new bioingredient is already listed or not, and if so what information is available.

#### 4.5 FUTURE CONSIDERATIONS

Nanocelluloses such as CNF and CNC are biopolymers that can be extracted from numerous lignocellulosic materials. Wood is one of the main forest resources available levels, however there are numerous new non-timber sources that are being explored and bring innovative functionalities linked to nanocelluloses. Nanocelluloses are nanomaterials with characteristics of rigidity, transparency, biocompatibility and biodegradability that allow their application and use in the formulation of a vast number of products, whether as durable or non-durable goods. The areas of application of these materials are becoming increasingly expanding in conjunction with the standardization and regulation of the use of these nanomaterials.

In this way, knowledge of the physical-chemical structure of nanocelluloses, as well as the pro-processes that govern their production, is of great importance, since it is expected that these nanomaterials bring great benefits to the improvement and discovery of new forms of production and use of biopolymers, which allow the increase of various properties in materials and products from sectors beyond the production of pulp and paper but also their application in cosmetics, food and pharmaceutical sectors.

## REFERENCES

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

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

ANDRESEN, M.; JOHANSSON, L-S.; TANEM, B. S.; STENIUS, P. Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. *Cellulose*, v. 13, p. 665–677, 2006.

ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S.; OKANO, T. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids and Surfaces A*, v. 142, p. 75-82, 1998.

BALZER, P. L.; VICENTE, L. L.; BRIESEMEISTER, R.; BECKER, D.; SOLDI, V.; JÚNIOR, A. R.; FELTRAN, M. B. Estudo das propriedades mecânicas de um composto de pvc modificado com fibras de bananeira. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 17, nº 1, p. 1-4, 2007.

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

CAO, X., DING, B., YU, J., AL-DEYAB, S. S., Cellulose nanowhiskers extracted from TEMPO-oxidized jute fibers, *Carbohydrate Polymers*, 2010.

CHERIAN, B.M., POTHAN, L. A., NGUYEN-CHUNG, T., MENNIG, G., KOTTAISAMY, M., THOMAS, S. A Novel Method for the Synthesis of Cellulose Nanofibril Whiskers from Banana Fibers and Characterization. *J. Agric. Food Chem*, v. 56, nº 14, 2008.

DÉJARDIN, A.; LAURANS, F.; ARNAUD, D.; BRETON, C.; PILATE, G.; LEPLE, G. J. Wood formation in Angiosperms. *Comptes Rendus Biologies*, v. 333, p. 325-334, 2010.

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

DUFRESNE, A., DUPEYRE, D., VIGNON, M.R. Cellulose Microfibrils from Potato Tuber Cells: Processing and Characterization of Starch–Cellulose Microfibril Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 76, p. 2080-2092, 2000.

ELAZZOUZI-HAFRAOUI, S.; NISHIYAMA, Y.; PUTAUX, J. L. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules*, v. 9, p. 57– 65, 2008.

EICHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N. E.; CAPADONA, J. R.; ROWAN, S. J.; WEDER, C.; THIELEMANS, W.; ROMAN, M.; RENNECKAR, S.; GINDL, W.; VEIGEL, S.; KECKES, J.; YANO, H.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A. M.; MANGALAM, A.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A. S.; BISMARCK, A.; BERGLUND, L. A.; PEIJS, T. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *J Mater Sci*, v. 45, p. 1–33, 2009.

FENGEL, D.; WENEGER, G. *Wood chemistry, ultrastructure, reactions*, Berlin: Walter de Gruyter, 1989. 613 p.

FAVIER, V.; et al. Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers. *Polymer for Advanced Technology*, v. 6, p. 351-355, 1995.

FUJISAWA, S.; OKITA, Y.; FUKUZUMI, H.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups. *Carbohydrate Polymers*, v. 84, p. 579–583, 2011.

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

GILLIS, P. P. The elastic constants of cellulose. *Cellulose Chemistry Technology*, v. 4, p. 123–135, 1970.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, vol. 110, n° 6, p. 3479-3500, 2010.

HABIBI, Y., FOULON, L., AGUIÉ-BÉGHIN, V., MOLINARI, M., DOUILLARD, R. Langmuir–Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.316, p. 388-397, 2007.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H.; NOGI, N. Optically transparent composites reinforced with plant fibre-based nanofibres. *Applied Physics A: Material Science & Processing*, v. 81, p. 1109–1112, 2005.

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

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

JANARDHANAN, S; SAIN, M. Isolation of cellulose microfibrils - an enzymatic approach. *Bioresources*, v. 1, p. 176–188, 2006.

JONOBI, M.; HARUN, J.;SHAKERI, A.; MISRA, M.; OKSMAND, K. Chemical composition, crystallinity, and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*) pulp and nanofibers. *BioResources*, v. 4, n. 2, p. 626-639, 2009.

KIMURA, S.; LAOSINCHAI, W.; ITOH, T.; CUI, X.; LINDER, C.R.; BROWN JR., R. M. Immunogold labeling of rosette terminal cellulose-synthesizing complexes in the vascular plant *Vigna angularis*. *The Plant Cell*, v. 11, p. 2075–2086, 1999.

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

KARUS, M.; GAHLE, G. C. Use of natural fibres in composites for German automotive production from 1999 till 2005. Nova-Institut, 2006.

LEÃO, A. L. Produção de compósitos não estruturais a base de lignocelulósicos. p.147. Tese (Doutorado). FCA- UNESP, Botucatu, 1997.

LEAO, A. L.; SARTOR, S.; CARASCHI, J. Natural Fibers Based Composites Technical and Social Issues. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v. 448, p. 161-177, 2005.

LEÃO, A. L.; et al. Pulping natural fibers as a raw material aiming the production of nanocellulose nanocomposites. In: PROCEEDINGS OF THE SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE ON INNOVATIVE NATURAL FIBRE COMPOSITES FOR INDUSTRIAL APPLICATIONS, Roma, 2009.

LIN, N.; DUFRESNE, A. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. *European Polymer Journal*, v. 59, p. 302–325, 2014.

LU, P.; HSIEH, Y.L. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network. *Carbohydr Polym*, v. 82, p. 329–336, 2010.

LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. Biocomposites of Plasticized Starch Reinforced with Cellulose Crystallites from Cottonseed Linter. *Macromolecular Bioscience*, v. 5, n. 11, p. 1101-1107, 2005.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A. D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 18, nº 2, p. 92-99, 2008.

MILEWSKI, J. V. Whiskers. In *Concise encyclopedia of composite materials*; Kelly, A., Ed.; Pergamon: New York, pag. 311-314, 1994.

MOREIRA, M. R. Natureza das interações celulose-água. Dissertação (Mestrado). São Carlos, IFSC/USP, 70 p., 2009.

MORÁN, J. I.; et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibres. *Cellulose*, v. 15, p. 149–159, 2008.

NETO, W. P. F.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. *Industrial Crops and Products*, v. 42, p. 480– 488, 2013.

OKE, I. Nanoscience in nature: cellulose nanocrystals. Studies by Undergraduate Researchers at Guelph, v. 3, n. 2, p. 77-80, 2010.

PÄÄKKÖ et al., Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. Biomacromolecules, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, 2007.

SAITO, T.; NISHIYAMA, Y.; PUTAUX, J-L.; VIGNON, M.; ISOGAI, A. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. Biomacromolecules, v. 7, p. 1687–1691, 2006.

SAITO, T.; KIMURA, S.; NISHIYAMA, Y.; ISOGAI, A. Cellulose nanofibres prepared by TEMPO mediated oxidation of native cellulose. Biomacromolecules, v. 8, p. 2485–2491, 2007.

SAITO, T.; HIROTA, M.; TAMURA, N.; KIMURA, S.; FUKUZUMI, H.; HEUX, L.; ISOGAI, A. Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions. Biomacromolecules, v. 10, p. 1992–1996, 2009.

SAKURADA, I.; NUKUSHINA, Y.; ITO, T. Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers. Journal of Polymer Science, v. 57, p. 651–660, 1962.

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

SOUZA, S. F.; Obtenção de nanofibras de curauá e aplicação como reforço em compósitos baseados em PVA. Dissertação (Mestrado). UNESP, 80 p., 2010.

SONESSO, M.F.C. Obtenção e caracterização de nanocristais de celulose a partir de algodão cru e polpa kraft. Dissertação (Mestrado). Florianópolis – UFSC. 111p. 2011.

SIRO, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. Cellulose, v. 17, p. 459–494, 2010.

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

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose: cellulose whisker. O Papel, v. 70, n° 7, p. 34-52, 2009.

SJÖSTRÖM, E. Wood chemistry: fundamentals and applications. 2.ed. London: Academic, 1993. 293p.

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

TASHIRO, K.; KOBAYASHI, M. Theoretical evaluation of 3-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: role of hydrogen-bonds. *Polymer*, v. 32, p. 1516–1530, 1991.

VIANA, L. C. Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da madeira de *Pinus* sp. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2013. 124p.

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

ZIMMERMANN, T.; POHLER, E.; GEIGER, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. *Advanced Engineering Materials*, v. 6, p. 754-761, 2004.

WANG, B.; SAIN, M.; OKSMAN, K. Chemical and structural characterization of sisal fibers from Agave sisalana variety. *Applied Composites Materials*, v. 14, p. 89, 2007.

YU, M.; YANG, R.; HUANG, L.; CAO, X.; YANG, F.; LIU, D. Preparation and characterization of bamboo nanocrystalline cellulose. *BioResources*, v. 7, n° 2, 1802-1812, 2012.

FDA, Understanding How the FDA Regulates Food Additives and GRAS Ingredients - <https://www.fda.gov/food/food-additives-and-gras-ingredients-information-consumers/understanding-how-fda-regulates-food-additives-and-gras-ingredients#GRAS>, (Acesso em 15/08/2025)

FDA, Food Additives and GRAS Ingredients - Information for Consumers, <https://www.fda.gov/food/food-ingredients-packaging/food-additives-and-gras-ingredients-information-consumers>, (Acesso em 15/08/2025)

FDA, Federal Food, Drug, and Cosmetic Act (FD&C Act), <https://www.fda.gov/regulatory-information/laws-enforced-fda/federal-food-drug-and-cosmetic-act-fdc-act>, (Acesso em 15/08/2025)

FDA, Inventory of Food Contact Substances Listed in 21 CFR, <https://www.fda.gov/food/packaging-food-contact-substances-fcs/inventory-food-contact-substances-listed-21-cfr> (Acesso em 15/08/2025)

Mana Cosméticos e Acessórios - A Evolução dos Cosméticos: Inovações e Novos Ingredientes, <https://manacosmeticos.com.br/blog/a-evolu--o-dos-cosm-ticos--inova--e-novos-ingredientes> (Acesso em 15/08/2025)

CFR – Code Federal Regulations, Title 21, <https://www.ecfr.gov/current/title-21/chapter-I/subchapter-G/part-700>, (Acesso em 15/08/2025)

FDA, Drugs@FDA Glossary of Terms, <https://www.fda.gov/drugs/drug-approvals-and-databases/drugsfda-glossary-terms> (Acesso em 15/08/2025)

## 1.3 PHYSICO AND CHEMICAL CHARACTERIZATION OF NFC AND CNC STRUCTURE

---

Damásio, R. A. P.<sup>1</sup>, Gomes, F. J. B.<sup>2</sup>, Oliveira, R. C.<sup>3</sup>, Jardim, C. M.<sup>4</sup>, Assunção, L. S.<sup>5</sup>, Colodette, J. L.<sup>6</sup>.

### ABSTRACT

**Aims:** Investigate fully physical, chemical and morphological structure of the NFC and CNC produced in an industrial pilot plant to develop better applications for nanocelluloses.

**Methodology:** Chemical, physical and morphological structure characterization was performed through high-tech devices such as elemental analysis, carbohydrate content, metal content, electronic and atomic force microscopy, X-ray, FTIR, thermogravimetric analysis, zeta potential and fungal biodegradation.

**Results:** CNC presented a higher sulfation (0.9 %) than the NFC, what has promoted the higher zeta potential (-56.96 mV) for nanocrystals than for NFC (-26.86 mV). CNC showed cylindrical shape (85.48 nm length and 10.32 nm wide) while the NFC presented a more elongated shape (4.7 nm wide and length greater than 1µm). 3D profile of nanocelluloses shows the greatest morphological difference at the end of each production process, in which CNC are small rods with crystallinity (96.17 %) and NFC are elongated tubes with one of its dimensions at the nanoscale with higher content of amorphous areas and less crystallinity (79.30 %). The CNC presented a higher temperature of thermal degradation (375 °C) than the NFC (353 °C), and weight loss in the range of 300-400 °C for CNC than for NFC (200 -300 °C). FTIR spectra confirm the surface cellulosic polymers derivatives groups with emphasis on the peaks of 1205 cm<sup>-1</sup> which shows the vibration for the linked sulfated groups (S=O) present in CNC due to acid hydrolysis, and the band of NFC in 1608 cm<sup>-1</sup> indicating vibrations of carboxylic acids bonds, due to the presence of hemicellulose or oxidative treatments performed for the nanofibrils isolation. For both nanocelluloses types it occurred the degradation by a fungus of the genus *Pleurotus* sp., indicating no toxic potential.

**Conclusion:** The nanocelluloses can be applied in many areas considering their properties and safety features classified as biodegradable biopolymers.

**Keywords:** Cellulose. Nanofibers. Nanocrystals. CNC. NFC.

---

<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, SUNY College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, United States of America.

<sup>2</sup> Department of Forest Products, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropedica, Rio de Janeiro, Brazil.

<sup>3</sup> Department of Forest Engineering, University of Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brazil.

<sup>4</sup> LD Celulose S. A., Uberlândia, Minas Gerais, Brazil.

<sup>5</sup> Federal Institute of Espírito Santo, Espírito Santo, Brazil

<sup>6</sup> Department of Forest Engineering, University of Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brazil

## 1 INTRODUCTION

The discovery of a transparent lightweight material more rigid than some commercial materials such as steel has aroused the academic and business interest to studies and applications of the nanocellulose production. It is an abundant material originated from natural plant fibers that are renewable and biodegradable, it has a competitive advantage to fossil and industrial materials.

The increasing development of new technologies and the search for new sources of raw materials for industrial use have provided advances never expected before. Brazil currently occupies the position of the largest world's pulp producer. Cellulose stands out worldwide as a great polymer in numerous industrial sectors. The nanotechnology and the study of nanomaterials provide valuable findings, not only for the development of new products, but also to provide a more intelligent use of resources. Today there are countless sectors that employ products and by-products in the nanometer size range.

Nanomaterials are particles whose at least one dimension range from 1 to 100 nm.

In this scenario, the biopolymers such as cellulose are highlighted for the replacement of materials derived from non-renewable sources. The nanocelluloses have a great use potential in innumerable materials, for this reason they deserve attention among the known nanomaterials. Nanocelluloses can be obtained by different methods and in different structures. Nanofibrillated cellulose (NFC) and nanocrystalline cellulose (CNC) are nanocelluloses derived from cellulosic nanofibers that run through mechanical defibrillation processes and action of different chemical agents, respectively. To obtain these cellulosic nanofibers there are many important factors as the individualization process of the cellulose microfibrils which are embedded in a matrix linked to hemicellulose and lignin complexes.

The applications of these nanostructures have attracted the attention of researchers and base industries. The great interest is mainly due to their intrinsic characteristics of high strength and rigidity combined to low weight and availability in the environment [45]. The use of CNC and NFC has a great potential in the manufacturing process of various products that require strength characteristics. Therefore, we aim, by conducting this study, to achieve a level of knowledge that allows the use this new biorefinery. By this way the main objective of this study is the morphological, physical and chemistry characterization of nanocelluloses CNC and NFC produced from industrial process.

## 2 MATERIAL AND METHODS

### 2.1 MATERIAL

NFC and CNC, both produced from a mix of woods, were used in this study. The nanocelluloses were supplied by the United States Department of Agriculture (USDA) - Forest Products Laboratory in solid state.

### 2.2 METHODS

#### 2.2.1 Chemical analysis

The chemical characterization was performed in the Pulp and Paper Laboratory of the Federal University of Viçosa. The following chemical analyzes were performed in triplicate: carbohydrate content (glucans, xylans, galactans, mannans, arabinans), gray, insoluble in HNO<sub>3</sub> (nitric acid) - (silica) and metals (Mg, K, Ca, Mn, Fe and Cu). The elemental composition of cellulosic materials is well known because of its high carbon content, carbon is the main component of these structures.

CNC and NFC elemental analysis was carried out in a CHNS equipment LECO. The percentage of carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur were determined in the TruSpec CHNS Micro module and the oxygen percentage in the TruSpec Oxygen Add-On Module. Table 1 shows analytical procedures utilized.

Table 1. Performed analytical procedures

Parameters	Procedures
Carbohydrate content*	[42]
Ash content	[39]
Metals**	[39]
Elemental analysis***	

\* Glucans, xylans, galactans, mannans and arabinans.

\*\* Magnesium, potassium, calcium, manganese, iron and copper.

\*\*\* Carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur.

#### 2.2.2 Transmission Electron Microscopy (TEM)

Transmission Electron Microscope Zeiss EM model 109-80 kV was used, in the Center for Microscopy and Microanalysis (NMM), in the Federal University of Viçosa (UFV). A suspension droplet was deposited on 300 mesh copper grids coated with Formvar (0.5% in chloroform). Acetate solution 2% uranyl was dripped onto the material to promote staining and allow the structures observation.

### **2.2.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)**

Nanocelluloses samples were directly mounted on "stubs" and metallized using the equipment Model FDU-010 (Balzers, Germany) coupled to a sputtering cathodic assembly. The material was observed in an electron microscope LEO 1430 VP model (Zeiss, Germany), in the NMM-UFV.

### **2.2.4 Atomic Force Microscopy (AFM)**

AFM nanocelluloses in the studied samples were performed in the Department of Physics of the Federal University of Viçosa, Minas Gerais, Brazil. The topography of the NFC and CNC were studied using atomic force microscopy (AFM NT-MDT, Russia). AFM images were acquired on an intermittent contact mode in random areas of  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ . Samples were analyzed at room temperature (25 °C).

### **2.2.5 X-Ray diffraction**

X-ray diffraction in order to assess the cellulose crystallinity index (CI) given in percent, following procedures described in by previous authors [8,14]. We used the CNC and NFC samples that passed by grinding in a mill with a no cutting blade.

The X-ray diffraction was utilized to calculate the crystallinity index for the nanocelluloses samples; by using the X-radiation spreading through organized structures (crystals) it allows the morphological studies of materials by determining their structure and crystalline fraction [4]. The X-ray diffraction analyses were performed at room temperature in a diffractometer X-ray Diffraction System Model X 'Pert PRO (PANalytical) using Ni filter and Co-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.78890 \text{ \AA}$ ), angular variation of  $5 - 50^\circ$  ( $2\theta$ ), speed of  $3^\circ / \text{min}$ , 40 kV voltage and 30 mA current.

The CI was calculated through the Origin 8.0 software [28] according to the method described by Segal et al. (1959), which utilizes the ratio between the maximum ( $2\theta = 26.15^\circ$ ) and the minimum ( $2\theta = 20.91^\circ$ ) intensity diffraction peak after a baseline correction

### **2.2.6 Thermogravimetric analysis (TG / DTG)**

We used the apparatus DTG-60H, Shimadzu for the nanocelluloses thermogravimetric analysis. The analyzes were performed under an atmosphere of nitrogen gas at a constant flow rate of  $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , using about 1 mg of nanocrystals and cellulose nanofibrils milled in a grinder without cutting blades.

The thermogravimetric curves were obtained from 50 °C to the maximum temperature of 700 °C at a heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup>. The thermogravimetric curve (TG) was obtained for the evaluation of the weight loss versus the temperature curve and the first derivative of the weight loss (DTG).

The mass loss was calculated based on the TG curve in the following temperature ranges: temperature 100-200 °C, 200-300 °C, 300-400 °C, 400-500 °C and 500-600 °C. The initial maximum and final thermal degradation temperatures were measured considering the sample wet weight at room temperature and the absolutely dry mass in the temperature of 100 °C.

### **2.2.7 Zeta potential**

Zeta potential of the studied nanocelluloses was determined by Dynamic Light Scattering technique (Dynamic Light Scattering - DSL) and measurement of the electrophoretic mobility, using the Zetasizer equipment, Nano Series from Malvern Instruments. 3 ml aliquots of each suspension sample of the NFC and CNC were taken and placed in a glass cuvette at 20 °C for measuring the zeta potential.

### **2.2.8 Fourier transform infrared (FT-IR)**

A spectrophotometer with Fourier transforms infrared (FT-IR) to obtain the FTIR spectra. The obtained spectra can be classified in a mid-infrared range between 400 cm<sup>-1</sup> and 4000 cm<sup>-1</sup>.

Solid samples were used in order to obtain the spectrum, obtaining from pressed KBr pellets (potassium bromide). According to Barbosa (2007), this technique consists in mixing the finely pulverized sample (1 to 2 mg) with KBr (200 mg) in an agate mortar. The mixture is placed in a proper accessory and compressed at approximately 1,575 x 10<sup>5</sup> kg.cm<sup>2</sup> under vacuum. By this way we obtain a translucent pellet with about 13 mm diameter and 2 mm thickness. After this preparation the pellet is placed under a holder for reading the FTIR spectrum.

### **2.2.9 Potential of biodegradability and mycelial growth rate in CNC and NFC**

In order to evaluate the potential of biodegradability and in vitro growth, the mycelium of the *Pleurotus* fungus was used in culture media containing nanocelluloses. The fungal isolate is kept stored in tubes containing potato dextrose agar (PDA, Merck®) culture medium at 4 °C and is reactivated every six months. A 1 cm disc from the

reactivated mycelia was transferred to the center of a Petri dish containing PDA, PDA +CNC and PDA+ NFC and incubated at 25 ° C.

The culture media containing only PDA is the control treatment, composed exclusively of PDA and characterized as the reference for assessing the growth parameter. The PDA+CNC culture media was composed of CNC nanocellulose+PDA and the PDA+NFC culture media was composed of NFC nanocellulose+PDA, maintaining the proportion of 1 g of nanocellulose in 60 ml PDA medium. The culture media were autoclaved at 121 °C for 15 minutes and after that an amount was poured in the Petri dishes. It was reserved for solidification during a period of 20 minutes and the above described inoculation process was performed three times for each culture medium.

Measurements in duplicate of the fungal colony diameter was taken every day for a period of 9 days in order to determine the mycelium growth rate, this period of time was enough for the total mycelial colonization of the plates containing different culture media.

### **3 RESULTS AND DISCUSSION**

#### **3.1 CHEMICAL COMPOSITION**

##### **3.1.1 Inorganic content**

The timber inorganic components present are entirely present in the ash residue after burning the organic material [36]. Likewise, the inorganic components are present after completely burning the pulp or other materials, such as the here studied NFC and CNC. According [6,15] in the wood elements such as calcium, silicon, potassium, and chloride are mentioned as main metals and their occurrence is preferably in the form of salts. It should be noted that what is going to influence their concentration in the nanocelluloses inorganic composition are the extraction and purification processes to which the raw material to obtain the desired product.

Ash content in the cellulose nanocrystals was lower than in the nanofibrillated cellulose. The silica content and almost all the elements hereby studied that compose the nanocelluloses presented a similar composition. Noteworthy higher sodium content (Na) is present in the NFC than in the CNC. This high content probably reflects an oxidative treatment used for the cellulose nanofibrils separation and to facilitate the isolation as proposed [34].

Table 2. Results of the analysis of ash content, insoluble in HNO<sub>3</sub> (silica) and metals (Mg, K, Ca, Mn, Fe and Cu) for CNC and NFC

Content	Samples	
	CNC	NFC
Ash (%)	2.28	5.31
Insoluble in HNO <sub>3</sub> (Silica) (%)	0.28	0.37
Na (ppm)	7188	26350
K (ppm)	212	714
Ca (ppm)	107.2	1798
Fe (ppm)	23.1	24.5
Mn (ppm)	0.6	1.3
Mg (ppm)	132	275
Cu (ppm)	4.2	6.2

### 3.1.2 Carbohydrates content

Both nanocelluloses do not have lignin in their composition since their production is initiated using bleached pulp.

Bleached hardwood pulps [38] exhibited 74.7; 25; 0.1; 0.5 and 0.2 % content of glucose, xylose, arabinose, mannose and galactose, respectively. In the same study bleached softwood pulps showed 84.9; 7.4; 0.8; 6.6 and 0.4% of glucose, xylose, arabinose, mannose and galactose, respectively.

The chemical treatments such as acid hydrolysis and mercerization, which are usually performed for the CNC production, drastically changed the content of sugars such as xylose and mannose that are present in the hemicelluloses structure. Thus, high levels of sugars such as glucans (83.52%) and lower levels of galactans, xylans, mannans and arabinans were expected to CNC, since they are composed almost solely of crystalline cellulosic regions [29].

There is a clear reduction in the content of xylose type sugars for the softwoods while sugars such as mannose show an increase. This is due to the greater quantities of hemicellulose xylan type in hardwood whereas the mannan type are more significant in softwood [37]. This study found a high content of xylan type sugars (13.46%) components of the CNF hemicellulose chain. The presence of hemicellulose in the original pulp composition facilitates the mechanical disintegration process during the nanofibrillated pulp production since cellulose nanofibrils are originated due to the disintegration of the cellulosic fibers, especially those from their surfaces [19].

Xylan content did not significantly change [34] after the fiber's oxidation using TEMPO reagent, also used in the nanocelluloses production. In the other hand the mannan content after oxidation showed difference by using the TEMPO reagent, probably due to these sugars dissolution after the C6 hydroxyl terminals oxidation. Thus, the carbohydrate

content showed by this study is consistent since cellulose, the target polymer, must be preserved for the nanocelluloses extraction during the extraction and purification processes.

Table 3. Carbohydrate content in the CNC and NFC samples

Content	Samples	
	CNC	NFC
Arabinans (%)	0.02	0.02
Galactans (%)	-	0.02
Glycans (%)	83.52	58.74
Xylans (%)	0.05	13.46
Mannan (%)	0.17	0.16

### 3.1.3 Elemental analysis

Table 4 shows the elemental composition of the nanocelluloses characterized in this study.

Table 4. Analysis of samples of CNF and CNC

Samples	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
CNC	43.9	6	0.2	0.9
NFC	42.6	5.9	0.0	0.2

The content of elements such as carbon and hydrogen in the NFC and CNC composition are very similar and are in accordance to the values found [40], evaluated by various reactants and acid hydrolysis time for the cellulose nanocrystals production. However, sulfur content in the NFC and CNC are more critical, since the nanocelluloses sulfation is a factor that directly influences the stability of the dispersions in aqueous solution. Furthermore, the nanocelluloses surface sulfation will also influence on the zeta potential, that measures the superficial charge of these nanomaterials.

Same sulfur content (0.9%) for CNC after 60 minutes reaction time during acid hydrolysis of cellulose polymer at 45 °C [41] was reported. Only traces of nitrogen were found in the elemental composition.

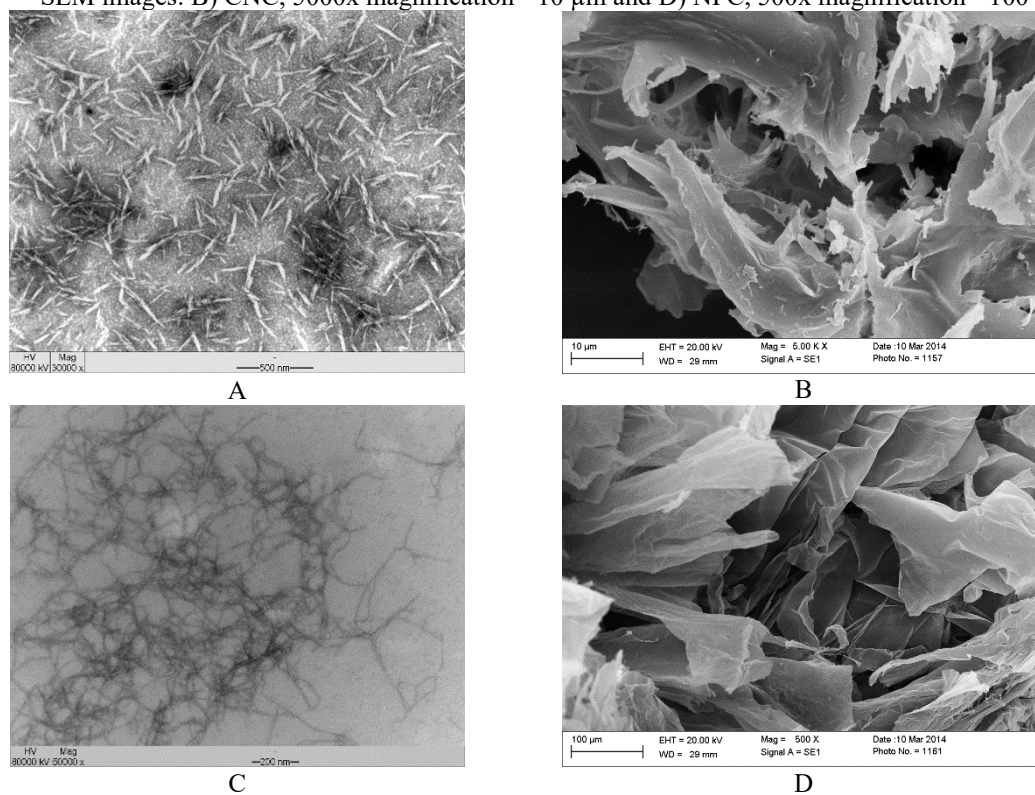
### 3.2 NANOSTRUCTURE: TEM, SEM AND AFM

In recent years the nanocelluloses have acquired a great prominence as biopolymers with differentiated characteristics. This is due mainly to the increasing demand of new sustainable material sources, since the requirements to produce durable and nondurable consumption goods becomes differentiated while using natural biopolymers instead of

artificial polymers. Although some artificial polymers cannot be fully replaced nanocelluloses have intrinsic characteristics that enable their application in a wide range of products. The knowledge of their nanostructure is essential to their application.

Cellulose nanofibrils originate from the cellulosic fiber's disintegration, especially the superficial disintegration, promoting the cell wall disruption and the subsequent exposure of the fibrils and microfibrils previously situated inside the fibers [34]. The elementary fibrils originate the nanofibrillated cellulose and both them generate the microfibrils [10] (Figure 1C).

Figure 1. TEM Images: A) CNC, 30000x magnification - 500 nm and C) NFC, 50000x magnification - 200 nm. SEM images: B) CNC, 5000x magnification - 10  $\mu\text{m}$  and D) NFC, 500x magnification - 100  $\mu\text{m}$ .

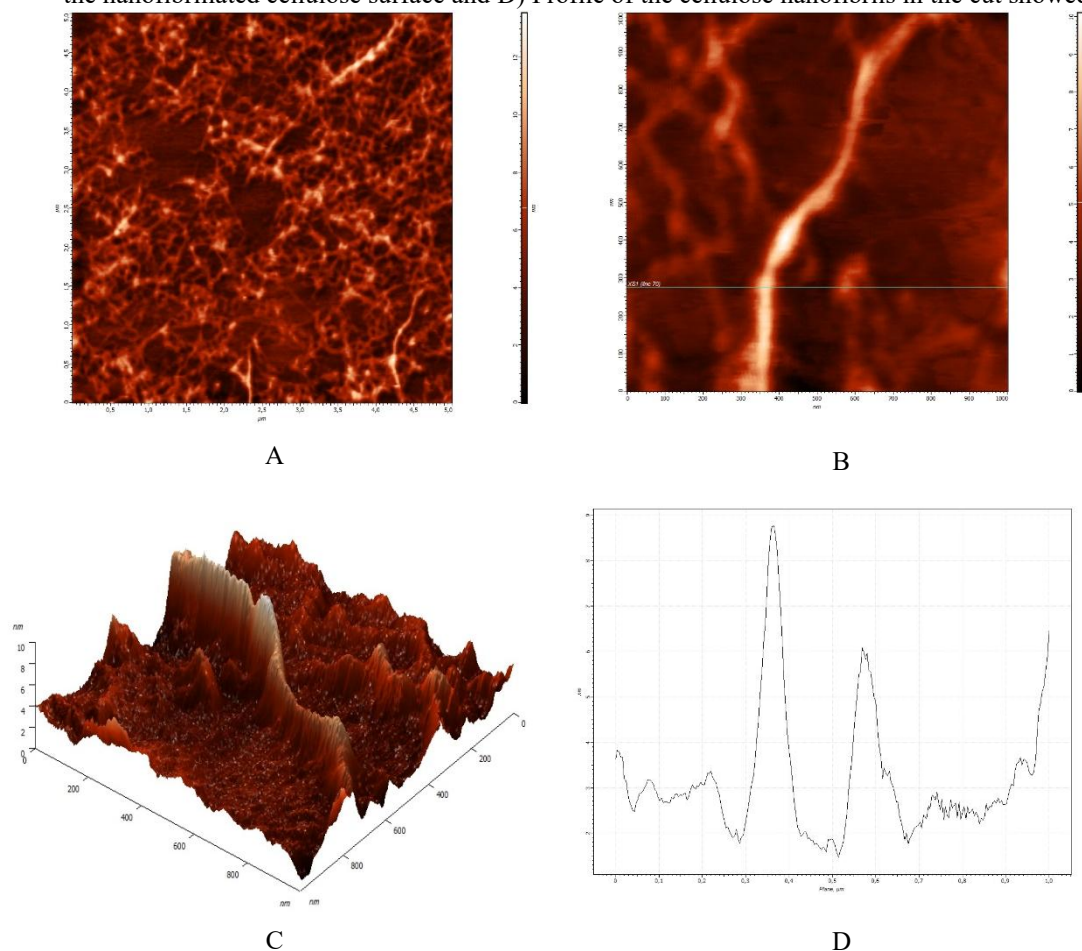


TEM images shows that NFC presents a tubular nanostructure (Figure 1C). Its diameter fits in the nanometric scale and its length in the micrometer scale. The SEM images allow us to observe that the NFC has the capacity of forming rougher films (Figure 1D).

CNC are like small cylinders or rods (Figure 1A) which are crystalline in nature and isolated through the fiber's via generally acid hydrolysis as in this study. The mechanism for obtaining nanocrystals by acid hydrolysis demonstrates that the action of the hydrolysis agents promotes extraction of the amorphous regions from the elementary cellulose fibrils,

remaining only the crystalline regions [29]. The CNCs have both dimensions in the nanometric scale. The SEM images allow observing the formation of hard films (1B) due to their high crystallinity.

Figure 2. AFM Images of NFC, atomic force micrograph of scanning in the intermittent contact mode. A) General scanning of the area  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ , B) Scanning in  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  (Detail of a cellulose nanofibril), C) 3D image of the nanofibrillated cellulose surface and D) Profile of the cellulose nanofibrils in the cut showed in B.

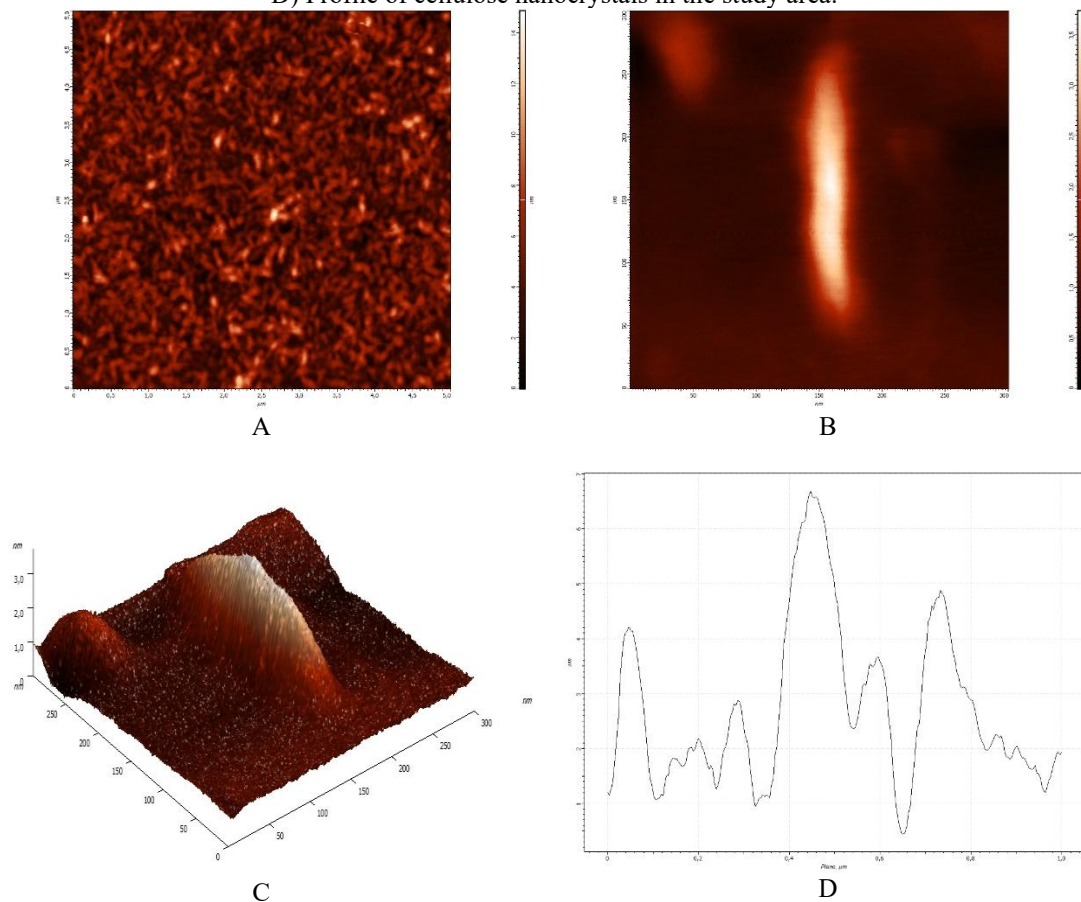


The atomic force microscopy enables the physical observation of the exact topography of these nanostructures. As the scanning is done the frequency of oscillation from valleys to peaks tips is designed according to the morphology of the studied nanocelluloses.

The nanofibrillated cellulose (Figure 2A) shows itself as a nano-network. This NFC network is formed due to the nanofibrils intertwining as their liaison active sites is exposed. A cellulose nanofibril, as mentioned above, has an elongated length and the diameter in the nanometer scale (Figure 2B and 2C). The use of AFM images allowed the 3D topographic mapping of the studied material (Figure 2C and 2D).

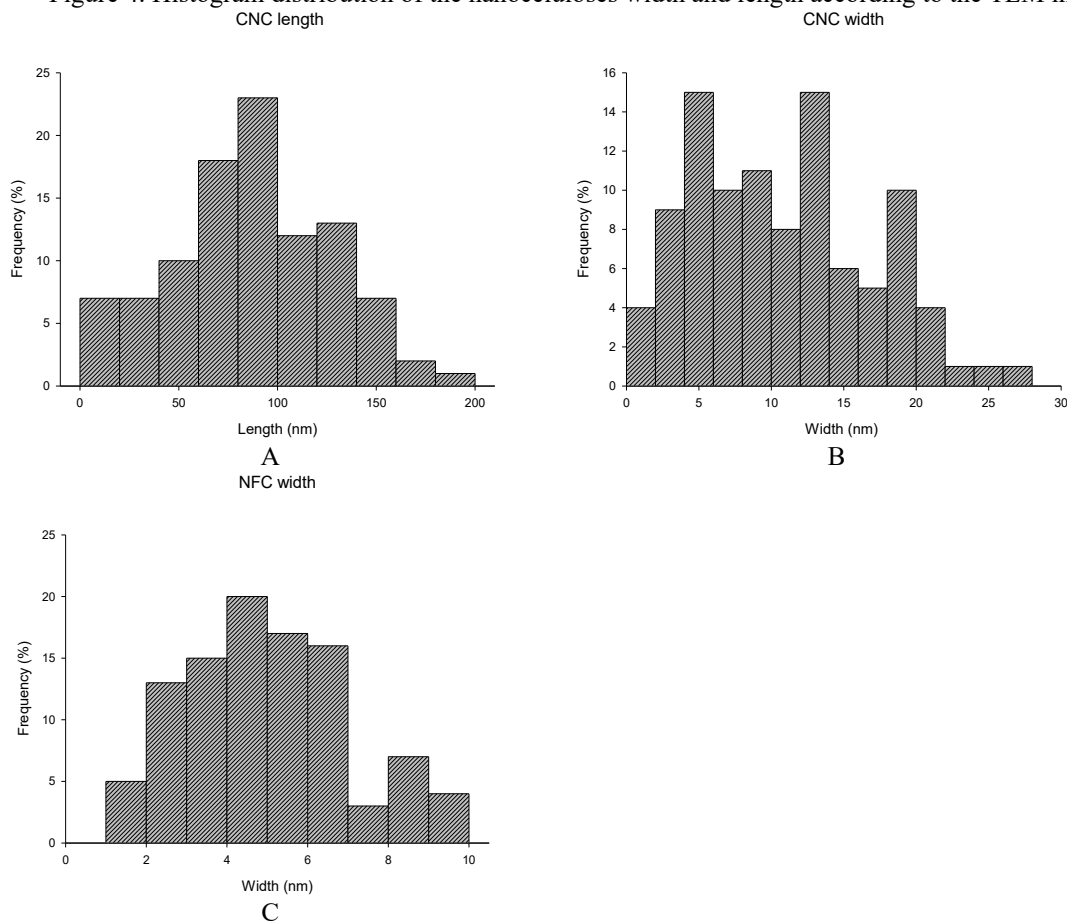
The nanofibrillated cellulose and the cellulose nanocrystal are cellulose polymers composed of glucose units that contain three free hydroxylic groups attached to carbons 2, 3 and 6, which are responsible for the intermolecular interactions. Successive structures can be formed by these interactions [17].

Figure 3. AFM images of CNC micrograph of Atomic Force Scan in intermittent contact mode. A) Scanning area  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ , B) Scanning area  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  (isolated nanocrystal detailed), C) 3D surface image of the nanocrystal, D) Profile of cellulose nanocrystals in the study area.



The cellulose nanocrystals physical structure (Figure 3A) observed through AFM refers to a small cylinder whose dimensions (length and diameter) are in the nanometric scale. By tracing the CNC 3D profile (Figure 3C and 3D) we observe its format like small rods. When compared to the NFC the cellulose nanocrystals do not have a long length and their crystallinity index is high because it is the only crystalline region of the original polymer.

Figure 4. Histogram distribution of the nanocelloses width and length according to the TEM images.



Using strong acid hydrolysis, it was obtained nanocrystals typically with 100-200 nm in length and 20-40 nm width [9]. The characterized nanocrystals have an average length of 85.48 nm (Figure 4A) and an average width of 10.32 nm (Figure 4B) as shown by the distributions. The NFC has an average width of 4.7 nm with their chains (Figure 4C), and length of several micrometers. The length of the nanofibrillated cellulose chains is several micrometers larger than their diameter [12].

Natural nanofibers have a very high elastic modulus compared to steel and this is particularly important for various industries [12]. Therefore, the knowledge of their physical and morphological structure is important to define their applications and their use.

### 3.3 X-RAY DIFFRACTION

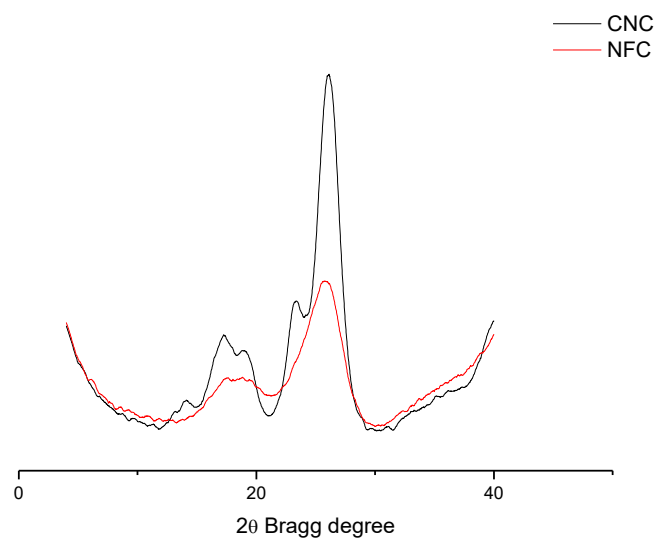
The Figure 5 shows the X-ray diffraction patterns concerning the nanocelloses characterized in this study. Their crystallinity indices were calculated from the XRD patterns. As expected, the CNC crystallinity index is higher than the NFC crystallinity

index, confirming the presence of amorphous regions in the structure of the elementary fibrils for NFC. The crystallinity index values for NFC (79.30%) and CNC (96.17%) in percentage according to the used methodology for its calculation after deconvolution of curves, shows CNC has much more rigid regions in your structure.

These results demonstrate that the crystallinity index is different for NFC and CNC mainly because their obtaining processes are also differentiated. The hydrolysis mechanisms using strong acids remove the amorphous regions, thereby increasing the crystalline regions frequency unlike nanofibrillated cellulose [29]. Thanks to this process the CNC crystallinity index will always higher than the NFC.

It is assumed that materials with higher crystallinity index are more resistant to thermal degradation, what could help to diversify the cellulose nanocrystals application. This hypothesis is based on studies that show that the amorphous regions of the cellulose are more susceptible to the heating effect and have lower thermal stability compared to the crystalline regions [5,7,11,18 and 25]

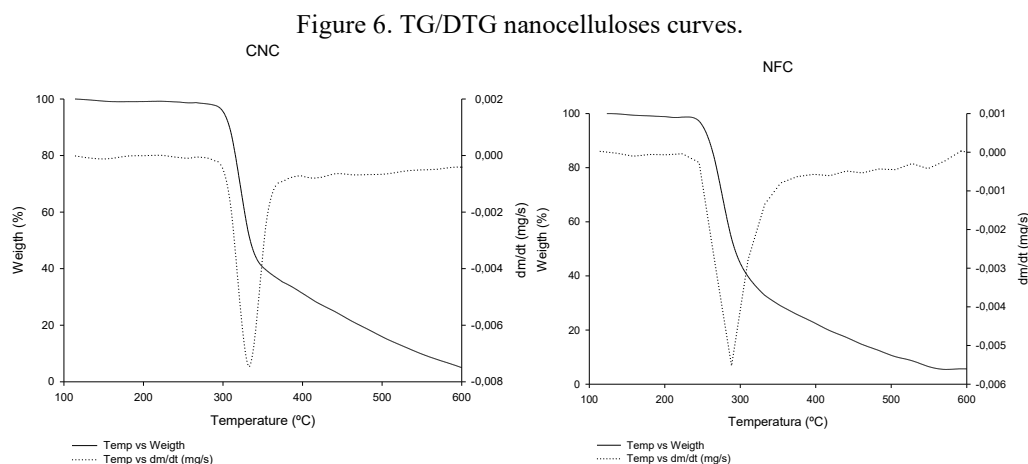
Figure 5. X-ray diffractograms of the CNC and NFC nanoceluloses



### 3.4 THERMAL ANALYSIS (TG / DTG)

The figure 6 depicts the thermogravimetric curve (TG / DTG) for the nanoceluloses, NFC and CNC. Thermogravimetric (TG) curves representing the weight loss in percentage, as a function of temperature, while the DTG curves corresponds to the

first derivative of the TG curves and provide the mass change over time, that is recorded as a function of temperature.



The thermal stability is essential for the use of nanocelluloses as effective reinforcing materials. The typical processing temperature of thermoplastic materials is above 200 °C thus the nanocelluloses which are increasingly used as reinforcing agents must be evaluated by their thermomechanical behavior [27,31].

Thermogravimetric degradation curves have similar behavior since NFC and CNC have a similar composition. However, there are components that change the maximum degradation temperature, such as the sulphate groups, which accelerate the cellulose nanocrystals degradation reactions [31]. Furthermore [26,43] the hemicellulose present in the NFC structure changes in the initial degradation temperature by decreasing its value.

The initial degradation temperature of the cellulose nanocrystals (288 °C) was greater than the NFC (245 °C) probably due to the crystalline structure of the CNC. Furthermore, the presence of hemicellulose in the NFC organic composition lower the degradation temperatures [43] (Table 5).

Table 5. Marked temperature peaks during the sample's thermal degradation

Nanocelluloses	Thermal degradation intervals (°C)		
	Onset	Max	Endset
CNC	288	332	375
NFC	245	288	353

Almost all cellulose is completely pyrolyzed until 400 °C [26]. It was observed a significant weight loss (56.37%) during the interval from 300 to 400 °C in the cellulose nanocrystal's degradation. The NFC maximum degradation (58.95%) was between 200 to

300 °C. Although the CNC sulfation occurred due to the acid hydrolysis process, the presence of these groups did not result in large destabilization for the CNC thermal degradation temperature. However, the presence of hemicellulose and amorphous structure in the NFC influenced the thermal degradation initiating at the lower temperature. The peak of weight loss for the cellulose is after the hemicellulose thermal degradation [20], because of the greater amount of energy required for the cellulose chain depolymerization and for breaking of their monomers. These results are consistently in accordance with the x-ray diffraction found for CNC and NFC.

Table 6. Temperature ranges for the NFC and CNC mass loss

Samples	Weight loss (%)				
	100-200 °C	200-300 °C	300-400 °C	400-500 °C	500-600 °C
CNC	0.91	10.95	56.37	16.53	3.84
CNF	1.14	58.95	17.07	12.64	4.70

### 3.5 ZETA POTENTIAL

The average values of the observed zeta potential for the CNC and NFC nanocelluloses were respectively -56.96 mV and -26.86 mV. While calculating the zeta potential of nanostructures such as nanocelluloses we should consider the direct influence of superficial charges that will affect severely their degree of dispersion or agglomeration. High zeta potential values show higher dispersibility in water and lower zeta potential values indicate low dispersion stability [22].

CNC has a higher zeta potential value because of the hydrolysis with sulfuric acid. The cellulose hydrolysis with sulfuric acid induces the insertion of sulfate groups randomly distributed over the nanocrystal surface and leads to the creation of small nanoparticles with a surface presenting charge [22,30].

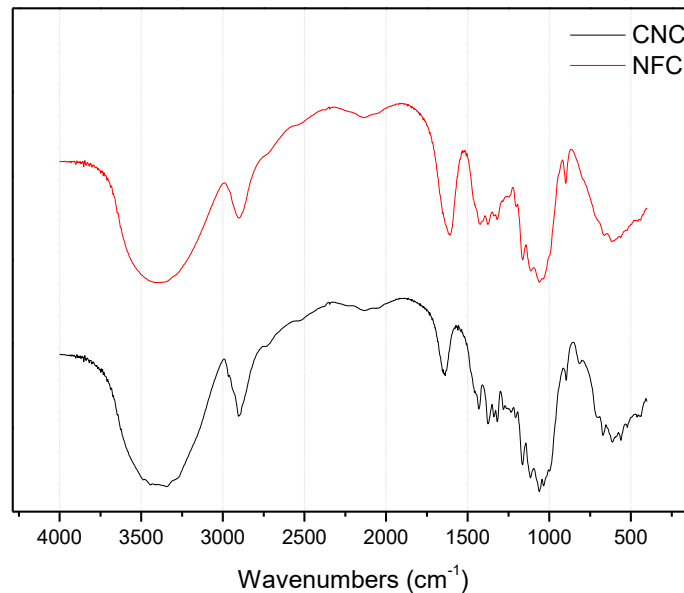
The different sizes of nanocrystals and cellulose nanofibrils (greater length of one than other) which can facilitate the intertwining within nanocelluloses is a factor that influences the difference in the zeta potential value. Furthermore, the presence of residual hemicelluloses can also cause changes while reading this parameter due to its bonding ability [41].

The results are quite consistent on the S content (%) found in this characterization, CNC showed higher sulfur content (Table 4) which increases the superficial charges [22].

### 3.6 FTIR

The figure 7 shows the CNF and CNC infrared spectra. The spectra are very similar because they are derived from the same base polymer, however there are some areas that can be differentiated due to the different obtaining processes.

Figure 7. NFC and CNC FTIR spectra.



The broad band in  $3343\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the vibration of the OH groups bindings. In  $2902\text{ cm}^{-1}$  there is the of CH groups bindings vibration. These bands are characteristic of cellulosic materials and their values are consistent [21,22,32].

Cellulose nanocrystals show remaining sulfated regions of their obtaining process through acid hydrolysis [22,30], unlike the nanofibrillated cellulose. These regions are in a range of  $1205\text{ cm}^{-1}$  due to the vibration of the S=O bond, which occurs due to esterification [22,27]. Sulfur-containing compounds in the form of sulfates ( $\text{R-O-SO}_2\text{-OR}'$ ) may have asymmetric ( $1415\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$ ) and symmetric ( $1200\text{-}1185\text{ cm}^{-1}$ ) vibrations [3] that fit to those found in this study for the CNC.

The band at  $1608\text{ cm}^{-1}$  for the NFC indicates carboxylic acid groups resented by C=O and C-O linkages. It can be noted that this band is very evident in the NFC spectra, while to the CNC it is barely prominent, what can be attributed to some residual hemicelluloses. The fact that band is wider for NFC may indicate the use of some oxidative treatment during the nanofibrillated celluloses production process such as TEMPO [34].

Thus, this result is consistent with the highest sodium concentrations in the inorganic composition of the NFC material. A carboxylic acid salt ( $\text{RCOO}^-$ ) may have symmetrical absorption bands  $1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$  but also asymmetric absorption bands of  $1440\text{-}1335\text{ cm}^{-1}$  [3], these tracks confirm the suspicion of a  $\text{COONa}$  grouping.

Peaks at  $1061$  and  $894\text{ cm}^{-1}$  are associated with the vibrations of the bonds present in the cellulose polymer, C-O and C-H, which are present in the polymer chain [3] that has appeared in both spectra. These peaks growth for the CNC spectrum showed an increased percentage of the cellulosic material [27], probably due to the extraction of impurities during the hydrolysis, remaining only the crystalline regions of the initial cellulose polymer.

### 3.7 MYCELIAL GROWTH RATE OF *PLEUROTUS* SP. FUNGUS IN DIFFERENT CULTURE MEDIA CONTAINING NFC AND CNC

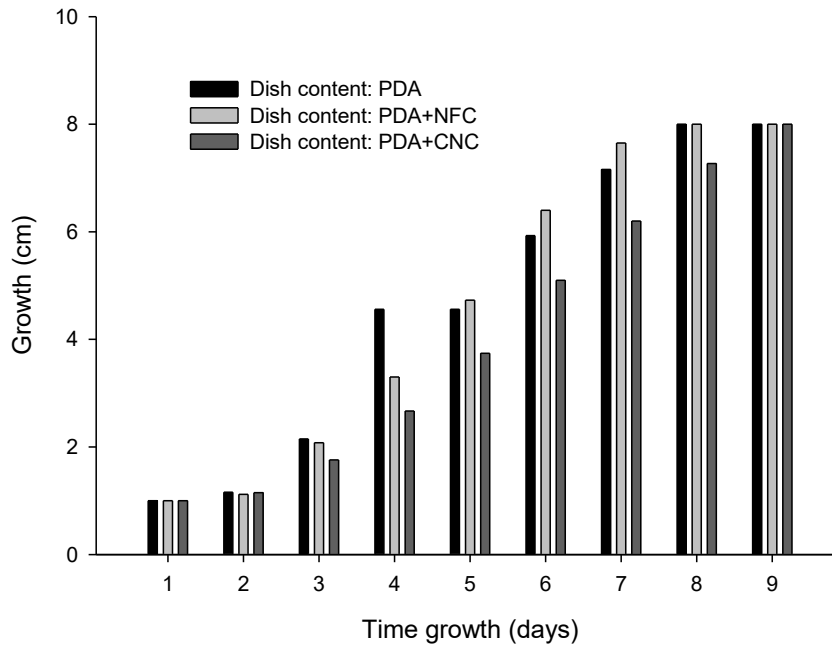
The interest in replacing synthetic polymers by biodegradable polymers has been growing exponentially and they are now used as material in the production of sustainable packaging. Faced by the need of improving the environmental quality combined to worldwide research to increase and develop biodegradable packaging originated from renewable sources, nanocelluloses is an important and attractive biopolymer for these applications as showing hazard-free nature as nanoparticle material [44]. The most studied biological macromolecules for this purpose are proteins and polysaccharides, which are polymers capable of forming continuous matrices and that can be transformed into biodegradable films and coatings through different production techniques [24].

It is well known that polymers such as cellulose have in their chemical constitution elements such as C, H, N and O mostly. Some polymers show some traces or higher concentrations of S usually because of some chemical treatment. By the same was that the cellulose is considered a biodegradable polymer, the nanocelluloses NFC and CNC extracted from its structure are also biopolymers. The chemical constitution results of these nanomaterials are consistent with this statement.

The nanocelluloses characterized in this study have a great application potential in the manufacturing and mechanical strengthening of packaging. The figure 8 shows the biodegradability potential of NFC and CNC before the biological activity of a fungus belonging to the genus *Pleurotus* sp. on PDA for nine days of mycelial growth in Petri dishes. It can be observed that degradation showed a tendency (Figure 8) as the days have passed and that the cellulose nanocrystals are structures more resistant to the fungus growth

when compared to the control and PDA+NFC. This trend was already expected due to their highly organized and crystalline structure, that difficult the mycelium access. The opposite is observed for the NFC that has an amorphous and more accessible structure proven due to the presence of hemicellulose and lower crystallinity index.

Figure 8. Measurement of the mycelial growth of *Pleurotus sp.* in a culture media containing PDA, PDA+CNC or PDA+NFC in its composition.



The biodegradation process consists of the physical or chemical modification caused by the action of microorganisms under stated conditions of heat, humidity, light, oxygen and the organic and mineral nutrients [1]. The polymeric materials biodegradation and biodeterioration are caused by microorganisms that colonize the surface of the material, forming biofilms and mycelial growth (Figure 9), which consist of microorganisms embedded in a biopolymer matrix and enzymes secreted by them that when in contact with the polymers cause structural and morphological changes [13].

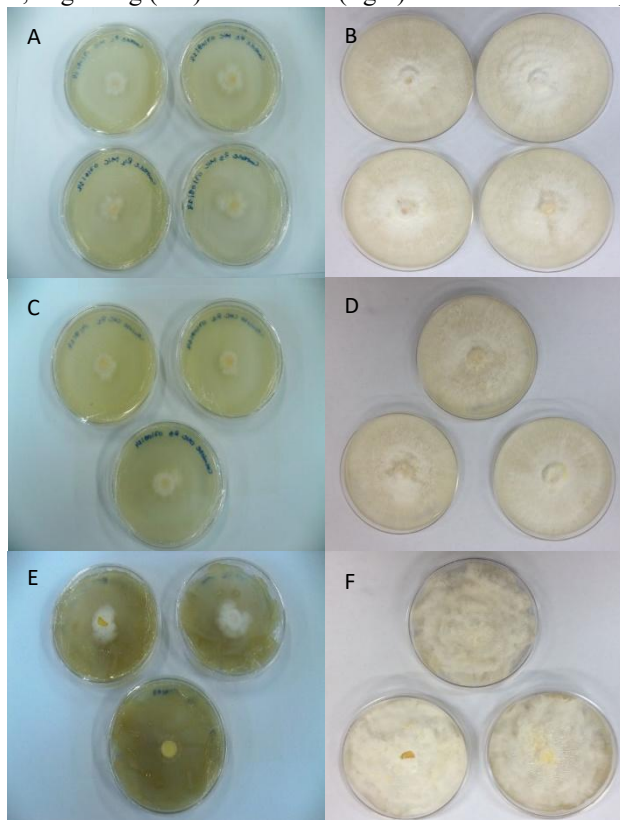
Thus, the evaluation of this parameter shows that the NFC and CNC are easily degraded and do not exhibit toxicity to the growth of *Pleurotus sp.* (Table 7). Only a trend that was confirmed in the fourth and in the seventh day that the mycelial growth in CNC was lower than on the plates containing CNF. However, the growth monitoring shows homogeneity in mycelial growth rate.

Table 7. Mean values of the mycelial growth of *Pleurotus* sp. in culture media containing PDA, PDA+CNC and PDA+NFC in its composition

Samples	Growth days (cm)									
	1	2	4	5	6	7	8	9	11	
A	1.00 a	1.17 a	2.15 a	3.10 a	4.56 a	5.93 a	7.17 a	8.00 a	8.00 a	
B	1.00a	1.15a	1.77b	2.67a	3.74a	5.10b	6.20a	7.27a	8.00a	
C	1.00a	1.13a	2.08a	3.30a	4.73a	6.40a	7.65a	8.00a	8.00a	

Different letters indicate that the Scott-Knott test at 5% significance showed a significant difference between the means. Four replicates per treatment. Treatments: A) (PDA), B) (PDA+CNC) and C) (PDA+NFC).

Figure 9. Mycelial growth monitoring in different culture media: a) and b) pda; c) and d) pda+cnc; e) and f) pda+nfc; beginning (left) and the end (right) of the colonization process.



#### 4 CONCLUSION

NFC and CNC are materials with unique and differentiated morphology and properties. They are also material in the nanometer scale that have high rigidity and high sugar content in their composition due to their derivation from cellulose. They show modified superficial charges compared to the original polymer due to the extraction methods used in their production that allows their suspensions stability. Both nano structures can be applied to the confection of composites / nanocomposites, packaging and a range of thermoplastic materials since their degradation temperatures are above 200 °C. Finally, NFC and CNC have large numbers of active sites for intermolecular interactions,

thus, allied to all these physico-chemical features they must be classified as biodegradable polymers.

## COMPETING INTERESTS DISCLAIMER

Authors have declared that they have no known competing financial interests OR non-financial interests OR personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## DISCLAIMER (ARTIFICIAL INTELLIGENCE)

Author(s) hereby declares that NO generative AI technologies such as Large Language Models (ChatGPT, COPILOT, etc.) and text-to-image generators have been used during the writing or editing of this manuscript.

## REFERENCES

1. AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. **Polymeros**, v. 47, p. 89-144, 1998.
2. ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – wheat straw and soy hulls. **Bioresour. Technol.**, v. 99, p. 1664–1671, 2008.
3. BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Ed. UFV, 2007.
4. BAUMHARDT NETO, R. Raios X. In: **TÉCNICAS de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2007. p. 41-60.
5. BASCH, A.; LEWIN, M. The influence of fine structure on the pyrolysis of cellulose I: Vacuum pyrolysis., **Journal of Polymer Science and Polymer Chemistry**, v.11, p. 3071-3093, 1973.
6. BAXTER, L. L. et al. The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences. **Fuel Processing Technology**, v. 54, n. 1-3, p. 47-78, 1998.
7. BROIDO, A.; JAVIER-SON, A.C.; BARRALL, E.D. Molecular weight decrease in the early pyrolysis of crystalline and amorphous cellulose. **Journal of Applied Polymer Science**, v.17, p.3627-3635, 1973.

8. BROWNING, B. L. **Methods of Wood Chemistry**. New York: Interscience Publishers, 1967. v. 2, p. 385-823.
9. CAO, X., DING, B., YU, J., AL-DEYAB, S. S., Cellulose nanowhiskers extracted from TEMPO-oxidized jute fibers, **Carbohydrate Polymers**, 2010.
10. CARRASCO, G. C. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. **Nanoscale Research Letter**, v. 6, n. 1, p. 417, 2011.
11. CHATTERJEE, P.K.; CONRAD, C.M. Kinetics of the pyrolysis of cotton cellulose. **Textile Research**, v.36, p.487-494, 1966.
12. DUFRESNE, A. **Polysaccharide nano crystal reinforced nanocomposites**. Canadian Journal of Chemistry, v. 86, p. 484–494, 2008.
13. FLEMMING, H. C. Role and levels of real time monitoring for successful anti-fouling strategies. **Water Science Technology**, v.47, n. 5, p. 1-8, 2003.
14. FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Gruyter, 1989. 613 p.
15. GALLIGAN, W. L.; STERN, H.; HOHENSCHU, P. Manganese distribution in wood by neutron activation analysis. **Forest Products Journal**, v. 15, n. 5, p. 185-189, 1965.
16. GOTHSCHE, T., FINKE, J. H., BEINERT, S., LECHE, C., SCHUR, J., BUTTGEBACH, S., MULLER-GOYMANN, C., KWADE, A. Effect microchannel geometry on high-pressure dispersion and emulsification. **Chemical Engineering Technology**, v. 34, p.335-343, 2010.
17. HABIBI, Y., FOULON, L., AGUIÉ-BÉGHIN, V., MOLINARI, M., DOUILLARD, R. Langmuir–Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.316, p. 388-397, 2007.
18. KIM, U.J.; EOM, S.H.; WADA, M. Thermal decomposition of native cellulose: Influence on crystallite size. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 778-781, 2010.
19. IWAMOTO, S.; KENTARO, A.; YANO, H. The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 1022–1026, 2008.
20. LIAO, Y. F. Mechanism study of cellulose pyrolysis. Tese de Pós Doutorado, ZheJiang University, HangZhou, China.
21. LIU, Y.; WANG, H.; YU, G.; YU, Q.; LI, B.; MU, X. A novel approach for the preparation of nanocrystalline cellulose by using phosphotungstic acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, p. 415–422, 2014.

22. LU, Q.; TANG, L.; WANG, S.; HUANG, B.; CHEN, Y.; CHEN, X. An investigation on the characteristics of cellulose nanocrystals from *Pennisetum sinese*. **Biomass and Bioenergy**, v. 70, p. 267-272, 2014.
23. LU, P.; HSIEH, Y. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network. **Carbohydr. Polym.**, v. 82, p. 329–336, 2010.
24. MALLI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Effects of yam starch films on storability and quality of fresh strawberries. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 24, p. 7055-7011, 2003.
25. MAJOR, W.D. The degradation of cellulose in oxygen and nitrogen at high temperatures, **TAPPI**, v.41, p.530-537,1958.
26. MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A., CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibres. **Cellulose**, v. 15, p. 149–159, 2008.
27. NETO, W. P. F.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 480– 488, 2013.
28. ORIGINLAB CORPORATION. **ORIGIN version 8.0**. Northampton: OriginLab Corporation, 2007.
29. PÄÄKKÖ, M; ANKERFORS, M.; KOSONEN, H.; NYKANEN, A.; AHOLA, S.; OSTERBERG, M.; RUOKOLAINEN, J.; LAINE, J.; LARSSON, P. T.; IKKALA, O.; LINDSTROM, T. Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, 2007.
30. PODSIADLO, P.; CHOI, S.Y.; SHIM, B.; LEE, J.; CUDDIHY, M.; KOTOV, N.A. Molecularly engineered nanocomposites: layer-by-layer assembly of cellulose nanocrystals. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 6, 2914-2918, 2005.
31. ROMAN, M., WINTER, W.T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. **Biomacromolecules** v. 5, p. 1671–1677, 2004.
32. REDDY, K.O.; GUDURI, B.R.; RAJULU, A.V. Structural characterization and tensile properties of borassus fruit fibers. **J Appl Polym Sci**, v. 114, n. 1, p .603-611, 2009.
33. SEGAL,L.; CREELY,J.J.; MARTIN,A.E.; CONRAD,C.M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Res**, v.29, p. 786-794, 1959.
34. SYVERUD, K.; CARRASCO, G.C.; TOLEDO, J.; TOLEDO, P.G. A comparative study of Eucalyptus and *Pinus radiata* pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, v. 84 p. 1033–1038, 2011

35. SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulose whiskers versus microfibrils: Influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 10, p. 425–432, 2009.
36. SIXTA, H. **Handbook of Pulp**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, v. 1, 608 p., 2006.
37. SJOSTROM, E. **Wood Chemistry, Fundamentals and Applications**. Second edition. Academic Press, San Diego, 1993.
38. SJOHOLM, E.; GUSTAFSSON, K.; BERTHOLD, F.; COLMSJO, A. Influence of the carbohydrate composition on the molecular weight distribution of kraft pulps. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, p. 1–7, 2000.
39. TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Standard Methods**, Atlanta: TAPPI 2002.
40. TEIXEIRA, E. M.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C.; CORRÊA, A. C.; PALADIN, P. D. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, vol. 20, nº 4, p. 264-268, 2010.
41. TONOLI, G.H.D.; TEIXEIRA, E.M.; CORRÊA, A.C.; MARCONCINI, J.M.; CAIXETA, L.A.; PEREIRA-DA-SILVA, M.A.; MATTOSO, L.H.C. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 80– 88, 2012.
42. WALLIS, A. F. A.; WEARNE, R. H.; WRIGHT, P. J. Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps. **Tappi Journal**, v. 49, n. 4, p. 258-262, 1996.
43. YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781-1788, 2007.
44. ORLU, H.; OLLOR, O.; EBOR, E. (2024). Antibacterial Effect of Nanoparticles Synthesized from *Ficus exaseprata* (Sandpaper Leaves). *Asian Journal of Applied Chemistry Research*. 15. 28-36. 10.9734/ajacr/2024/v15i1280.
45. RAJENDIRAN, N.; RUNGE, T.; BERGMAN, R.; NEPAL, P.; HOUTMAN, C. (2023). Techno-economic analysis and life cycle assessment of cellulose nanocrystals production from wood pulp. *Bioresource Technology*. 377. 128955. 10.1016/j.biortech.2023.128955.

## **2 APPLICATIONS**

---

## 2.1 NFC AS STRENGTH ADDITIVE IN PAPERS MADE WITH BLEACHED SHORT FIBERS

---

Renato Augusto Pereira Damásio<sup>1</sup>, Fernando Jose Borges Gomes<sup>2</sup>, Carolina Marangon Jardim<sup>3</sup>, Rubens Chaves de Oliveira<sup>4</sup>, Jorge Luiz Colodette<sup>5</sup>.

### ABSTRACT

Different dosages of nanofibrillated cellulose (NFC) namely, 0, 6 and 12% was added in the kraft pulp were to the hardwood pulp refined to 0, 2000, 3000 and 5000 rpm. The NFC was characterized according to their physical and morphological structure and physical properties, mechanical and optical produced the papers were evaluated for each refining group. With its width varying in the range of micrometers and a mean diameter of 4.6 nm normally distributed, the nanofibrillated cellulose dispersed in water was added and homogenized for a defined reaction time in preparation for mass production of nano-structured papers. The morphological structure of the paper produced was observed using scanning electron microscopy images (SEM), which demonstrated that the greater the application of NFC paper structure became more closed. Therefore, to assess the effects of adding refining within the group studied the properties of paper were determined in the laboratory. In general, the higher the NFC adding greater resistance presented by the pulp drainability. Important physical and mechanical strength properties showed gains of more than 200 and 30% respectively. However, among the additions made the level of 12% of NFC showed the highest growth over the mechanical properties. Gains due to addition of NFC production of bleached papers are mainly due nanocelluloses interaction between the fibers and the formation of networks approach involving intermolecular forces and provide greater strength characteristics of the paper.

**Keywords:** Nanocellulose. Nanofibrillated Cellulose. NFC. Nanostructured Paper.

### 1 INTRODUÇÃO

O estudo de diferentes classes de nanoceluloses tem promovido grandes avanços a fim de conhecer detalhadamente suas estruturas química e física. No entanto a aplicação dessas nanopartículas ainda não apresenta um potencial definido devido aos estudos

---

<sup>1</sup> Estudante de Doutorado, SUNY-ESF, damasiorenato@gmail.com, <http://lattes.cnpq.br/9704098989769768>, <https://orcid.org/0000-0001-7268-2774>.

<sup>2</sup> Pós-doutorado e Doutorado em Ciência Florestal, UFRRJ, fjborges@yahoo.com.br, <http://lattes.cnpq.br/0502504979310236>, <https://orcid.org/0000-0003-0363-4888>.

<sup>3</sup> Pós-doutorado e Doutorado em Ciência Florestal, LD Celulose S.A, cmjardim@gmail.com, <http://lattes.cnpq.br/4049385760003391>.

<sup>4</sup> Doutorado em Engenharia e Ciências de Celulose e Papéis, UFV, rubenschvs@gmail.com, <http://lattes.cnpq.br/8866892043245395>.

<sup>5</sup> Doutorado em Ciências Ambientais e Engenharia, UFV, colodett@ufv.br, <http://lattes.cnpq.br/0267366096672693>, <https://orcid.org/0000-0001-6790-6104>.

estarem iniciando-se. Dessa forma o comportamento dessas nanopartícula ainda está sob constante estudo e avaliação definindo sua grande gama de aplicações.

A celulose nanofibrilada (CNF) é um tipo de nanocelulose que pode ser obtida por diferentes tratamentos, no entanto o principal dentre eles é o mecânico. Segundo Fujisawa et al, (2010) até o momento as nanoceluloses podem ser divididas em três grandes grupos. A CNF representa um deles e pode ser preparada utilizando a combinação da oxidação química por meio do radical 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxy (TEMPO) seguido da desintegração mecânica em água, ou somente pelo método de desintegração mecânica.

Além das propriedades mecânicas, nanoceluloses apresentam outras características vantajosas como biocompatibilidade, transparência e alta reatividade devido a presença dos grupos hidroxílicos (ZIMMERMANN et al, 2010). Dessa forma uma alternativa adequada para a utilização de CNF é a aplicação na forma de suspensão no processo de formação de papel.

Durante o processo de desfibrilação mecânica ocorre a diminuição significativa no tamanho das fibras e um conseqüente aumento da área específica das mesmas devido a constante exposição das microfibrilas de celulose componentes da parede celular. Uma maior área específica permite o maior número de ligações entre as nanofibrilas e menor espaço vazio ou menor tamanho dos poros entre elas, resultando em maior densidade e maior transparência (JONOBI et al., 2009; VIANA, 2013).

A CNF aplicada permite a maior ocorrência do fenômeno físico de aproximação das fibras no processo de formação do papel, devido ao aumento da frequência de ligações de hidrogênio. Logo verifica-se o aumento das propriedades físicas e mecânicas do papel produzido. Dessa forma o objetivo desse estudo foi avaliar o potencial da incorporação de celulose nanofibrilada *freeze-dried* na produção de papel nanoestruturado como um aditivo industrial determinando as propriedades físicas, mecânicas e ópticas do papel produzido afim de estudar o comportamento desse nanomaterial.

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 MATERIAIS**

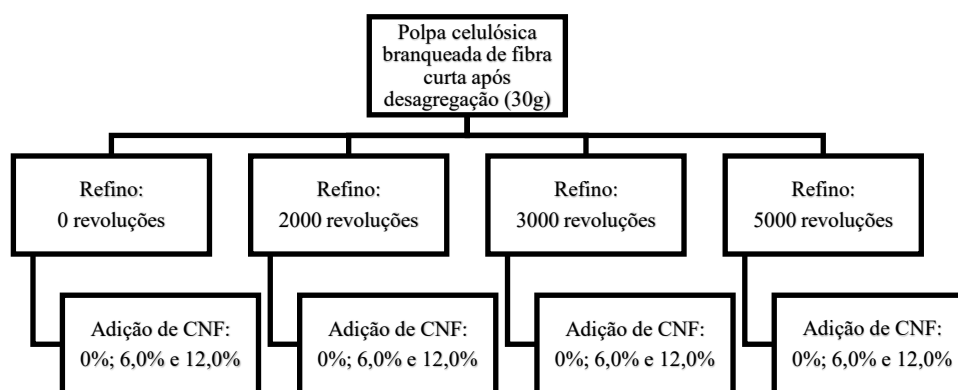
Polpa celulósica de fibra curta branqueada industrial foi utilizada para a produção dos papéis em laboratório contendo CNF como aditivo no preparo de massa. A CNF utilizada foi fornecida pelo *United States Department of Agriculture (USDA) - Forest Products Laboratory* dos Estados Unidos.

## 2.2 INCORPORAÇÃO DE CNF NA PRODUÇÃO DE PAPEL

Inicialmente a CNF *freeze-dried* foi dispersa em água para que sua distribuição no preparo de massa fosse homogênea. Para isso a CNF foi hidratada com água e homogeneizada, a suspensão foi formada utilizando um misturador de bancada com lâminas com ausência de corte durante 1 minuto.

O fluxograma abaixo demonstra a ordem dos processos e a proporção da suspensão de nanofibras adicionada na produção de papel refinado e não refinado. Nesse estudo 4 níveis de refino diferentes para a polpa celulósica com base no número de revoluções (rpm) a saber: 0, 2000, 3000 e 5000 foram utilizados. Enquanto a adição de CNF foi realizada em 2 níveis, sendo 6 e 12% em relação a massa de polpa no preparo de massa, e também um tratamento controle sem adição do aditivo de resistência foi realizado (Figura 1).

Figura 1 - Fluxograma da adição de CNF na produção de papel.



Fonte: Dados da pesquisa (2015).

A confecção das folhas laboratoriais foi feita em uma formadora de folhas, obedecendo à metodologia estabelecida pela TAPPI 205 om-81. As folhas formadas na gramatura de 60 g/m<sup>2</sup> foram acondicionadas em ambiente com umidade relativa do ar de 50 ± 2% e temperatura de 23 ± 1°C estabelecidos pela norma.

## 2.3 ANÁLISES NO PAPEL

### 2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras de papel secas foram montadas diretamente em “stubs” e metalizadas em equipamento de metalização modelo FDU-010, Balzers, Alemanha, acoplado a um conjunto de pulverização catódico modelo SCA-010. O material foi observado em um microscópio eletrônico modelo LEO 1430 VP (Zeiss, Alemanha), do NMM-UFV.

### 2.3.2 Testes físicos e mecânicos

Após a confecção e climatização das folhas de papel produzidas com adição de CNF, as propriedades físicas e mecânicas foram determinadas de acordo com os procedimentos analíticos descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Procedimentos analíticos para caracterização das folhas produzidas.

Parâmetros	Procedimentos
Refino em moinho PFI	T248 sp-08
Formação de folhas para testes físicos	T205 sp-06
Resistência a drenabilidade - °SR	T227 om-09
Espessura	T551 om-06
Gramatura	T410 om-08
Peso específico aparente	TAPPI 220 sp-01
Volume específico aparente	T220 sp-06
Resistência à passagem de ar	T536 om-07
Resistência ao arrebentamento	T403 om-02
Resistência ao rasgo	T414 om-04
Índice de tração, módulo de elasticidade específico, alongamento e energia de deformação	T494 om-06

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

### 2.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As análises estatísticas dos resultados dos testes físicos, mecânicos e ópticos dos papéis produzidos utilizando diferentes níveis de adição de CNF foram realizadas utilizando o *software* RStudio versão 3.1.2.

Para a avaliação do efeito da adição de celulose nanofibrilada os resultados obtidos para cada propriedade do papel foram avaliados dentro do mesmo grau de refino empregado de acordo com o esquema de Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC). As médias foram comparadas dentro de cada grupo de refino a fim de observar o efeito da adição de CNF. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e quando constatado a existência de diferença significativa entre os tratamentos para o mesmo grau de refino, as médias foram comparadas de acordo com o teste de *Tukey* adotando o nível de significância igual a 5 %.

## 3 RESULTADOS

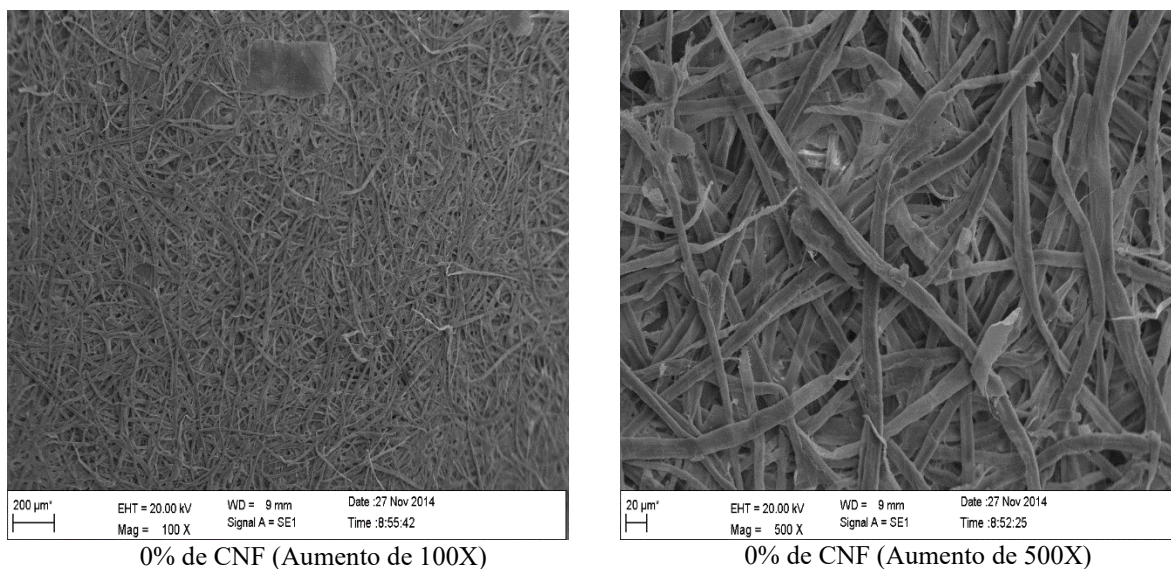
### 3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO PAPEL NANOESTRUTURADO

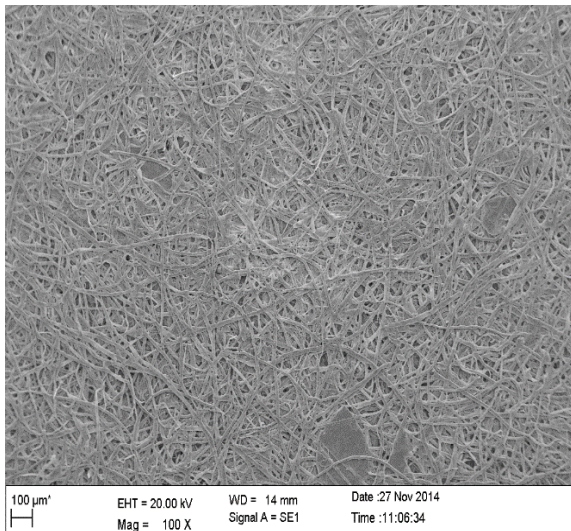
As imagens abaixo (Figura 2) obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura mostram como a CNF proporciona a promoção do fenômeno físico de aproximação das fibras devido aos diversos sítios reativos hidroxílicos presentes na

superfície dessas nanofibras como descreve Zimmermann et al (2010). Os sítios reativos expostos na superfície da celulose nanofibrilada realizam ligações de hidrogênio com as fibras no sistema aquoso em que se encontram. Devido a escala nanométrica em que a CNF encaixa-se a frequência e o número dessas ligações são potencializadas devido à maior superfície de contato das nanofibras com as fibras na produção do papel.

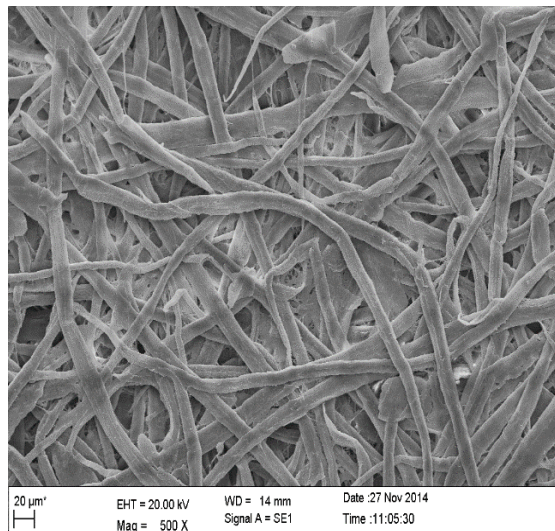
A Figura 2 mostra o efeito dos diferentes níveis de adição de CNF na estruturação física do papel. A medida que a quantidade de celulose nanofibrilada é adicionada à massa de fibras no preparo de massa verifica-se a diminuição das regiões em que não há porosidade. Logo a estrutura do papel apresenta-se mais fechada devido às interações intermoleculares entre a CNF e as fibras. Da mesma forma em que ocorreu significativa diminuição da porosidade para o papel nanoestrurado nesse estudo, Kumar et al. (2014) reporta que o aumento da densidade aparente com diminuição da porosidade das folhas indica que o papel produzido utilizando nanofibras torna-se mais resistente a passagem de ar. Isso ocorre principalmente devido a efetivação de um maior número de ligações de hidrogênio pois há maior superfície específica e presença de grupamentos ligantes (ZIMMERMANN et al., 2010).

Figura 2 – Imagens de microscopia de varredura do papel não refinado produzido com diferentes proporções de CNF (0, 6 e 12%).

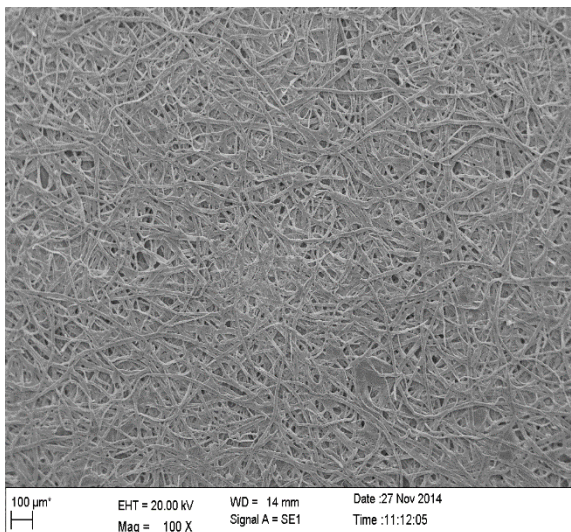




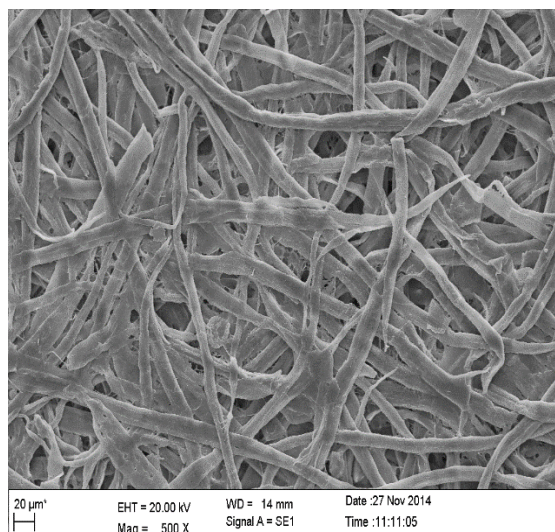
6% de CNF (Aumento de 100X)



6% de CNF (Aumento de 500X)



12% de CNF (Aumento de 100X)



12% de CNF (Aumento de 500X)

Fonte: Autoria própria (2015).

Para o tratamento em que foi adicionado 12 % de CNF observou-se na micrografia que a estrutura do papel está mais fechada do que no tratamento em que havia ausência de nanofibras. O mesmo ocorre para o tratamento em que 6% de CNF foi adicionado. Sehaqui et al. (2011) afirma que a superfície do papel nanoestruturado contendo CNF possui um acabamento mais suave mais adequado tecnicamente para impressões. Além disso reporta que CNF reveste a micro porosidade formada pela interação da rede de fibras, sendo também adsorvida pela superfície da fibra celulósica. A criação dessa rede de ligações com as fibras produz um efeito similar ao do refino como mostra de acordo com González et al. (2012).

Assim a medida em que celulose nanofibrilada é adicionada durante o preparo de massa na produção do papel o contato entre as superfícies ligantes de ambas, fibras e CNF,

é potencializado e iniciam o fenômeno de aproximação física entre os constituintes do papel garantindo logo um maior enfiamento e constituição da rede de fibras.

### 3.2 PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA FÍSICAS E MECÂNICAS

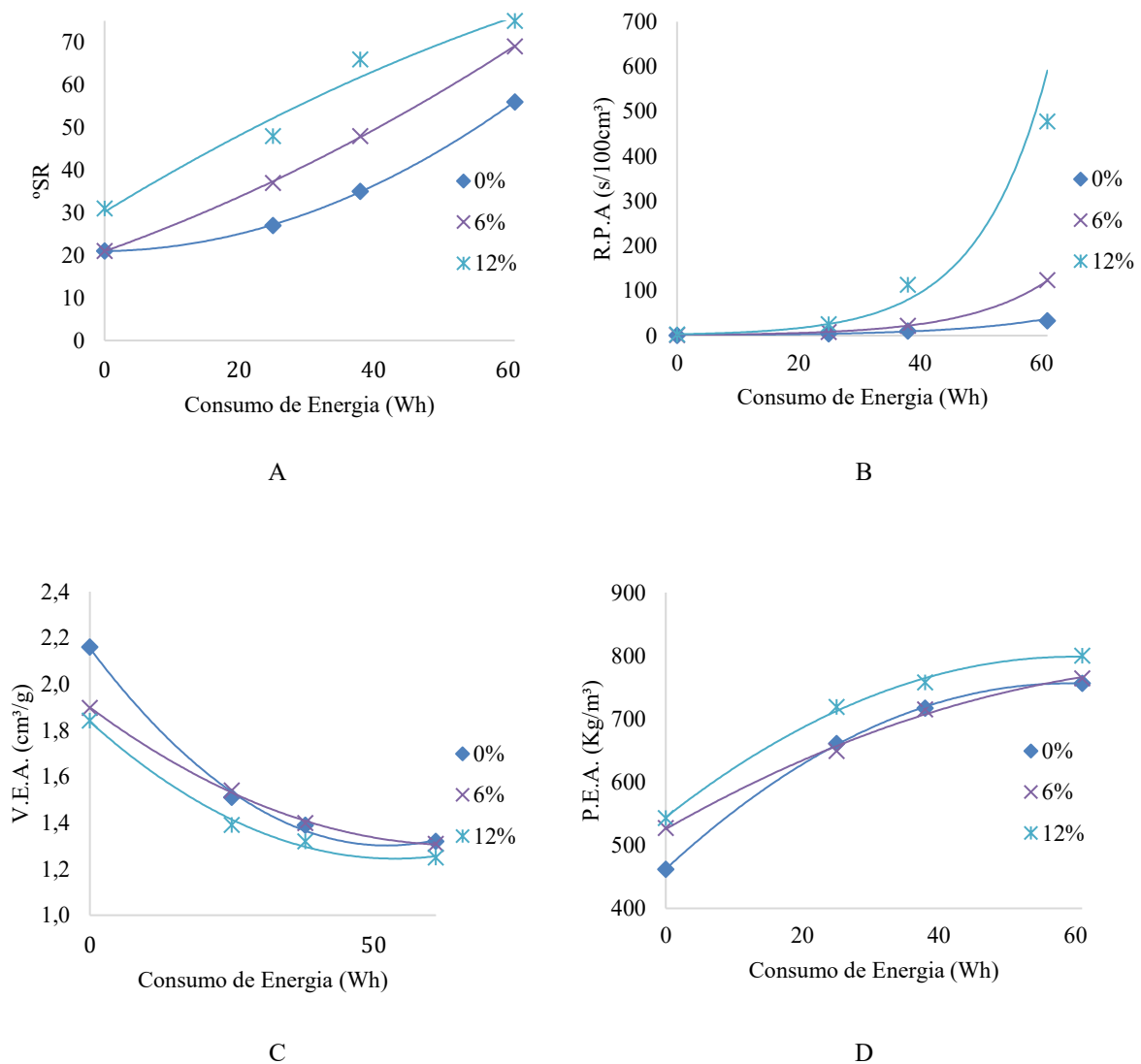
Os gráficos abaixo descrevem o efeito da adição de CNF nas proporções estudadas (0, 6 e 12%) em relação as propriedades físicas e mecânicas do papel branqueado produzido. Essas propriedades são parâmetros de controle e avaliação da qualidade do papel para diferentes aplicações finais desse material compósito.

A adição de um novo componente com uma grande área superficial devido seu grau de desfibrilação permite que durante a reação de incorporação da CNF ocorram grande número de ligações entre as fibras e a CNF. Essas ligações do tipo interações intermoleculares formadas influenciam fortemente nas propriedades físicas de resistência a drenabilidade, resistência a passagem de ar, peso específico aparente e volume específico aparente.

A tabela 2 mostra a diferença estatística entre as principais propriedades físicas do papel. O grau Schopper Riegler (SR°) apresentou crescimento em devido à adição de CNF a massa de polpa celulósica em todos os pontos de refino efetuados (Figura 3A). No grupo em que houve ausência de refino com a adição de 12 % de CNF o SR° apresentou um ganho de 48 % em relação a adição de 0 %. Nos grupos com refino de 2000 rpm, 3000 rpm e 5000 rpm, a adição de 12 % de CNF aumentou 78, 89 e 34 % o SR° em relação ao ponto de 0 %, respectivamente. Kumar et al. (2014) observou o decréscimo do *Freeness* em seu estudo utilizando nanofibras de diferentes fontes com o aumento do grau de fibrilação devido à água embebida na cavidade celular e também a própria fibrilação interna, o que está consistente com o comportamento do SR° nesse estudo. González et al. (2012) também confirma a tendência de aumento da resistência a drenabilidade com o aumento da CNF adicionada na polpa principalmente devido a elevada área superficial desse material.

A adição de 6 e 12 % de CNF aumentou a resistência a passagem de ar em mais de 71 e 200% em todos os níveis de refino, respectivamente (Figura 3B). As médias apresentaram diferenças estatísticas em todos os grupos de refino entre os níveis de adição como mostra os dados apresentados. Fator de grande relevância em função da utilização do papel produzido a resistência a passagem de ar é uma importante propriedade mensurada por exemplo no caso de embalagens e sacarias. O preenchimento dos espaços vazios ao adicionar CNF na formação do papel ocasiona esse aumento devido a criação de redes ou superfícies de ligação (GONZÁLEZ et al., 2012).

Figura 3 – Valores médios: A) Grau Schopper Riegler ( $^{\circ}$  SR), B) Resistência à passagem de ar (R.P.A.), C) Volume específico aparente (V.E.A.) e D) Peso específico aparente (P.E.A.) devido à adição de CNF.



Fonte: Autoria própria (2015).

O peso específico aparente e o volume específico aparente são duas propriedades em função da gramatura das folhas são inversamente proporcionais. Como verifica-se na Figura 3C e 3D respectivamente. O peso específico aumentou em todos os grupos de refino estatisticamente diferente entre os níveis de CNF utilizados. O volume específico em caminho inverso apresentou queda em todos os grupos de refino mas também apresentou diferença estatística entre os níveis de adição de CNF. A adição de 12 % de celulose nanofibrilada foi a que provocou maior ganho e redução respectivamente nas propriedades de peso e volume específico aparente nesse estudo.

Tabela 2 – Propriedades físicas do papel produzido com adição de CNF a 0, 6 e 12 %.

<b>Propriedades Físicas do Papel produzido com Adição de CNF</b>								
Rotação do Refinador (rpm)	Adições de CNF (%)	Gasto Energético (Wh)	°SR	G (g/m <sup>2</sup> )	E (μm)	P.E.A. (Kg/m <sup>3</sup> )	V.E.A. (cm <sup>3</sup> /g)	R.P.A (s/100cm <sup>3</sup> )
0	0	0	21	66,69	144,39a	461,87b	2,16a	0,78c
0	6	0	21	67,04	127,20b	527,04a	1,90b	1,33b
0	12	0	31	65,14	120,00c	542,83a	1,84b	2,59a
2000	0	25	27	65,95	99,79b	660,88b	1,51a	4,40c
2000	6	25	37	66,87	103,00a	649,22b	1,54a	8,16b
2000	12	25	48	65,72	91,40c	719,04a	1,39b	25,59a
3000	0	38	35	66,73	93,06a	717,06b	1,39a	10,42b
3000	6	38	48	66,50	93,00a	715,05b	1,40a	22,17b
3000	12	38	66	67,13	88,60b	757,67a	1,32b	113,45a
5000	0	61	56	65,54	86,66a	756,28b	1,32a	33,49c
5000	6	61	69	66,50	87,00a	764,37b	1,31a	124,04b
5000	12	61	75	66,55	83,20b	799,88a	1,25b	477,54a

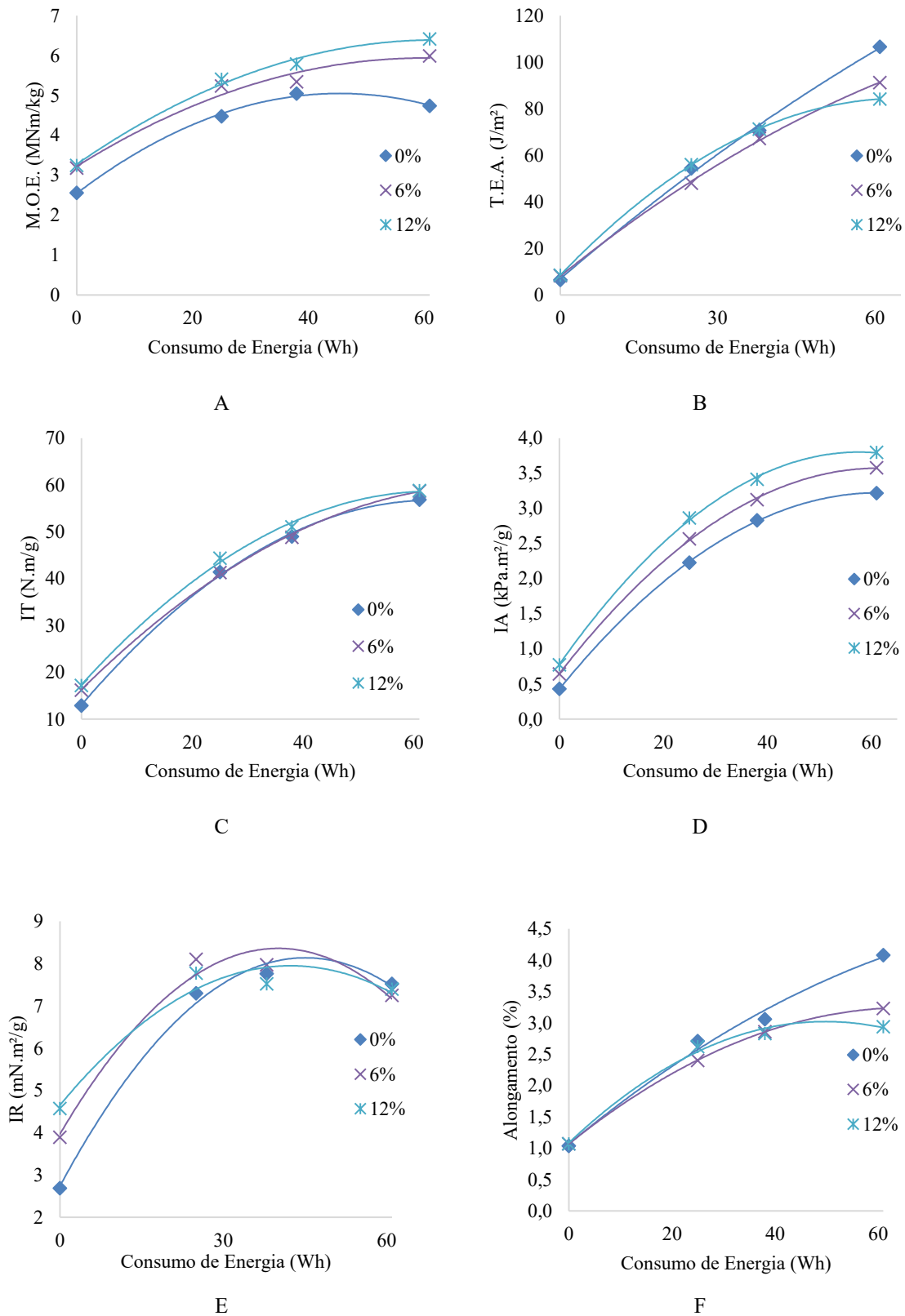
\* Média por grau de refino seguidas pela mesma letra na vertical não diferem entre si pelo teste de Tukey à 5 % de probabilidade. ° SR = Grau schopper riegler; G = Gramatura; P.E.A. = Peso específico aparente; V.E.A. = Volume específico aparente e R.P.A = Resistência a passagem de ar.

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

O valor médio do peso específico aparente do papel apresentou crescimento de 18 % ao adicionar 12 % de CNF grupo em que a polpa não foi refinada. Ainda referindo-se a esse mesmo grupo e teor de celulose nanofibrilada adicionada, o volume específico aparente apresentou uma queda de (15 %). Sehaqui et al. (2011) também observou que ao adicionar CNF a densidade variou de 937-970 kg/m<sup>3</sup> em relação ao papel com 0 % de CNF de 830 kg/m<sup>3</sup> o que é consistente com os dados reportados nesse estudo. Isso ocorre uma vez que a CNF induz a formação de redes compactas juntamente com as fibras. Dessa forma é possível confirmar que durante a formação do papel ocorrem modificações da estrutura de enfiamento das fibras devido a maior frequência e número de ligações intermoleculares entre os sítios ativos presentes na CNF.

Conhecidas por apresentar elevada rigidez e consequentemente elevado módulo de elasticidade, as nanoceluloses atuam assim no papel também como agente de reforço. A tabela 3 demonstra a diferença estatística encontrada entre os tratamentos realizados com a adição de CNF para as propriedades mecânicas avaliadas nessa estudo.

Figura 4 – Valores médios: A) Módulo de elasticidade (M.O.E.), B) Energia de deformação (T.E.A.), C) Índice de tração (IT), D) Índice de arrebentamento (IA), E) Índice de rasgo (IR) e F) Alongamento devido à adição de CNF.



Fonte: Autoria própria (2015).

Zimmermann et al. (2010) afirmam que todos os materiais fibrilados de laboratório mostraram módulo de elasticidade (MOE) e tração em um nível elevado se comparados com os produtos comerciais fibrosos. Logo ao incorporar nanomateriais com essas características na produção de papel a alteração nos valores médios das propriedades avaliadas podem ser explicados.

Os valores médios das propriedades do papel de MOE (Figura 4A) e o índice de tração (IT) (Figura 4C) para os níveis de adição com ausência de refino apresentaram ganhos de 27 e 33 % devido a 12 % de celulose nanofibrilada quando comparado a 0 % de adição. Potulski et al. (2014) adicionando celulose microfibrilada também obteve ganhos na propriedade de resistência a tração que são devido à alta capacidade de formação de ligações dessas nanofibras que produzem um papel mais resistente e homogêneo. Os ganhos devido ao crescimento dos valores médios de ambas propriedades ocorrem também nos outros grupos de refino estudados com diferenças estatísticas entre os níveis de adição.

O MOE é uma propriedade que está relacionada diretamente com a rigidez apresentada pelo material. Logo verifica-se que a medida em que houve adição de celulose nanofibrilada seu valor foi aumentado, dessa forma obtendo um papel final mais rígido. Além disso diretamente proporcional a esse crescimento os valores médios para o IT são aumentados. Assim com a garantia de maiores valores de MOE e IT um papel mais rígido e resistente foi produzido.

Os valores médios para a propriedade de energia de deformação (Figura 4B) para o grupo em que não houve refino obtiveram um crescimento máximo de 32 %. No entanto esses valores foram menores e até mesmo ocorrendo um decréscimo percentual para os grupos em que o refino foi realizado a 2000, 3000 e 5000 rpm. Diferenças estatísticas para os valores médios dessa propriedade também foram encontrados devido a adição de CNF.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas do papel produzido com a adição de CNF a 0, 6 e 12 %.

<b>Propriedades Mecânicas do Papel produzido com Adição de CNF</b>								
Rotação do Refinador (rpm)	Adições de CNF (%)	Gasto Energético (Wh)	T.E.A. (J/m <sup>2</sup> )	M.O.E. (MNm/kg)	IT (N.m/g)	Alongamento (%)	IA (kPa.m <sup>2</sup> /g)	IR (mN.m <sup>2</sup> /g)
0	0	0	6,46b	2,56b	12,88c	1,04a	0,43c	2,69b
0	6	0	8,27ab	3,18a	16,18b	1,07a	0,64b	3,89a
0	12	0	9,00a	3,25a	17,17a	1,07a	0,77a	4,57a
2000	0	25	54,00a	4,48b	41,42a	2,71a	2,23c	7,30a
2000	6	25	48,00a	5,24a	41,30a	2,40b	2,57b	8,11a
2000	12	25	56,00a	5,41a	44,40a	2,62ab	2,86a	7,78a

3000	0	38	71,00a	5,05b	48,99a	3,06a	2,83c	7,76a
3000	6	37	67,00a	5,34b	48,87a	2,86a	3,12b	7,97a
3000	12	38	71,00a	5,79a	51,09a	2,83a	3,42a	7,52a
5000	0	61	107,00a	4,74b	56,86a	4,08a	3,22b	7,52a
5000	6	61	91,00a	5,99a	58,73a	3,23b	3,58ab	7,25a
5000	12	61	84,00b	6,42a	58,82a	2,94c	3,80a	7,40a

\* Média por grau de refino seguidas pela mesma letra na vertical não diferem entre si pelo teste de Tukey à 5 % de probabilidade. T.E.A. = Energia de deformação; M.O.E. = Módulo de elasticidade; IT = Índice de tração; IA = Índice de arrebentamento e IR = Índice de rasgo.

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

O índice de arrebentamento (IA) (Figura 4D) apresentou diferença estatística em todos os níveis de refino e em sua ausência. O índice de arrebentamento nas adições de 12 % de CNF em que não houve refino obteve um ganho de 80 %, enquanto para o mesmo percentual de adição nas diferentes rotações de refino de 2000, 3000 e 5000 rpm, foi constatado ganhos de 28 %, 21 % e 18 % respectivamente. Esse comportamento não ocorreu ao acaso e está diretamente relacionado a influência da resistência a passagem de ar oferecida pelo papel que após a adição de celulose nanofibrilada apresentou um ganho exponencial (Figura 3B). Mas também a provável justificativa para que a tendência observada para a resistência ao arrebentamento tenha sido semelhante à observada para a resistência a tração é que as duas propriedades sejam afetadas pelos mesmos fatores, principalmente, a capacidade de ligação entre as fibras, o principal entre eles (POLTUSKI, et al. 2014).

#### 4 DISCUSSÃO

A estrutura da celulose nanofibrilada pode ser comparada a estrutura de pequenos tubos cilíndricos como pode ser observado nas imagens abaixo de microscopia. Esse tipo de nanocelulose apresenta um comprimento alongado e um diâmetro na escala de nanômetros. De acordo com Zimmermann et al (2010) há inúmeros grupamentos hidroxílicos expostos ao longo de toda a cadeia da celulose nanofibrilada, dessa forma inúmeras ligações de hidrogênio e aproximações físicas podem ser realizadas de forma a conferir o aspecto de teia observado nas imagens. A análise de mensuração das dimensões da celulose nanofibrilada estudada apresentada nestas micrografias revelou que a CNF possui diâmetro médio normalmente distribuído de 4,7 nm e comprimento de vários micrômetros. Kumar et al. (2014), ao isolar nanofibrilas de celulose de bagaço de cana, madeira de folhosas e coníferas encontrou diâmetros de 12-75 nm, 16-80 nm e 21-97 nm respectivamente. Essa grande diferença é devida principalmente aos processos de

isolamento utilizados e a natureza das fibras vegetais empregadas. Segundo Pääkkö et al (2007) o comprimento das cadeias de celulose nanofibrilada é de vários micrômetros maiores quando comparado aos nanocristais de celulose, potencializando grandes zonas de redes de fibrilação que garantem inúmeras ligações de hidrogênio à essas nanofibras como mencionado anteriormente. Assim de acordo com Dufresne et al (1997) a adição desses nanomateriais permite a formação de nano redes como fator de grande importância para a alta eficiência de reforço.

Devido a isso o aumento encontrado para os índices de tração e arrebentamento pode ser explicado primeiramente devido a elevada área de superfície específica da CNF em contato com as fibras. Devido a essa superfície elevada ocorrem alta frequência de interações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares (KUMAR et al., 2014).

Ao contrário das outras propriedades o índice de rasgo (IR) não apresentou diferença estatística e tampouco crescimento significativo quando a polpa contendo CNF foi refinada (Figura 4E). Entretanto quando a polpa não foi refinada ao adicionar 6 e 12 % de CNF obteve-se um crescimento de 45 e 70 % em relação ao papel com ausência de refino e celulose nanofibrilada. O mesmo comportamento foi observado por Potulski et al. (2014) que com o aumento do grau de refino crescimento nos valores de algumas propriedades como IR não foram significativos devido à geração de finos em excesso pela combinação do refino mais a adição de CNF. Além disso de acordo com Kumar et al. (2014), o decréscimo do IR ocorre devido ao aumento das interações intermoleculares entre fibras.

As médias encontradas para a propriedade de alongamento (Figura 4F) apesar de não demonstrar um comportamento de queda inicialmente, decaíram no grupo em que a polpa foi refinada a 5000 rpm. A queda percentual chegou a 28 % no ponto em que 12 % de CNF foi adicionada. Isso pode ser explicado uma vez que o papel produzido com maior teor de celulose nanofibrilada agora apresenta maior rigidez, dessa forma a deformação sofrida pelo mesmo até sua ruptura será menor. Além disso Potulski et al. (2014) reporta que a queda nos valores de algumas propriedades se deve ao fato de que a combinação dos tratamentos de refino e incorporação e de adição de nanofibras gera uma grande quantidade de finos, não permitindo um aumento de maior significância na resistência. Portanto a combinação destes dois elementos na produção de papéis nanoestruturados deve ser estudada a fim de encontrar um equilíbrio entre a realização da etapa de refino e a adição de celulose nanofibrilada.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A adição de celulose nanofibrilada na produção do papel permite a oscilação de quase todas as propriedades físicas, mecânicas e ópticas do papel produzido. Nesse estudo a aplicação de cargas acima de 6 % de celulose nanofibrilada uma vez que dentre os níveis de adição estudados foi o que provocou efeitos mais significativos. A celulose nanofibrilada devido sua estrutura física e química promove a formação de nano redes entre as fibras que elevam o potencial de enfiamento entre os materiais constituintes no processo de formação do papel. O peso específico aparente, grau schopper riegler, módulo de elasticidade, índice de tração, índice de arrebentamento, índice de rasgo, resistência a passagem de ar e transparência foram propriedades com crescimento percentual diretamente relacionados a adição de celulose nanofibrilada. Enquanto isso o volume específico aparente, espessura, alongamento e opacidade foram propriedades que apresentam um crescimento percentual negativo com a adição de celulose nanofibrilada. Recomenda-se a adição de celulose nanofibrilada a fim de melhorar propriedades mecânicas requeridas para fabricação de papéis branqueados para impressão, embalagens e papéis com exigências diferenciadas.

## REFERÊNCIAS

DUFRESNE, A., CAVAILLE, J. Y.; HELBERT, W. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. **Polymer Composites**, v. 18, p. 198–210, 1996. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/227892126\\_Thermoplastic\\_Nanocomposites\\_Filled\\_with\\_Wheat\\_Straw\\_Cellulose\\_Whiskers\\_Part\\_I\\_Processing\\_and\\_Mechanical\\_Behavior](https://www.researchgate.net/publication/227892126_Thermoplastic_Nanocomposites_Filled_with_Wheat_Straw_Cellulose_Whiskers_Part_I_Processing_and_Mechanical_Behavior)>. Acessado em Ago, 2025.

FUJISAWA, S.; OKITA, Y.; FUKUZUMI, H.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups **Carbohydr Polym**, 84:579–583, 2011. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/251510305\\_Preparation\\_and\\_characterization\\_of\\_TEMPO-oxidized\\_cellulose\\_nanofibril\\_films\\_with\\_free\\_carboxyl\\_groups](https://www.researchgate.net/publication/251510305_Preparation_and_characterization_of_TEMPO-oxidized_cellulose_nanofibril_films_with_free_carboxyl_groups)>. Acessado em Ago, 2025.

GONZÁLEZ, I.; BOUFI, S.; PÈLACH, M. A.; ALCALÀ, M.; VILASECA, F.; MUTJÉ, P. Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps. **BioResources**, v. 7, n. 4, p. 5167-5180, 2012. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/259061539\\_Nanofibrillated\\_cellulose\\_as\\_paper\\_additive\\_in\\_Eucalyptus\\_pulps](https://www.researchgate.net/publication/259061539_Nanofibrillated_cellulose_as_paper_additive_in_Eucalyptus_pulps)>. Acessado em Ago, 2025.

JONOBI, M.; HARUN, J.; SHAKERI, A.; MISRA, M.; OKSMAND, K. Chemical composition, crystallinity, and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf bast

(*Hibiscus cannabinus*) pulp and nanofibers. **BioResources**, v. 4, n. 2, p. 626-639, 2009. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/26613787\\_Chemical\\_composition\\_crystallinity\\_and\\_thermal\\_degradation\\_of\\_bleached\\_and\\_unbleached\\_kenaf\\_bast\\_Hibiscus\\_cannabinus\\_pulp\\_and\\_nanofibers](https://www.researchgate.net/publication/26613787_Chemical_composition_crystallinity_and_thermal_degradation_of_bleached_and_unbleached_kenaf_bast_Hibiscus_cannabinus_pulp_and_nanofibers)>. Acessado em Ago, 2025.

KUMAR, A.; SINGH, S. P.; SINGH, A. K. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from bleached pulp using a mechanical treatment method. **Tappi Journal**, v. 13, n. 5, p. 25-31, 2014. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/281452874\\_Preparation\\_and\\_characterization\\_of\\_cellulose\\_nanofibers\\_from\\_bleached\\_pulp\\_using\\_a\\_mechanical\\_treatment\\_method](https://www.researchgate.net/publication/281452874_Preparation_and_characterization_of_cellulose_nanofibers_from_bleached_pulp_using_a_mechanical_treatment_method)>. Acessado em Ago, 2025.

PÄÄKKÖ et al., Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, 2007. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/6354963\\_Enzymatic\\_Hydrolysis\\_Combined\\_with\\_Mechanical\\_Shearing\\_and\\_HighPressure\\_Homogenization\\_for\\_Nanoscale\\_Cellulose\\_Fibrils\\_and\\_Strong\\_Gels](https://www.researchgate.net/publication/6354963_Enzymatic_Hydrolysis_Combined_with_Mechanical_Shearing_and_HighPressure_Homogenization_for_Nanoscale_Cellulose_Fibrils_and_Strong_Gels)>. Acessado em Ago, 2025.

POTULSKI, D. C.; MUNIZ, G. I. B.; KLOCK, U.; ANDRADE, A. L. The influence of incorporation of microfibrillated cellulose on mechanical strength properties of paper. **Sci. For.**, v. 42, n. 103, p. 345-351, 2014. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/279026328\\_The\\_influence\\_of\\_incorporation\\_of\\_microfibrillated\\_cellulose\\_on\\_mechanical\\_strength\\_properties\\_of\\_paper](https://www.researchgate.net/publication/279026328_The_influence_of_incorporation_of_microfibrillated_cellulose_on_mechanical_strength_properties_of_paper)>. Acessado em Ago, 2025.

SEHAQUI, H.; ALLAIS, M.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. **Composites Science and Technology**, n° 71, p. 382-387, 2011. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/236617503\\_Wood\\_cellulose\\_biocomposites\\_with\\_fibrous\\_structures\\_at\\_micro-and\\_nanoscale](https://www.researchgate.net/publication/236617503_Wood_cellulose_biocomposites_with_fibrous_structures_at_micro-and_nanoscale)>. Acessado em Ago, 2025.

TAPPI standard (2002) T403 om-02, Bursting strength of pulp.

TAPPI standard (2004) T414 om-04, Internal tearing resistance of paper (Elmendorftype method).

TAPPI standard (2006) T205 sp-06, Forming handsheets for physical tests of pulp.

TAPPI standard (2006) T220 sp-06, Physical testing of pulp handsheets.

TAPPI standard (2006) T494 om-06, Tensile properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus).

TAPPI standard (2006) T551 om-06, Thickness of paper and paperboard (Soft platen method).

TAPPI standard (2008) T410 om-08, Grammage of paper and paperboard (Weight per unit area).

Technical association of the pulp and paper industry. **Tappi standard methods**. Atlanta: TAPPI, 2000.

TEIXEIRA, E. M.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C.; CORRÊA, A. C.; PALADIN, P. D. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, vol. 20, nº 4, p. 264-268, 2010. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/267201070\\_Nanofibras\\_de\\_algodao\\_obtidas\\_sob\\_diferentes\\_condicoes\\_de\\_hidrolise\\_acida](https://www.researchgate.net/publication/267201070_Nanofibras_de_algodao_obtidas_sob_diferentes_condicoes_de_hidrolise_acida)>. Acessado em Ago, 2025.

VIANA, L. C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da madeira de *Pinus sp.*** 2013. 124p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2025.

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, 2010. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/239214949\\_Properties\\_of\\_nanofibrillated\\_cellulose\\_from\\_different\\_raw\\_materials\\_and\\_its\\_reinforcement\\_potential](https://www.researchgate.net/publication/239214949_Properties_of_nanofibrillated_cellulose_from_different_raw_materials_and_its_reinforcement_potential)>. Acessado em Ago, 2025.

## 2.2 STRUCTURED CNF NANOCOMPOSITES USING CNC AS A MECHANICAL REINFORCING AGENT

---

Renato Augusto Pereira Damásio<sup>1</sup>, Cícero Pola<sup>2</sup>, Fernando Jose Borges Gomes<sup>3</sup>, Elenice Maia<sup>4</sup>, Jorge Luiz Colodette<sup>5</sup>.

### RESUMO

O desenvolvimento de nanocompósitos que formem filmes a partir de celulose nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC) é uma alternativa sustentável para aplicação em inúmeros materiais industrializados, devido às suas características mecânicas e ópticas diferenciadas. O objetivo deste estudo foi avaliar o potencial da CNF e da CNC na produção de nanocompósitos transparentes de elevada resistência mecânica. Os nanocompósitos CNF-CNC foram produzidos de acordo com a técnica de casting, utilizando CNF como a matriz polimérica de dispersão para diferentes dosagens de CNC como reforço mecânico. A base polimérica utilizada de CNF empregou 10 g/m<sup>2</sup> dessa nanocelulose em sua forma suspensa, enquanto CNC foi aplicada nas doses de 3; 6; e 12 %, após sua suspensão em água. A adição de nanocristais de celulose permitiu a diminuição da rugosidade da superfície dos nanocompósitos produzidos. A tensão máxima de ruptura aumentou 103 e 287 %, para as aplicações de CNC de 3 e 12 %, respectivamente, enquanto o módulo de elasticidade aumentou 591 % para a dose de 12 % de CNC. A resistência à tração aumentou 61% com a adição de 12 % de CNC. Da mesma forma, as propriedades físicas de peso e volume específico aparente apresentaram ganhos significativos. A incorporação de CNC permitiu redução da opacidade em até 53 %, com consequentes ganhos de transparência dos nanocompósitos. Os nanocompósitos contendo CNC apresentaram maior estabilidade térmica, com menor perda de massa, que a referência contendo apenas CNF. A incorporação de CNC à base polimérica de CNF na formação de nanocompósitos de elevada resistência mecânica e transparência é uma alternativa tecnológica viável.

**Palavras-chave:** Celulose Nanocristalina. Celulose Nanofibrilada. Nanocompósitos. Nanofilmes.

### ABSTRACT

The development of nanocomposites forming films from nanofibrillated cellulose (NFC) and nanocrystalline cellulose (CNC) present as a sustainable alternative for application in many industrial materials, due to their different mechanical and optical characteristics. Thus the aim of this study was to evaluate the potential of NFC and CNC in the production of transparent nanocomposites with high mechanical resistance. The NFC-CNC nanocomposites were produced according to casting technique, using as the polymeric matrix CNF dispersion for different dosages CNC as mechanical reinforcement. The base polymer NFC used 10 g/m<sup>2</sup> for this nanocelulose that in its suspended form as CNC was

---

<sup>1</sup> SUNY College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, USA.

<sup>2</sup> Iowa State University, Ames, USA.

<sup>3</sup> Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro, Brasil.

<sup>4</sup> PhD in Forest Scientiae, Suzano, Americana, São Paulo, Brasil.

<sup>5</sup> Emeritus at University of Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

applied in doses of 3%, 6% and 12% after suspension in water. The addition of cellulose nanocrystals allowed the reduction of the surface roughness of the resulting nanocomposites. The maximum load increased 103 and 287% for CNC applications 3 and 12% respectively. While the modulus increased 591% to 12% of the dose CNC. The tensile strength increased from 61% with the addition of 12% CNC. Likewise, the physical properties of apparent specific volume and weight showed significant gains. Due to CNC incorporation allowed reducing the opacity to 53% with consequent increased in transparency of nanocomposites. Nanocomposites containing CNC showed higher thermal stability with less weight loss compared to references containing only CNF. The CNC incorporated into the NFC polymeric matrix, results in the nanocomposite formation with high strength and transparency, is a viable alternative technology.

**Keywords:** Nanocrystals. Nanofibrillated Cellulose. Nanocomposites. Nanofilms.

## 1 INTRODUÇÃO

A utilização de biopolímeros tem sido uma alternativa importante em substituição a materiais de origem fóssil, como os plásticos, na produção de nanocompósitos (ESPITIA et al., 2013). Portanto, as fibras vegetais tornaram-se o alvo da indústria de biorrefinaria moderna, uma vez que em sua composição há uma série de componentes químicos estruturais de grande interesse para o emprego na formulação e constituição de diversos novos produtos.

Porém, grande parte dos biopolímeros utilizados na confecção de compósitos e nanocompósitos geralmente possui menor resistência mecânica que os polímeros de origem não naturais (TUNC & DUMAN, 2011). Os recentes avanços ocorridos com o emprego de ferramentas como a nanotecnologia permitem a utilização de biopolímeros, bem como sua produção e dispersão em diversas matrizes, com o objetivo de aumentar as propriedades de resistência mecânica do material. Recentemente muitos pesquisadores passaram a aplicar fibras celulósicas como uma fase do material de enchimento ou de reforço, no lugar de fibras sintéticas (JOSHI et al., 2004), devido às suas características de biodegradabilidade, menor peso, menor custo, maior rigidez e resistência (GEORGE et al., 2001; LI et al., 2007; DUFRESNE, 2010; KHALIL et al., 2014).

As nanoceluloses (CNC e CNF) são nanopartículas que podem ser utilizadas em uma série de aplicações tecnológicas, a fim de promover modificações na estrutura física do material que induzem a ganhos de resistência mecânica e transparência à matriz à qual são aplicadas. Os nanocompósitos são produtos geralmente multifásicos, em que pelo menos uma fase é composta por partículas que possuem uma dimensão nanométrica, na faixa de 1 a 100 nm (MANOCHA et al., 2006). As propriedades dos nanocompósitos dependem da natureza da matriz polimérica, da interação entre a matriz e as nanopartículas

e da estrutura de interface entre as nanopartículas e os grandes elementos (RAMAZANOV et al., 2010). Os compósitos contendo nanorreforços possuem maior área de superfície e menos defeitos (SEYDIBEYOGLU & OKSMAN, 2008)

A CNF e a CNC são nanoceluloses que possuem a capacidade de percolação e entrelaçamento, quando bem dispersas na matriz em que são aplicadas. O fenômeno físico de aproximação ocorre devido à formação de ligações de hidrogênio (NAKAGAITO et al., 2009). A formação dessas ligações garante maior interação entre a matriz e as nanoceluloses, aumentando, assim, a resistência mecânica do material. Além disso, de acordo com Yu et al. (2006), o caráter natural hidrofílico é uma grande vantagem para o desenvolvimento de compósitos com base nos materiais miscíveis em água, como os derivados da celulose.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial da CNF e da CNC na produção de nanocompósitos transparentes de elevada resistência mecânica. Para isso, foi realizada a completa caracterização dos nanocompósitos (CNF-CNC) produzidos, utilizando essas nanoceluloses. A crescente utilização de biopolímeros com características capazes de substituir os polímeros sintéticos motivou a produção dos nanocompósitos caracterizados neste estudo, que podem ser aplicados na composição de equipamentos eletrônicos e revestimentos especiais para alimentos e embalagens transparentes.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

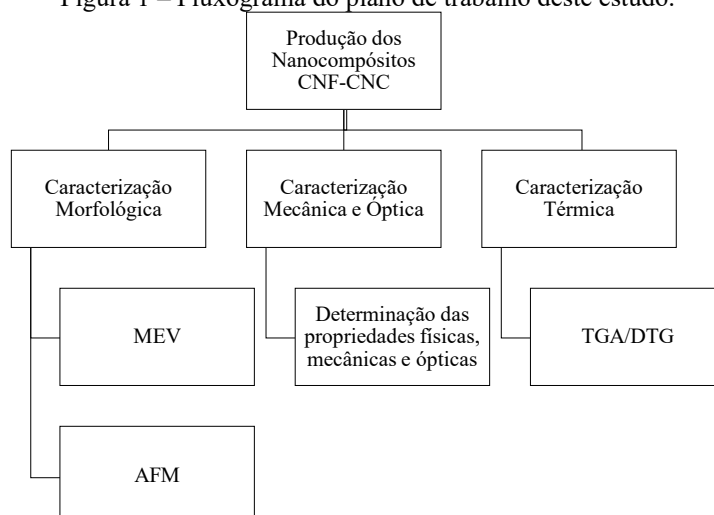
### **2.1 MATERIAL**

As nanoceluloses CNF e CNC foram utilizadas neste estudo a fim de produzir um nanocompósito diferenciado, nanoestruturado e transparente. Nanocristais de celulose de polpa celulósica original de um *mix* de espécies coníferas também foram utilizados neste estudo. Os CNC aqui utilizados foram fornecidos pelo *United States Department of Agriculture (USDA) - Forest Products Laboratory*. A celulose nanofibrilada original de polpa celulósica de fibra curta branqueada industrial foi originária de uma planta-piloto de uma empresa tradicional do setor de celulose e papel brasileiro.

### **2.2 PLANO DE TRABALHO**

A Figura 1 ilustra as etapas realizadas neste estudo, desde a produção de nanocompósitos até sua completa caracterização. Após produzidos os nanocompósitos CNF-CNC, eles foram caracterizados em relação a suas (1) características morfológicas, (2) suas características mecânicas e ópticas e (3) suas características térmicas.

Figura 1 – Fluxograma do plano de trabalho deste estudo.



### 2.3 PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS CNF-CNC

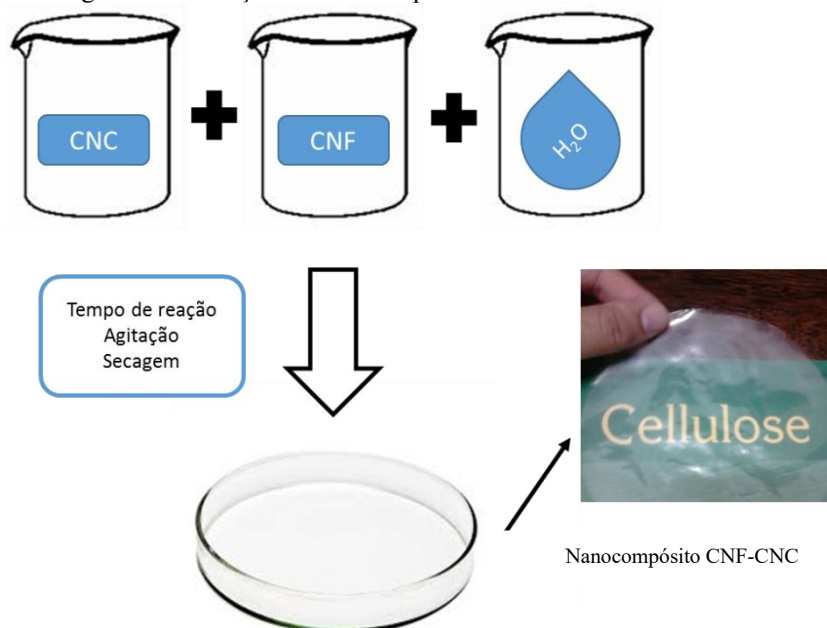
O esquema ilustrado na Figura 2 exemplifica como os nanocompósitos foram produzidos neste estudo, utilizando a técnica de *casting*, a fim de avaliar o potencial de reforço mecânico oferecido por diferentes dosagens de CNC aplicadas em sua composição. As dosagens variáveis de CNC (0, 3, 6 e 12% m/m) foram utilizadas juntamente com 10 g/m<sup>2</sup> de CNF, para a confecção do nanocompósito na placa de formação (Tabela 1).

Tabela 1 – Proporções de nanoceluloses utilizadas para a confecção dos nanocompósitos CNF-CNC

Tratamento	CNF	CNC
T0	10 g/m <sup>2</sup>	0%
T1	10 g/m <sup>2</sup>	3%
T2	10 g/m <sup>2</sup>	6%
T3	10 g/m <sup>2</sup>	12%

A CNC *freeze-dried* e a CNF em suspensão foram submetidas à agitação mecânica por um tempo de reação de 10 minutos, em um béquer. Para melhorar e garantir que os nanocristais utilizados estivessem inteiramente dispersos no meio, foram adicionados 100 mL de água destilada a cada béquer contendo a proporção em massa de CNC utilizada em cada tratamento, em relação à gramatura de CNF escolhida (Tabela 1). Após o preparo inicial da quantidade da massa requerida de ambas as nanoceluloses e seu tempo de reação completado, a mistura foi vertida em placas de Petri, para iniciar a secagem. As condições de secagem seguiram a temperatura de  $30 \pm 1$  °C durante 72 horas, utilizando a técnica de *casting* para formação dos nanocompósitos.

Figura 2 – Produção de nanocompósitos estruturados de CNF-CNC.



#### 2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As amostras secas foram montadas diretamente em *stubs* e metalizadas em equipamento de metalização modelo FDU-010, Balzers, Alemanha, acoplado a um conjunto de pulverização catódico modelo SCA-010. O material foi observado em um microscópio eletrônico modelo LEO 1430 VP (Zeiss, Alemanha), do NMM-UFV.

#### 2.5 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

As medições em microscópio de força atômica dos nanocompósitos de CNF-CNC estudados foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa-MG, Brasil. A topografia dos nanocompósitos foi estudada usando microscopia de força atômica (AFM, NT-MDT, Rússia). Além disso, a rugosidade dos filmes produzidos foi calculada utilizando o *software* NOVA 1.0.26.1443. Imagens de AFM foram adquiridas em um modo contato intermitente em áreas aleatórias de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . As amostras foram analisadas à temperatura ambiente ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

#### 2.6 PROPRIEDADES FÍSICAS, MECÂNICAS E ÓPTICAS

Após a confecção e a climatização dos nanocompósitos CNF-CNC, as propriedades ópticas, físicas e mecânicas foram determinadas de acordo com os procedimentos analíticos descritos na Tabela 2.

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos desenvolvidos foram determinadas pelo método ASTM D882-09 padrão (ASTM, 2009), que foi adaptado usando um modelo de máquina universal de ensaios Instron 3367 (*Instron Corporation*, de Norwood, MA, EUA), equipado com uma célula de carga de 1 kN. As amostras de nanocompósitos CNF-CNC foram cortadas em tiras retangulares (100 × 15 mm). A separação inicial entre garras foi de 100 mm, e a velocidade de cruzeta foi fixada em 25 mm/min. Esse teste foi repetido várias vezes para cada tratamento, para confirmar sua reprodutibilidade.

Tabela 2 – Procedimentos analíticos para caracterização dos nanocompósitos produzidos

Parâmetros	Procedimentos
Espessura	T551 om-06
Gramatura	T410 om-08
Peso específico aparente	T220 sp-01
Volume específico aparente	T220 sp-06
Índice de tração, módulo de elasticidade específico, carga máxima e alongamento - Adaptação	ASTM D882-09
Opacidade e Transparência	T1214 sp-07

## 2.7 ANÁLISES TÉRMICAS

A análise foi efetuada em um analisador termogravimétrico (TGA-1000, instrumentos Navas, Conway, SC, EUA). As amostras de nanocompósitos CNF-CNC (1 g, aproximadamente) foram aquecidas de 25 a 700 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio. As perdas de peso das amostras foram mensuradas em função da temperatura. A partir da derivada primeira da perda de massa foi gerada a segunda curva (DTG), que permite a determinação das temperaturas de *onset*, máxima e *endset*, para caracterização dos eventos de degradação térmica.

## 2.8 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As análises estatísticas dos resultados dos testes físicos, mecânicos e ópticos dos nanocompósitos produzidos utilizando diferentes níveis de adição de CNC foram realizadas utilizando o *software* RStudio versão 3.1.2. Os gráficos foram plotados utilizando o *software* SigmaPlot 11.0.

Para avaliação do efeito da adição dos nanocristais de celulose, os resultados obtidos para cada propriedade do nanocompósito foram avaliados de acordo com o esquema de delineamento inteiramente casualizado (DIC). Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e quando constatada a existência de diferença significativa entre

os tratamentos, as médias foram comparadas de acordo com o teste de *Skot Knot*, adotando o nível de significância de 5 %.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DOS NANOCOMPÓSITOS CNF-CNC

A Figura 3 ilustra as imagens de MEV e AFM da topografia da superfície dos nanocompósitos de CNF e CNC produzidos. As imagens de MEV mostram que à medida que CNC é adicionado na composição dos nanocompósitos a superfície e a rugosidade em relação a T0 diminuem. Este fato indica que há modificação na organização e estruturação desses nanomateriais devido ao potencial de auto-organização que os nanocristais de celulose apresentam durante a formação dos nanofilmes.

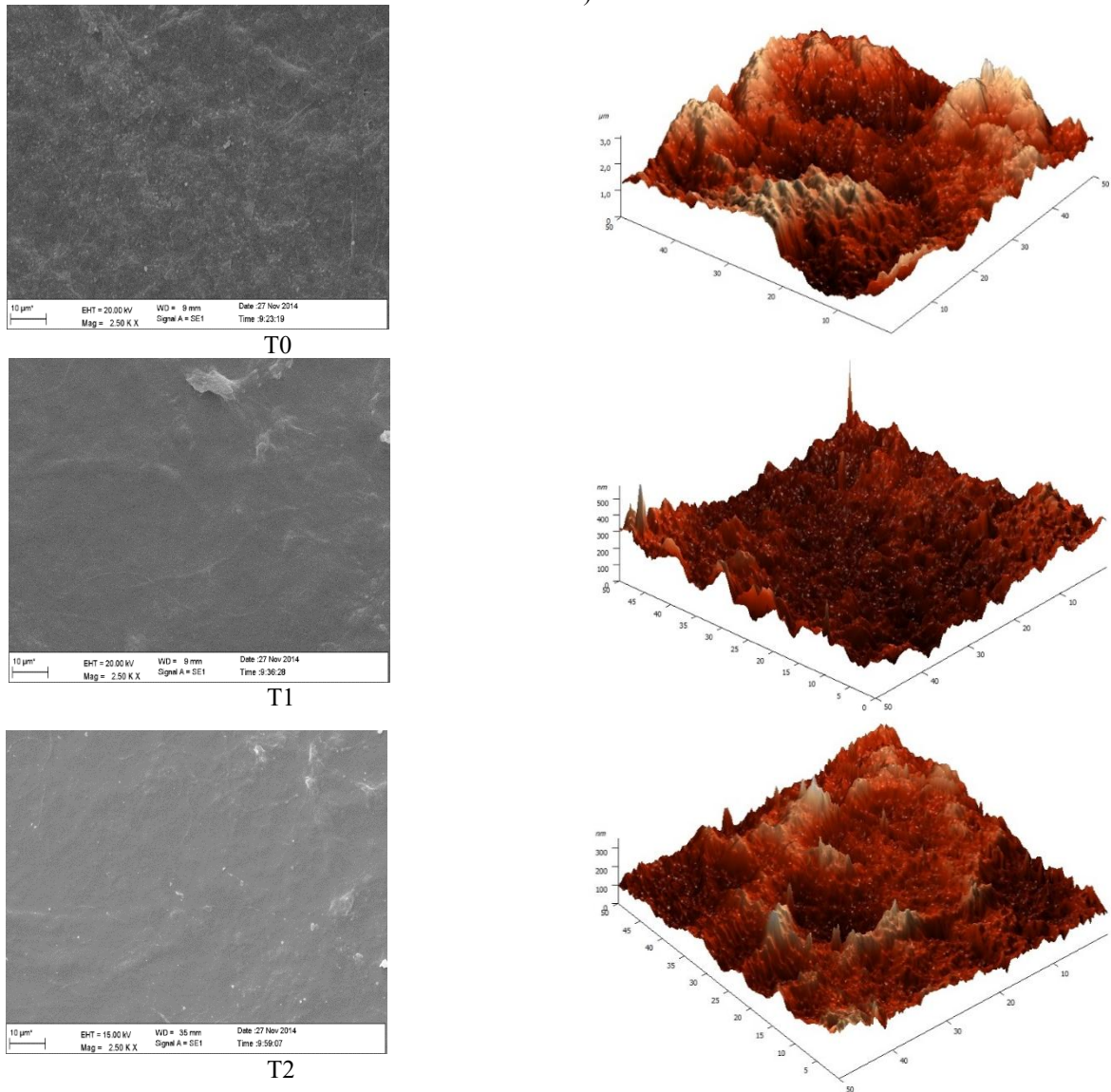
De acordo com Habibi et al. (2010), os nanocristais de celulose, quando em suspensão e submetidos à remoção contínua da fase aquosa, evaporação, tendem a adotar configurações que minimizem as interações eletrostáticas existentes. Os padrões de auto-organização desse nanomaterial iniciam-se quando eles estão em suspensão e crescem com a elevação da concentração. Logo, ao iniciar o contato com a CNF presente em suspensão no meio reacional, constata-se a influência desses padrões de organização na formação dos nanofilmes. A “impressão digital” exibida por esses padrões se mantém durante a formação dos filmes e permite estudos de seu comportamento diferencial, que apresenta valiosas aplicações. Dentre as aplicações de importância têm-se a confecção de componentes de revestimento para materiais decorativos e documentos de segurança (porque as propriedades ópticas não podem ser reproduzidas por impressão ou fotocópia).

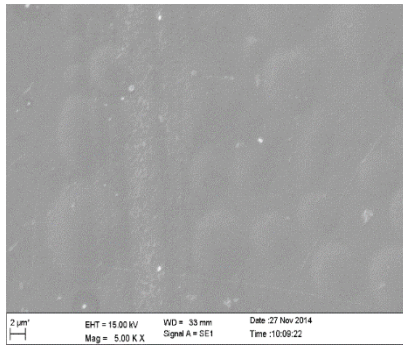
Ao adicionar os CNC na produção de nanocompósitos para produção de nanofilmes com características diferenciadas, observou-se maior rugosidade para T0 (320,74 nm); T1 e T2 apresentaram queda desse parâmetro com o aumento de 3 e 6 % de adição de CNC, o que resultou em 42,15 e 33,36 nm de rugosidade. Ao adicionar 12 % de CNC a rugosidade aumentou, em relação a T1 e T2, para 130,40 nm. Constatou-se que a topografia da superfície dos nanofilmes é modificada com as diferentes concentrações de CNC, o que pode ser comprovado pela mudança nos valores da rugosidade superficial. Em T3 a adição de 12 % de nanocristais pode ter causado a geração em excesso de materiais de dimensões pequenas, o que causou uma ligeira elevação no valor médio da rugosidade encontrada para as superfícies.

O excesso de nanopartículas na produção dos nanocompósitos pode causar a formação de alguns pontos de tensões e aglomerados (ESPITIA et al., 2013), como ocorreu

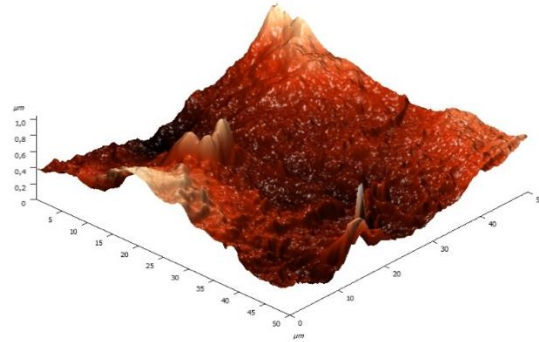
nos nanofilmes produzidos neste estudo, com maior teor de CNC. Pontos de tensão são regiões que facilmente são rompidas, ocorrendo, conseqüentemente, decréscimo das propriedades mecânicas do nanofilme; esse comportamento pode ser observado na determinação das propriedades mecânicas a seguir.

Figura 3 – Micrografias eletrônicas de varredura à esquerda e micrografias de força atômica à direita da superfície dos nanocompósitos CNF-CNC, em que T0 (0% CNC), T1 (3% CNC), T2 (6% CNC) e T3 (12% CNC).





T3



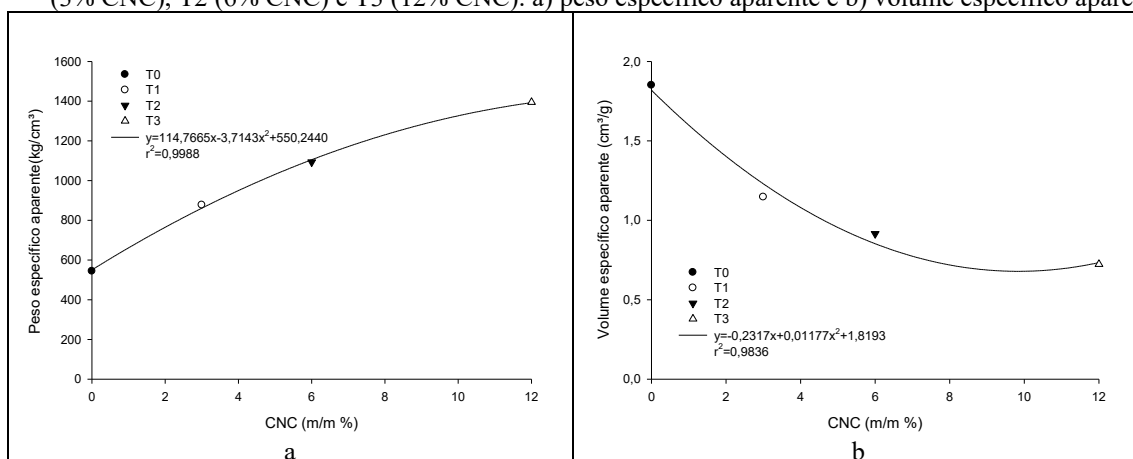
### 3.2 RESISTÊNCIA FÍSICO-MECÂNICA DOS NANOCOMPÓSITOS

Os gráficos a seguir descrevem o efeito da adição de CNC nas proporções estudadas (0, 3, 6 e 12%), em relação às propriedades físicas e mecânicas dos nanocompósitos CNF-CNC produzidos em uma matriz de CNF. Essas propriedades são parâmetros de controle e avaliação da qualidade de nanomateriais para diferentes aplicações finais desse material nanocompósito.

De acordo com Chun et al. (2011), a adição de um novo componente com grande área superficial devido ao seu tamanho permite que durante a reação de incorporação da CNC ocorra grande número de ligações na interface da matriz de percolação CNF-CNC, que distribuem melhor o estresse formado pela rede de CNF-CNC. Essas ligações do tipo interações intermoleculares formadas influenciam muito as propriedades de resistência física e mecânica.

A Figura 4a e 4b demonstram que à medida que ocorre aumento no percentual de CNC na composição dos nanocompósitos o peso específico aparente (PEA) sofre crescimento em seus valores médios, enquanto o volume específico aparente (VEA) sofre decréscimo. Ao adicionar CNC na matriz de CNF para formação dos nanocompósitos, o número de interações intermoleculares e o fenômeno de percolação dos nanocristais no meio reacional contendo água e a matriz polimérica (CNF) resultam em uma estrutura compacta do nanocompósito produzido. Portanto, em relação a T0 para peso específico aparente ocorre aumento de 61; 101; e 156 % para T1, T2 e T3, o que é inversamente proporcional à queda apresentada pelo volume específico aparente, que em relação a T0 resulta em 38; 51; e 61 %, para T1, T2 e T3, respectivamente.

Figura 4 – Comportamento de propriedades físicas e ópticas para os tratamentos estudados, T0 (0% CNC), T1 (3% CNC), T2 (6% CNC) e T3 (12% CNC). a) peso específico aparente e b) volume específico aparente.



A Tabela 3 mostra os valores encontrados para essas propriedades e que todos eles são estatisticamente diferentes, o que significa que os tratamentos realizados possuem efeito diferenciado. Logo, a dosagem de CNC utilizada em nanocompósitos CNF-CNC provocará respostas diferenciadas de acordo com as propriedades avaliadas. De modo geral, ocorrerão ganhos nas propriedades de resistência e a maior transparência estará atrelada ao material final.

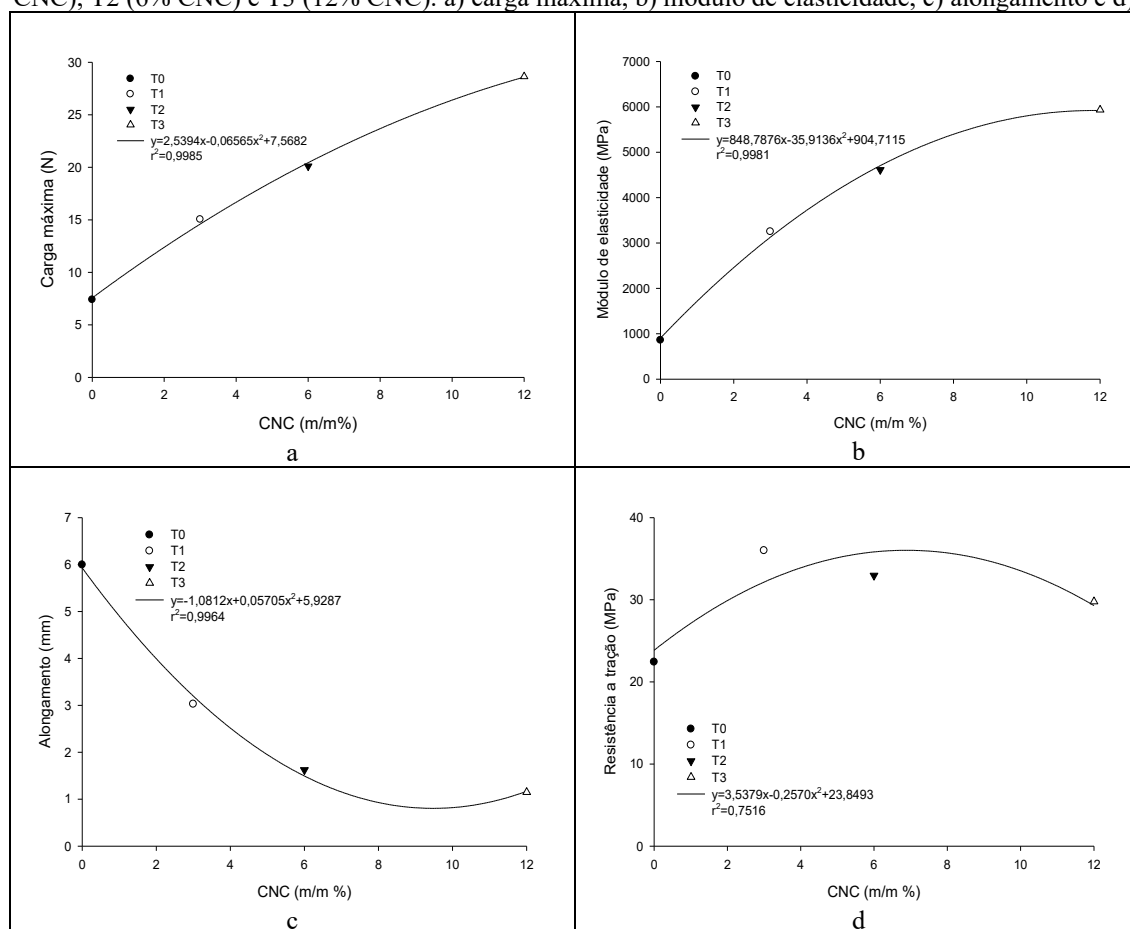
Tabela 3 – Valores médios das propriedades físicas e ópticas do nanocompósito produzido

Tratamento	Propriedades Físicas e Ópticas			
	PEA (kg/cm³)	VEA (cm³/g)	Opacidade (%)	Transparência (%)
T0	544,13 <sup>d</sup>	1,85 <sup>a</sup>	10,35 <sup>a</sup>	90,67 <sup>c</sup>
T1	877,42 <sup>c</sup>	1,15 <sup>b</sup>	6,20 <sup>b</sup>	94,54 <sup>b</sup>
T2	1092,90 <sup>b</sup>	0,92 <sup>c</sup>	5,14 <sup>c</sup>	95,54 <sup>a</sup>
T3	1394,62 <sup>a</sup>	0,72 <sup>d</sup>	4,88 <sup>c</sup>	95,82 <sup>a</sup>

\* Letras diferentes indicam que o teste de Scott-Knott, a 5% de significância, apresentou diferença significativa entre as médias. PEA (peso específico aparente) e VEA (volume específico aparente).

Na Figura 5 está o comportamento das principais propriedades de resistência mecânica dos nanocompósitos produzidos, representados por T0, T1, T2 e T3. Dentre as principais propriedades aqui estudadas, estão a carga máxima para ruptura (5a), o módulo de elasticidade (5b), o alongamento até a ruptura (5c) e a tração (5d).

Figura 5 - Comportamento das propriedades mecânicas para os tratamentos estudados, T0 (0% CNC), T1 (3% CNC), T2 (6% CNC) e T3 (12% CNC). a) carga máxima, b) módulo de elasticidade, c) alongamento e d) tração.



As médias da carga máxima suportada pelos nanocompósitos CNF-CNC diferiram significativamente entre si ( $p < 0,05$ ), pelo teste de Scott-Knott. O tratamento T3 apresentou a maior resistência à carga máxima, observado na Tabela 4.

A adição de diferentes quantidades de CNC promoveu influência significativa ( $p < 0,05$ ) na carga máxima suportada pelos nanocompósitos CNF-CNC. Em relação a T0, foram obtidos incrementos de 103 a 287 % para os nanocompósitos produzidos. Algumas propriedades mecânicas, em especial a carga máxima de ruptura, estão diretamente relacionadas com as ligações de hidrogênio formadas entre as estruturas, e não necessariamente com a resistência das nanoceluloses em si (ABE & YANO, 2009). Diretamente proporcional a esse crescimento, o módulo de elasticidade também apresentou crescimentos estatisticamente significativos em seu valor. O módulo de elasticidade chegou a ganhos de mais de 500 % em T3 (12 % de CNC), quando comparado a T0. Iwamoto et al. (2007) reportam que o módulo de elasticidade é a propriedade relacionada à rigidez dos materiais e que a elasticidade da celulose depende principalmente de sua cristalinidade. A elevação dos valores de ambas as propriedades torna-se coerente, uma

vez que na composição da matriz dos nanocompósitos o teor de nanocristais, material com elevada cristalinidade e rigidez, aumenta consideravelmente.

O vertiginoso crescimento dessas propriedades mecânicas permitiu, com a adição de CNC, a confecção de nanocompósitos de elevada rigidez. A rigidez é uma importante característica a ser considerada na confecção de embalagens, portanto ela deve ser modificada utilizando artifícios da nanotecnologia para sua alteração e adequação.

Em relação ao alongamento, ao comparar os nanocompósitos em T0 constata-se que houve decréscimo de 49, 73 e 81 % para T1, T2 e T3, respectivamente. Esse fato pode ser explicado por Iwamoto et al. (2007), que relataram menor resistência à tração para os filmes produzidos, especialmente para a propriedade de alongação na ruptura devido ao excesso de componentes com menor razão de aspecto, que geralmente são rígidos e de fácil desprendimento da matriz. Fica evidente que os tratamentos que possuem 12 % de CNC apresentaram decréscimo no valor da tração e do alongamento para ruptura.

A resistência à tração é uma das principais propriedades mecânicas para avaliação do potencial de aplicação e utilização de materiais. Os nanocompósitos produzidos apresentaram 20,67 Mpa para T0, enquanto para os demais tratamentos esse valor foi superior a 26,53 Mpa (T4). Os nanocompósitos produzidos com 3 e 6 % de CNC apresentaram os maiores valores para essa propriedade: T1 (39,65 Mpa) e T2 (39,66 Mpa). Dessa forma, a dispersão de nanocristais na matriz polimérica de CNF para formação dos nanocompósitos influenciará os valores das propriedades de resistência, sendo necessária a observação da dosagem em que serão utilizados.

Tabela 4 – Valores médios das propriedades mecânicas do nanocompósito produzido

Tratamento	Propriedades Mecânicas			
	Carga Máxima (N)	Módulo de Elasticidade (Mpa)	Alongamento (mm)	Resistência à Tração (MPa)
T0	7,40 <sup>d</sup>	858,70 <sup>d</sup>	5,99 <sup>a</sup>	20,67 <sup>b</sup>
T1	15,04 <sup>c</sup>	3250,55 <sup>c</sup>	3,03 <sup>b</sup>	39,65 <sup>a</sup>
T2	20,11 <sup>b</sup>	4612,52 <sup>b</sup>	1,62 <sup>c</sup>	39,66 <sup>a</sup>
T3	28,64 <sup>a</sup>	5933,94 <sup>a</sup>	1,15 <sup>c</sup>	26,53 <sup>b</sup>

\* Letras diferentes indicam que o teste de Scott-Knott, a 5% de significância, apresentou diferença significativa entre as médias. Média das propriedades calculadas com base em cinco repetições para cada tratamento.

### 3.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS

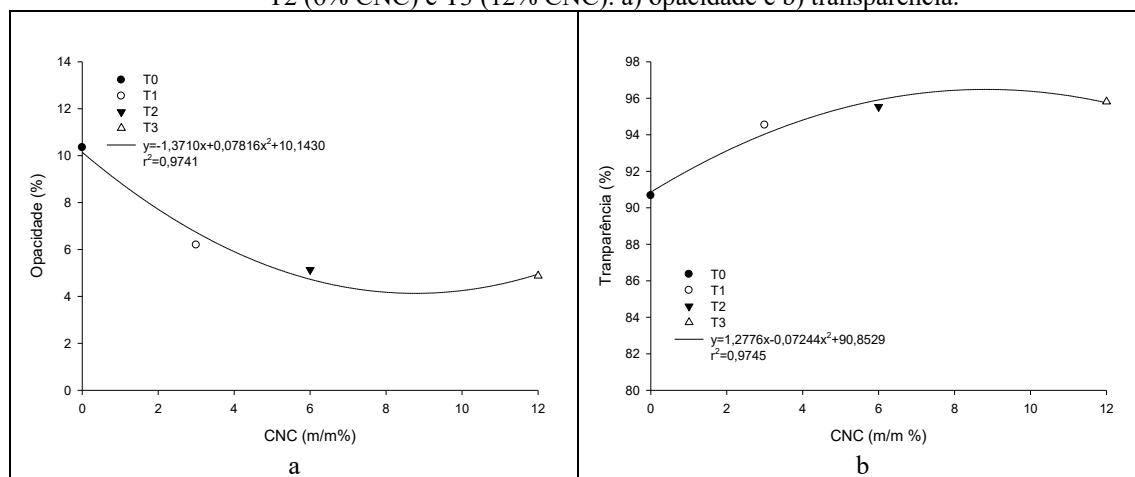
A Figura 6 ilustra o comportamento das propriedades ópticas avaliadas neste estudo, a opacidade (6a) e transparência (6b). A elevada transparência está relacionada não

somente com as dimensões nanométricas apresentadas pelas nanoceluloses (SIRÓ et al., 2011; HASSAN et al., 2012; BARDET et al., 2013), mas também com a maior uniformidade dessa propriedade morfológica (WANG & ZHANG, 2013).

À medida que o teor de CNC presente na formulação dos nanocompósitos aumenta, ocorre a diminuição nos valores médios da opacidade. Inversamente proporcional a esse decréscimo, há o ganho nos valores de transparência. A opacidade chega a quedas de 53 % para T3 e 50 e 40 % para T2 e T1, respectivamente. Por outro lado, com a diminuição desses valores ocorrem ganhos nos valores da propriedade de transparência de 6, 5 e 4 % em T3, T2 e T1, respectivamente, em relação a T0.

Algumas aplicações desses nanocompósitos na forma de filmes exigem uma certa opacidade, no entanto para a indústria de aparatos eletrônicos a alta transparência é vantajosa (SIRÓ & PLACKETT, 2010).

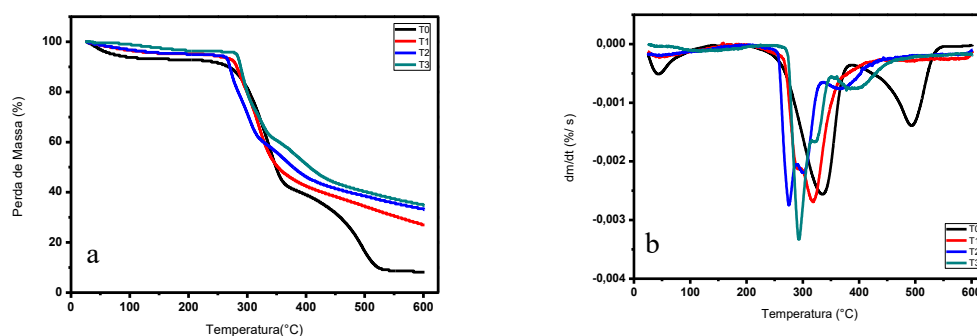
Figura 6 – Comportamento de propriedades ópticas para os tratamentos estudados, T0 (0% CNC), T1 (3% CNC), T2 (6% CNC) e T3 (12% CNC). a) opacidade e b) transparência.



### 3.4 TGA/DTG

A Figura 7 ilustra o comportamento térmico e as curvas de TGA (Figura 7a) e de DTG (Figura 7b). A partir das análises dos eventos térmicos que acontecem durante a degradação dos nanocompósitos, podemos dividi-los em três principais: liberação da água aderida às regiões amorfas e superficiais; degradação das regiões amorfas e liberação de voláteis; e degradação das regiões cristalinas e quebra dos monômeros que formam o polímero.

Figura 7 – Curvas do comportamento de degradação térmica TGA e DTG dos nanocompósitos CNF-CNC



O primeiro evento térmico, que ocorreu entre as temperaturas de 30 e 130 °C, pode ser caracterizado como a perda de umidade superficial ou de água não ligada quimicamente à nanoestrutura. Mandal e Chakrabarty (2014), ao avaliarem nanocompósitos baseados em poli (álcool vinílico) e nanocelulose de bagaço de cana, constataram que a perda de água ocorreu na faixa de 30 a 140 °C, o que está consistente com os dados obtidos neste trabalho. Esse evento térmico ocorre devido à retirada de água, que muitas vezes aderida somente à superfície necessita de energia para evaporação, caracterizando um processo endotérmico. Na Figura 7b verifica-se que os nanocompósitos formados somente por CNF são os que apresentam as características dessa primeira fase endotérmica. A hipótese de essa fase ser bastante evidente em T0 é devido às regiões amorfas presentes na nanoestrutura, que podem estar associadas à maior presença de umidade em relação a T1, T2 e T3. De acordo com Randriamantena et al. (2009), essa é a chamada zona de estabilidade térmica, uma vez que é limitada pela temperatura inicial de degradação térmica dos principais componentes da madeira. Vale ressaltar que esses componentes são termicamente estáveis nessa faixa de temperatura, desde que não sejam expostos ao calor por períodos prolongados (RAAD et al., 2006).

Tabela 5 – Temperatura e perda de massa dos principais eventos térmicos

Tratamento	Temperatura do Pico (°C)	Perda de Massa Total (%)
T0	330	91
T1	287	73
T2	273	67
T3	265	64

Os próximos dois eventos de degradação são responsáveis pela perda de massa significativa para os nanocompósitos. Teixeira et al. (2010) e Tonoli et al. (2012)

constatarem diminuição da temperatura de degradação devido à presença de grupamentos sulfatos na superfície dos nanocristais de celulose (Tabela 5), que neste estudo são formadores dos nanocompósitos. A substituição de grupos OH por grupos sulfatos diminui a energia de ativação de degradação das cadeias de celulose (WANG et al., 2007). A influência da sulfatação em nanocristais pode ser observada na Figura 7b, em que os picos de maior região de perda de massa para os nanocompósitos contendo 3, 6 e 12 % de CNC (T1, T2 e T3) estão situados abaixo de 330 °C, enquanto para o nanocompósito contendo somente CNF está em 330 °C. No entanto, ao adicionar nanocristais de celulose, apesar da temperatura de início da degradação térmica (*Tonset*) diminuir, devido à sulfatação superficial em CNC, a expansão térmica é menor e logo a perda de massa final é menor à medida que a concentração de CNC aumenta (Tabela 5). Enquanto em T0 91 % da massa dos nanocompósitos é degradada, apenas 64 % da massa é degradada em T3. Porém, com o aumento dos CNC tem-se maior formação de cinzas.

Dessa forma, a faixa de temperatura de 230 a 414 °C caracteriza o segundo evento térmico como aquele em que as regiões amorfas e os possíveis outros componentes como as hemiceluloses residuais na superfície são degradados. Normalmente as hemiceluloses apresentam sua degradação na faixa de 225 a 325 °C e a celulose no intervalo de 305 a 375 °C, como relatado por Prins et al. (2006). O último evento neste estudo foi caracterizado como a degradação das regiões cristalinas e a quebra dos monômeros, que para os nanocompósitos contendo nanocristais ocorreu de 325 a 443 °C, enquanto para aqueles contendo apenas CNF foi de 388 a 550°C. Deve ser ressaltado que nenhum evento foi observado acima da temperatura de 550 °C. Provavelmente o deslocamento do pico do terceiro evento de degradação dos nanocompósitos em T0 foi devido à presença de vários pontos de ligação entre as flexíveis nanofibrilas de celulose, que por causa de sua elevada relação de aspecto formaram diversos pontos de ligação e possivelmente aumentaram a temperatura de degradação.

Pelos resultados obtidos, conclui-se que os nanocompósitos desenvolvidos neste estudo possuem estabilidade térmica viável para diversas aplicações, como no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, nos quais as temperaturas em torno de 150 °C são rotineiras (NOGI et al., 2013)

#### **4 CONCLUSÃO**

A incorporação de CNC à CNF, na formação de nanocompósitos de elevada resistência mecânica e transparência, é uma alternativa tecnológica viável. A topografia da

superfície dos filmes formados pelos nanocompósitos CNF-CNC é diretamente influenciada pela dosagem de CNC na matriz, o que promove diferentes valores de rugosidade para os nanofilmes produzidos. Os nanocompósitos CNF-CNC podem ser empregados em embalagens na confecção de alimentos, aparatos eletrônicos, bem como revestimentos de embalagens ou camadas de papéis cartões. A dosagem de CNC na composição do nanocompósito deve ser definida em função da matriz polimérica utilizada, para sua dispersão e formação dos nanofilmes. Por fim, a incorporação de CNC à base polimérica de CNF na formação de nanocompósitos de elevada resistência mecânica e transparência é uma alternativa tecnológica viável.

## AGRADECIMENTOS

O autor correspondente agradece a empresa brasileira líder no setor de polpa de celulose de mercado pela doação do material a ao u.s. department of agriculture - forest products laboratory pela doação da celulose nanocristalina.

## REFERÊNCIAS

ASTM. (2009). ASTM D 882-09 Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. West Conshohocken, PA: ASTM International.

ABE, K.; YANO, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber. *Cellulose*, v. 16, n. 6, p. 1017-1023, 2009.

BARDET, R.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Different strategies for obtaining high opacity films of MFC with TiO<sub>2</sub> pigments. *Cellulose*, v. 20, n. 6, p. 3025-3037, 2013.

CHUN, S.; LEE, S.; DOH, G.; LEE, S.; KIM, J. H. Preparation of ultrastrength nanopapers using cellulose nanofibrils. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 17, n. 13, p. 521-526, 2011.

DUFRESNE, A. Processing of polymer nanocomposites reinforced with polysaccharide nanocrystals. *Macromolecules*, v. 15, p. 4111–4128, 2010.

ESPITIA, P. J. P., SOARES, N. F. F., TEÓFILO, R. F., COIMBRA, J. S. R., VITOR, D. M., BATISTA, R. A., FERREIRA, S. O., ANDRADE, N. J., MEDEIROS, E. A. A. Physical-mechanical and antimicrobial properties of nanocomposite films with pediocin and ZnO nanoparticles. *Carbohyd Polym*, 94:199-208, 2013.

GEORGE, J.; SREEKALA, M. S.; THOMAS, S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, n. 9, p. 1471–1485, 2001.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, vol. 110, n° 6, p. 3479-3500, 2010.

HASSAN, M. L.; MATHEW, A. P.; HASSAN, E. A.; EL-WAKIL, A. N.; OKSMAN, K. Nanofibers from bagasse and rice straw: process optimization and properties. **Wood Sci Technol**, v. 46, p. 193–205, 2012.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A**, v. 89, n. 2, p. 461-466, 2007.

JOSHI, S. V.; DRZAL, L. T.; MOHANTY, A. K.; ARORA, S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? **Composite Part A**, v. 35, p. 371–376, 2004.

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

LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. D. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber–reinforced composites: A review. **Journal of Polymer Environment**, v. 15, p. 25–33, 2007.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Studies on the mechanical, thermal, morphological and barrier properties of nanocomposites based on poly(vinyl alcohol) and nanocellulose from sugarcane bagasse. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 462–473, 2014.

MANOCHA, L. M.; VALAND, J.; PATEL, N.; WARRIER, A.; MANOCHA, S. Nanocomposites for structural applications. **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, v. 44, p. 135–142, 2006.

NAKAGAITO, A.N.; FUJIMURA, A.; SAKAI, T.; HAMA, Y.; YANO, H. 2009. Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process. **Compos Sci Technol** 69:1293–7, 2009.

NOGI, M. et al. High thermal stability of optical transparency in cellulose nanofiber paper. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 108, p. 102-106, 2013.

PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. Torrefaction of wood. Part 1. Weight loss kinetics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 77, p. 28–34, 2006.

RAMAZANOV, M. A.; ALI-ZADE, R. A.; AGAKISHIEVA, P. B. Structure and magnetic properties of nanocomposites on the basis PE+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> II PVDF+ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 5, n. 3, p. 727–733, 2010.

RAAD, T.J.; PINHEIRO, P.C.C.; YOSHIDA, M.I. Equação geral de mecanismos cinéticos da carbonização do *Eucalyptus* spp. **Cerne**, Lavras, v. 12, n. 2, p. 93-106, 2006.

RANDRIAMANANTENA, T.; RAZAFINDRAMISA, F.L.; RAMANANTSIZEHENA, G.; BERNES, A.; LACABANE, C. Thermal behaviour of three woods of Madagascar by thermogravimetric analysis in inert atmosphere. In: **Proceedings of the Fourth High-Energy Physics International Conference**, 2009, Antananarivo, Madagascar.

SEYDIBEYOGLU, M. O.; OKSMAN, K. Novel nanocomposites based on polyurethane and microfibrillated cellulose. **Composite Science and Technology**, v. 68, p. 908–914, 2008.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D.; HEDENQVIST, M.; ANKERFORS, M.; LINDSTROM, T. Highly Transparent Films from Carboxymethylated Microfibrillated Cellulose: The Effect of Multiple Homogenization Steps on Key Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, n. 5, p. 2652–2660, 2011.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new composite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459-464, 2010.

TAPPI standard (2006) T220 sp-06, Physical testing of pulp handsheets.

TAPPI standard (2006) T551 om-06, Thickness of paper and paperboard (Soft platen method).

TAPPI standard (2008) T410 om-08, Grammage of paper and paperboard (Weight per unit area).

TAPPI standard (2007) T1214 sp-07, Interrelation of reflectance, R<sub>0</sub>; Reflectivity, R<sub>∞</sub>; Opacity, C<sub>0.89</sub>; Scattering, s; and Absorption, k.

Technical association of the pulp and paper industry. **Tappi standard methods**. Atlanta: TAPPI, 2000.

TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; MANZOLI, A.; LEITE, F. L.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, v. 17, p. 595–606, 2010.

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

TUNC, S., & DUMAN, O. Preparation of active antimicrobial methyl cellulose/ carvacrol/montmorillonite nanocomposite films and investigation of carvacrol release. **LWT - Food Science and Technology**, 44(2), 465–472, 2011.

WANG, H.; LI, D.; ZHANG, R. Preparation of ultralong cellulose nanofibers and optically transparent nanopapers derived from waste corrugate paper pulp. *BioResources*, v. 8, n. 1, p. 1374-1384, 2013.

WANG, N.; DING, E.; CHENG, R. Thermal degradation behaviours of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. *Polymer*, v. 48, p. 3486–3493, 2007.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources. *Prog. Polymer Sci.*, 31(6), 576-602, 2006.

## 2.3 EFFECT OF CNC INTERACTION WITH UREA-FORMALDEHYDE ADHESIVE IN BONDED JOINTS OF *Eucalyptus sp.*

---

Renato Augusto Pereira Damásio<sup>1</sup>, Amélia Guimarães Carvalho<sup>2</sup>, Fernando Jose Borges Gomes<sup>3</sup>, Angélica de Cassia Oliveira Carneiro<sup>4</sup>, Juliana Ceccato Ferreira<sup>5</sup>, Jorge Luiz Colodette<sup>6</sup>.

### ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the potential use of cellulose nanocrystals (CNC) as a reinforcing agent in urea-formaldehyde adhesive for bonded joints from *Eucalyptus sp.* The CNC were added to the urea-formaldehyde adhesive followed that proportions T0 (0%), T1 (2%), T2 (4%), T3 (6%) and T4 (8%). For bonding was used 200 g.m<sup>-2</sup> amount of adhesive, 8 minutes for bond time, 10 kgf.cm<sup>-2</sup> of pressure and 150°C for adhesive curing temperature. CNC's used in this study were characterized using transmission electron microscopy techniques (TEM) and zeta potential was measured. The shear strength was determined according to ASTM D 2339-98 standard. The CNC has a cylindrical features with about 85 nm long and 10 nm wide with a zeta potential of -56.96 mV. The viscosity of the adhesives was significantly increased by the addition of cellulose nanocrystals. However the addition of CNCs did not change the pH, the gel time and the solid content of the adhesives, and were found average values of 7.3 ± 0.5; 165 seconds and 66% respectively. It was found that the addition of CNCs increases the shear strength of the adhesive, in dry and wet tests. Thus, the CNC's are characterized as effective reinforcing agents, due to creation of hydrogen bonds between the wood-adhesive and adhesive-CNC's interface. And its application as an additive is recommended in order to improve the shear strength the urea formaldehyde adhesive, as well as its resistance to moisture.

**Keywords:** Cellulose Nanocrystals. Adhesion. Shear Strength.

### 1 INTRODUÇÃO

O polímero de celulose que constitui os nanocristais é formado por unidades de glicose que contém três grupos hidroxílicos livres ligados aos carbonos 2, 3 e 6, os quais são responsáveis pelas interações intermoleculares. A partir dessas interações, sucessivas

---

<sup>1</sup> Mestre em Engenharia Florestal. UFV – Universidade Federal de Viçosa. Avenida Villa Lobos - Bairro Mangabeiras - 35700068 - Sete Lagoas, MG, Brasil. E-mail: rdamasio@klabin.com.br.

<sup>2</sup> Professora Adjunta do Departamento de Ciência e Tecnologia da Madeira. UFU – Universidade Federal de Uberlândia/ ICIAG – Instituto de Ciências Agrárias. Rua Acre, 1004 – Nossa Senhora das Graças, Uberlândia, MG, Brasil. E-mail: ameliagarvalho@gmail.com.

<sup>3</sup> Professor Adjunto do Departamento de Produtos Florestais. UFRRJ – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rodovia BR-465 - 23897000 - Seropédica, RJ, Brasil. E-mail: fjbgoes@yahoo.com.br.

<sup>4</sup> Professor (a) associado (a) do Departamento de Engenharia Florestal. Universidade Federal de Viçosa, Av. PH Rolfs – Campus Universitário - 36570000 - Viçosa, MG, Brasil. E-mail: cassiacarneiro1@gmail.com.

<sup>5</sup> Doutoranda em Engenharia Florestal. Universidade Federal de Viçosa, Av. PH Rolfs – Campus Universitário – 36570000 - Viçosa, MG, Brasil. E-mail: cf.juliana@yahoo.com.br.

<sup>6</sup> Professor (a) associado (a) do Departamento de Engenharia Florestal. Universidade Federal de Viçosa, Av. PH Rolfs – Campus Universitário - 36570000 - Viçosa, MG, Brasil. E-mail: colodett@ufv.br.

estruturas são formadas, dando origem à parede celular da fibra. Logo, as microfibrilas que compõem as fibras, resultantes do arranjo das moléculas de celulose, são constituídas de regiões cristalinas, altamente ordenadas e regiões amorfas desordenadas. As regiões cristalinas são resultadas da ação combinada da biopolimerização e cristalização da celulose comandada por processos enzimáticos. As regiões amorfas são resultadas da má formação da estrutura devido à alteração no processo de cristalização (HABIBI et al., 2007).

Os nanocristais de celulose são um tipo de nanocelulose que na última década se destacaram devido ao grande potencial de utilização, principalmente porque essas nanopartículas apresentam características consideradas únicas. Destacando-se o módulo de elasticidade dessa classe de nanocelulose, que possui sua estrutura fortemente cristalina, sendo comparado ao de materiais extremamente rígidos como, por exemplo, o aço. A utilização do potencial dessas nanopartículas pode proporcionar grandes ganhos, uma vez que além da rigidez, características como transparência e biodegradabilidade estão associadas à esse nanomaterial.

Considerando as características mecânicas dos nanocristais, uma aplicação a ser explorada como nova oportunidade de mercado é a sua utilização na formulação de adesivos para o setor de painéis de madeira reconstituída. Segundo Eichhorn et al. (2010) o adesivo ureia-formaldeído pertence a uma classe de adesivos para madeira de baixo preço, largamente utilizada, que são bem conhecidos pela sua fragilidade pronunciado e à sua tendência para desenvolver microfissuras que limita o seu desempenho mecânico. Além disso, o adesivo ureia-formaldeído é pouco resistentes à umidade devido à redução da relação molar ureia:formaldeído, deixando grupos livres da ureia que se ligam às moléculas de água (SELLERS, 1994).

Assim a possibilidade de utilizar CNC na formulação de adesivos pode ser uma forma de promover ganhos nas propriedades dos mesmos, pois a adesão entre componentes de madeira, bem como entre outros materiais, depende de uma série de parâmetros relacionados às características físico-químicas do adesivo e do material a ser colado, além dos parâmetros operacionais no processo de colagem, da forma geométrica e do tamanho das peças a serem coladas.

Os nanocristais de celulose possuem diversas vantagens quando comparados a outros nanomateriais como, por exemplo, facilidade no processo de formação e produção, o baixo custo da matéria-prima, as características diversificadas em função do substrato natural de origem e ainda as propriedades mecânicas comparadas com as de nanotubos de

carbono e nanofibras inorgânicas (SILVA e D'ALMEIDA, 2009). Assim, aliar o emprego de bionanocompósito a adesivos químicos é uma alternativa adequada que apresenta viabilidade quanto as propriedades resultantes.

Logo, o objetivo deste trabalho foi verificar o efeito da adição de CNC ao adesivo ureia-formaldeído como agente de reforço mecânico para aumentar a resistência mecânica de juntas de madeira colada. Ao adicionar CNC ao adesivo espera-se que ligações de hidrogênio entre os terminais – OH dos nanocristais promovam aumento na frequência e número de ligações de hidrogênio entre ureia-formaldeído-celulose nanocristalina (UF-CNC) e UF-CNC-madeira. Promovendo uma maior frequência de ligações de hidrogênio efetivas durante a polimerização do adesivo e permitindo ganhos em resistência.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 PREPARO DOS ADESIVOS UF-CNC**

Os CNC utilizados nesse estudo foram fornecidas pelo *United States Department of Agriculture (USDA) - Forest Products Laboratory*, provenientes de polpa celulósica originada de um mix de espécies de coníferas.

Adesivos de ureia-formaldeído foram utilizados como meio de dispersão dos nanocristais de celulose. Foi adicionado CNC ao adesivo nas proporções de 0% (T0), 2% (T1), 4% (T2), 6% (T3), 8% (T4) em relação a gramatura utilizada. A massa de CNC utilizada em cada tratamento foi calculada com base em seu teor absolutamente seco.

As CNC's foram adicionadas ao adesivo ureia-formaldeído sob constante agitação durante um período de 5 minutos, e o adesivo aplicado sobre a madeira logo após seu preparo.

### **2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADESIVOS UF-CNC**

O tempo de gelatinização foi determinado com amostras de 1 g de adesivo, que foram colocadas em tubos de ensaio de 15 cm de altura e 2 cm de diâmetro. Foi utilizado um bastão de vidro para agitação do adesivo, o conjunto tubo-bastão foi mergulhado em um banho de glicerina à temperatura de 150°C e o tempo cronometrado a partir da imersão do tubo de ensaio na glicerina e o cronômetro desligado no momento em que a amostra entrou em estado de gel.

A viscosidade foi determinada de acordo com a norma ASTM D1084-97 (ASTM, 1997), utilizando 100 ml de adesivo em 5 repetições.

O teor de sólidos foi determinado ao evaporar a água dos adesivos preparados, até massa constante, a uma temperatura de  $102 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . Determinou-se também, o pH e a densidade dos adesivos.

### 2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DOS CNC (MET)

A observação da estrutura das nanoceluloses foi realizada utilizando microscópio eletrônico de transmissão modelo Zeiss EM 109 a 80 kV.

Em *grids* de cobre de 300 mesh recobertas com Formvar (0,5 % em clorofórmio) foi depositado uma gota da suspensão de nanocristais preparada utilizando como meio de dispersão dos nanocristais a água. Sobre a *grid* contendo a suspensão de nanocristais de celulose foi gotejada solução de acetato de uranila 2% para permitir contrastação e a observação das nanoestruturas no microscópio eletrônico de transmissão.

### 2.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA DOS CNC (MFA)

A topografia dos nanocristais de celulose foi estudada usando microscopia de força atômica (AFM, NT-MDT, Rússia). Imagens de AFM foram adquiridas em um modo contato intermitente em áreas aleatórias de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ . As amostras foram analisadas à temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ).

### 2.5 POTENCIAL ZETA DO CNC

O potencial zeta das nanoceluloses estudadas foi determinado pela técnica Dinamic Light Scattering (DSL) e pela medida da mobilidade eletroforética, utilizando o equipamento Zetasizer, Nano Series da Malvern Instruments. Foram retiradas alíquotas de 3 ml de cada amostra dos CNC, em suspensão, as quais foram acondicionadas em cubeta de vidro a  $20^{\circ}\text{C}$ .

### 2.6 PRODUÇÃO DE JUNTAS COLADAS E DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO

Foram utilizadas lâminas de eucalipto nas dimensões de  $0,6 \times 10 \times 40$  cm (espessura x largura x comprimento), destinadas à preparação das juntas coladas de acordo com a norma ASTM D 2339-98 (ASTM, 1998).

As lâminas foram coladas aos pares utilizando o adesivo ureia-formaldeído e as combinações de UF-CNC. A gramatura do adesivo utilizada foi de  $200 \text{ g/m}^2$  aplicado em face dupla.

Para cada tratamento, a referida porcentagem de CNC foi adicionada ao adesivo ureia-formaldeído comercial e o conjunto foi misturado por 5 minutos em batedeira, para homogeneização, e espalhado sobre as superfícies com auxílio de pincéis. As juntas coladas foram pré-prensadas a frio por 10 minutos e, em seguida, realizou-se a prensagem a quente em prensa hidráulica à 150°C a pressão de 10 kgf/cm<sup>2</sup>, durante 8 minutos. Para cada um dos 5 tratamentos foram realizadas 3 repetições da produção de juntas coladas de madeira.

As juntas coladas foram acondicionadas em uma câmara de climatização a  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  de temperatura e  $65 \pm 3\%$  de umidade relativa. Após a climatização, os corpos de prova foram confeccionados para posterior determinação da resistência ao cisalhamento de acordo com o procedimento descrito na norma ASTM D 2339-98 (ASTM, 1998). A determinação do cisalhamento úmido, após 24 horas de imersão em água à  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  foi realizado de acordo com os procedimentos da norma NBR ISO 12466-1 (ABNT 2006).

## 2.7 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado, com cinco tratamentos (adesivos UF-CNC) e três repetições, totalizando 15 unidades amostrais, para a etapa de caracterização física e química dos adesivos. Para os ensaios de resistência ao cisalhamento das juntas coladas e porcentagem de falha na madeira foram utilizado os cinco tratamentos (adesivos UF-CNC) e quatro repetições, totalizando 20 unidades amostrais.

Os dados foram submetidos aos testes de Lilliefors, para testar a normalidade, e Cochran, para testar a homogeneidade das variâncias. Em seguida os resultados foram submetidos à análise de variância, para verificação das diferenças existentes entre os adesivos avaliados. Quando estabelecidas diferenças significativas entre eles, aplicou-se o teste Tukey em nível de 95% de significância. Para os resultados dos ensaios de resistência ao cisalhamento à seco e úmido realizou-se análise de regressão para estimativa de modelos que melhor representassem o comportamento da resistência em função da porcentagem de CNC misturado ao adesivo. A escolha se baseou no maior coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e teste F significativo.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 CARACTERIZAÇÕES DOS CNC

Nas figuras 1 e 2 são apresentados as formas e dimensões das partículas de nanocristais de celulose respectivamente.

Figura 1 A) Micrografia eletrônica de transmissão dos CNC, aumento de 30000x; B) Micrografia de força atômica varredura de 5x5  $\mu\text{m}^2$ .

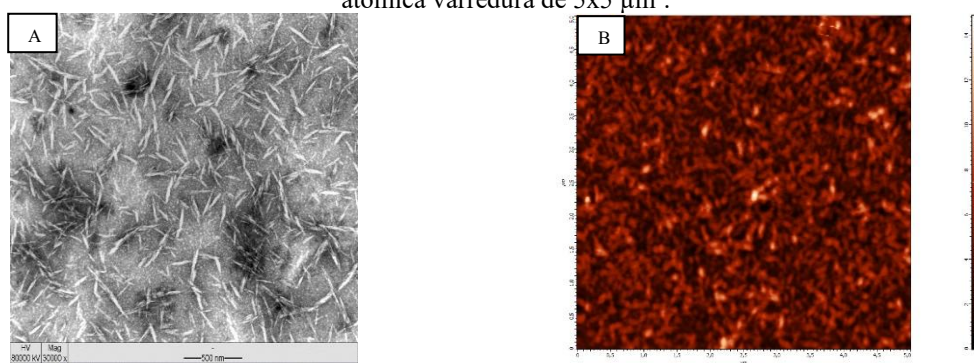
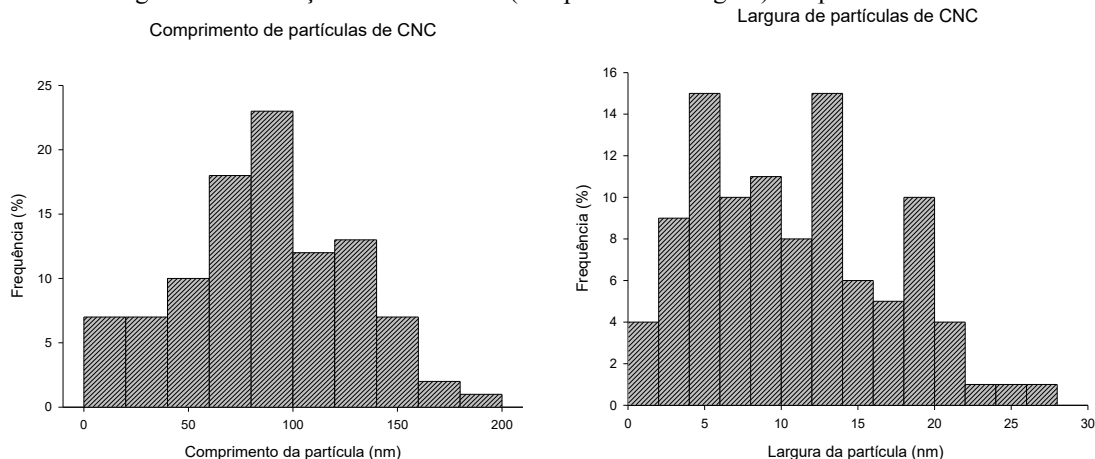


Figura 2 Distribuição das dimensões (comprimento e largura) das partículas de CNC.



A análise das micrografias mostrou que o CNC possui diâmetro médio de 10,32 nm e comprimento médio de 85,48 nm conforme a distribuição das dimensões (Figura 2). De acordo com Cao et al. (2012) o método mais utilizado para a obtenção de nanocristais de celulose é a hidrólise com ácido forte, por meio da qual são obtidos nanocristais com comprimento variando de 100-200 nm e 20-40 nm de largura. Tais medidas são equivalentes ao apresentado por Klemm et al. (2011), com diâmetros de 5-70 nm e comprimento entre 100-250 nm.

A diferença entre os valores obtidos e o intervalo descrito na literatura se deve aos processos de extração e obtenção, também devido ao ácido utilizado para a hidrólise e consequente obtenção dos nanocristais. De modo geral, a região amorfa da molécula de

celulose é mais suscetível ao ataque ácido que os domínios cristalinos, portanto mais suscetível a ação hidrolítica. Dessa forma os pequenos bastonetes cristalinos são isolados adquirindo forma cilíndrica devido sua estrutura morfológica original no polímero de celulose na parede da fibra.

A dimensão manométrica (1-100 nm) da CNC resulta em elevada interação com o adesivo ureia-formaldeído a partir de pequenas porcentagens adicionadas, em virtude de sua elevada área superficial específica. E as vantagens da sua adição aos adesivos são decorrentes da melhoria nas propriedades mecânicas e térmicas do novo adesivo obtido (HU et al., 2014). A alta cristalinidade e rigidez da CNC propiciam melhorias nas propriedades mecânicas dos painéis produzidos com adesivos à base de CNC (DUFRESNE, 2013).

O procedimento de hidrólise ácida realizado adiciona carga ao polímero de celulose a que as regiões cristalinas estão sendo isoladas. Assim a carga superficial dessas nanopartículas é alterada, o que pode ser avaliado por seu potencial zeta.

O potencial zeta é utilizado para estimar as cargas superficiais que causam repulsão entre as partículas, fazendo com que a suspensão seja mais estável em meio aquoso, não ocorrendo aglomerações (TEIXEIRA et al, 2010). Salienta que quanto mais negativo o valor do potencial zeta estimado, mais estáveis serão as partículas em solução aquosa, garantindo baixa taxa de sedimentação de partículas, sendo que as presenças de grupos sulfatos se mostram como os maiores responsáveis pela estabilidade das suspensões. De acordo com os resultados os nanocristais de celulose apresentam carga residual superficial de caráter aniônico de - 56,96 mV.

### 3.2 PROPRIEDADE DOS ADESIVOS UF-CNC

Na tabela 1 estão apresentados os valores médios das propriedades dos adesivos.

Tabela 1 Valores médios de pH, teor de sólidos, densidade, gel time e viscosidade dos adesivos

Tratamento	pH	Gel time (min)	Teor de Sólidos (%)	Viscosidade (cP)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
T0	7,39 a	2,75 a	65,40 a	2664 a	1,28 a
T1	7,52 a	2,75 a	65,90 a	2742 a	1,32 a
T2	7,47 a	2,75 a	66,07 a	3363 a	1,36 a
T3	7,68 a	2,75 a	66,25 a	5780 b	1,35 a
T4	7,80 a	2,75 a	66,70 a	10658 c	1,38 a

\* Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade de erro.

No processo de colagem e interação entre o sistema madeira-adesivo-madeira é importante considerar o pH do adesivo como também da madeira, pois uma mudança no pH pode influenciar na solidificação da linha de cola. A adição dos nanocristais de celulose, não alterou o pH de forma significativa, os valores médios de pH dos adesivos preparados e utilizados nesse trabalho foram de  $7,3 \pm 0,5$ .

O tempo médio de gelatinização dos adesivos contendo nanocristais de celulose (UF-CNC) e para o adesivo ureia-formaldeído foi de 2 minutos e 45 segundos. Não houve efeito significativo da adição dos nanocristais ao adesivo ureia-formaldeído, não influenciando, a velocidade de polimerização dos adesivos à temperatura de 150°C.

O teor de sólidos corresponde à quantidade de sólidos suspensos contidos na solução adesiva. Observa-se que na medida em que os nanocristais foram adicionados, a densidade e os teores de sólido dos adesivos tiveram um pequeno aumento em relação ao tratamento testemunha.

A viscosidade dos adesivos aumentou significativamente a medida se adicionou os nanocristais de celulose. A característica dos adesivos com maior influência na qualidade de colagem da madeira é a viscosidade, sendo que, quanto maior a viscosidade, menor será a penetração do adesivo na estrutura capilar da madeira, formando assim, uma linha de cola mais espessa, podendo ocasionar insuficiência na interligação entre o sistema madeira-adesivo-madeira, prejudicando a colagem. Contrariamente, quanto menor a viscosidade maior será a penetração do adesivo e sua absorção pela madeira.

### 3.3 RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO DAS JUNTAS COLADAS

Nas Figuras 3 e 4 estão apresentadas as relações entre a porcentagem de nanocelulose adicionadas ao adesivo ureia-formaldeído e a resistência ao cisalhamento na linha de cola, para os ensaios a seco e a úmido, respectivamente.

Figura 3 Resistência à seco de juntas coladas, com diferentes porcentagens de nanocelulose.

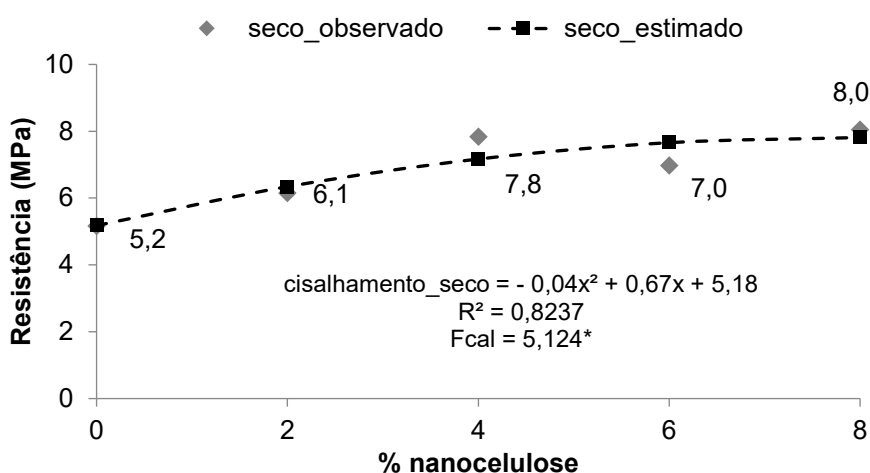
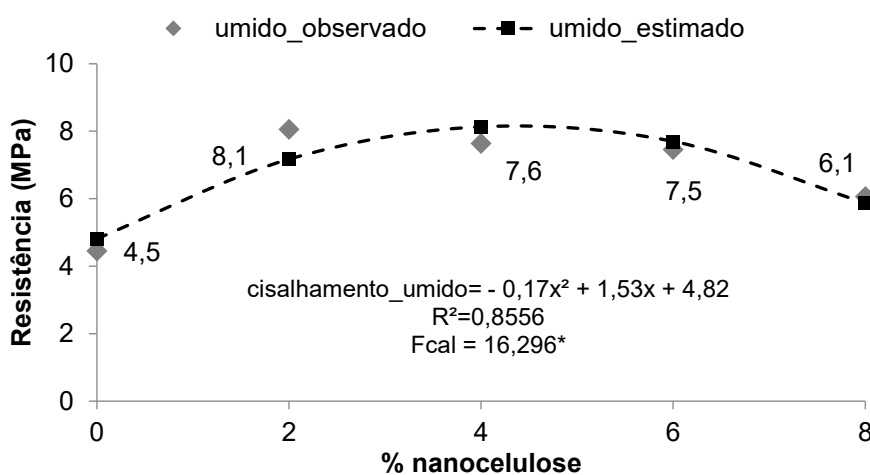


Figura 4 Resistência à úmido de juntas coladas, com diferentes porcentagens de nanocelulose.



O modelo de regressão quadrático foi o que melhor explicou o efeito da adição de CNC no adesivo ureia-formaldeído, na resistência ao cisalhamento das juntas coladas, tanto para os ensaios a seco e a úmido. As equações apresentaram F significativo e  $R^2$  superiores a 82%.

A aplicação dos adesivos UF-CNC promoveu o aumento no número e na frequência das interações entre madeira-adesivo-madeira proporcionando um crescimento das tensões de ruptura que caracterizaram a maior resistência ao cisalhamento dos tratamentos T1, T2, T3 e T4 em relação a T0, tanto para os ensaios a seco como os ensaios a úmido. No ensaio a seco os valores foram semelhantes ao encontrado por Boa et al. (2014), ao avaliar a resistência ao cisalhamento de juntas coladas de *Eucalyptus* ssp. em duas classes de densidade (C1 com densidade abaixo de  $0,65 \text{ g/cm}^3$  e C2 com densidade acima de  $0,65 \text{ g/cm}^3$ ), encontrou resistências de 4,09 a 8,36 MPa para C2 e C1, respectivamente, com gramatura do adesivo ureia-formaldeído de  $200 \text{ g/m}^2$ .

Gonçalves et al. (2016) apresentaram valor de resistência ao cisalhamento para a linha de cola de juntas de Pinus sp. de 8,99 MPa. Madeiras de pinus tendem a apresentar menor densidade que madeiras de eucalipto. Para madeiras de menor densidade a absorção do adesivo é maior para uma mesma pressão aplicada, resultando em maior resistência na linha de cola (IWAKIRI, 2005).

Para os ensaios a seco, o aumento da porcentagem de CNC no adesivo ocasionou o aumento gradativo da resistência. Assim como o preconizado por Hu et al. (2014), os nanocristais aumentam as ligações e interação madeira-adesivo-madeira e, apesar do aumento da viscosidade, a máxima adição de CNC (8%) resultou em um aumento de 56% quando comparado ao T0. A utilização de CNC como agente de reforço mecânico no preparo de adesivo para madeira é uma forma eficiente de aumentar a resistência mecânica ao cisalhamento na condição seca de juntas coladas.

Iwariki, (2005) ressalta que as interações que ocorrem na região entre duas peças de madeira e o ambiente ali criado, no qual o adesivo realiza as ações de movimento, abrangem vários princípios como agentes promotores da ação particular do adesivo. Assim ao utilizar adesivos do tipo UF-CNC, os nanocristais de celulose atuaram como um agente promotor de colagem a fim de resultar na melhoria e na elevação dos valores das propriedades do adesivo ureia-formaldeído.

Todas as porcentagens adição de CNC ao adesivo ureia-formaldeído garantiram maiores valores de resistência ao cisalhamento, em relação à testemunha, depois dos corpos de provas serem imersos em água por 24 horas. A maior resistência foi observada para a adição de 2% de nanocelulose, à medida que adicionou-se maiores quantidades de CNC, a resistência reduziu, sendo que a adição de 8% (T4) apresentou a menor resistência entre os adesivos que receberam CNC.

Na tabela 2 são apresentados os valores médios de resistência ao cisalhamento e falha na madeira.

Tabela 2 Valores médios de cisalhamento e falha na madeira para juntas coladas de madeira de Eucalyptus sp. utilizando adesivo UF-CNC

Tratamento	% nanocelulose	Cisalhamento à seco (MPa)	Falha na madeira (%)	Cisalhamento à úmido (MPa)	Falha na madeira (%)
T0	0	5,17 b	46,0 a	4,45 c	38,8 a
T1	2	6,14 ab	47,6 a	8,06 a	35,0 a
T2	4	7,83 a	47,1 a	7,64 a	56,5 a
T3	6	6,97 ab	52,0 a	7,46 ab	46,4 a
T4	8	8,05 a	30,3 a	6,07 b	42,0 a

\* Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade de erro.

Verifica-se que as adições de nanocristais de celulose aumentaram a resistência ao cisalhamento tanto nos testes a seco quanto após 24 horas de imersão em água.

Ao comparar a resistência ao cisalhamento da linha de cola dos ensaios à seco e à úmido, verifica-se que a testemunha, assim como os tratamentos com adição de 2 e 8% de nanocelulose obtiveram uma redução dos valores médios da resistência ao cisalhamento após a imersão em água por 24 horas. A redução mais expressiva (24,6%) foi no tratamento com 8% de nanocelulose. Os tratamentos com adição de 2 e 6% de nanocelulose apresentaram um aumento da resistência depois de imersos em água por 24 horas.

Os valores de porcentagem de falha na madeira não variaram de maneira expressiva entre os tratamentos tanto nos ensaios a seco como após 24 horas de imersão em água. Quanto maior os valores de resistência na linha de cola, maior é a porcentagem de falhas na madeira, que é um indicador de boa qualidade da adesão, demonstrando que a coesão do adesivo e a resistência na interface adesivo-madeira são mais altas que a resistência da própria madeira. Já um baixo percentual de falha na madeira indica que a ruptura ocorreu com tensões menores que as suportadas pela madeira (ASTM, 2000). De acordo com a norma ASTM D5771-99, as amostras devem apresentar pelo menos 60% de falha na madeira, considerando o uso não estrutural (ASTM, 2000).

Sendo assim a aplicação de CNC como alternativa de agente promotor de reforço mecânico apresenta viabilidade uma vez que esse é um material que apresenta características únicas de biocompatibilidade, transparência, rigidez e não toxicidade.

#### 4 CONCLUSÃO

A adição de CNC aumentou a viscosidade dos adesivos, contudo não a ponto de interferir negativamente nas ações de movimento do adesivo, uma vez que a resistência ao cisalhamento das juntas coladas aumentou gradativamente com o aumento da adição de nanocelulose ao adesivo ureia-formaldeído, para o ensaio de resistência ao cisalhamento a

seco. Apesar de haver uma redução da resistência ao cisalhamento a úmido do tratamento T1 ao T4, todas as adições de CNC proporcionaram aumento da resistência quando comparado com a testemunha T0.

Desse modo, as CNC's se caracterizam como agentes eficazes de reforço, devido a criação de ligações de hidrogênio entre a interface madeira-adesivo e adesivo-CNC's. E sua aplicação como aditivo é recomendada a fim de melhorar a resistência ao cisalhamento do adesivo ureia-formaldeído, assim como sua resistência à umidade.

## REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 12466-1: Madeira Compensada – Qualidade de colagem. Parte 1: Métodos de ensaio**, 2006, 9p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS – ASTM. **Annual book of ASTM standards**. Section 20. Volume 15.06 – Adhesives. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2000. 600p.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D2339-98: Annual book of ASTM standards: adhesives: Philadelphia, 1998. 600 p.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 1084-97: Standard Test Methods for Viscosity of Adhesives**. 1997, 5p.

BOA, A. C.; GONÇALVES, F. G.; OLIVEIRA, J. T. S.; PAES, J. B.; ARANTES, M. D. C. Resíduos madeireiros de eucalipto colados com resina ureia formaldeído à temperatura ambiente. **Scientia Forestalis**, v. 42, n. 102, p. 279-288, 2014.

CAO, X.; DING, B.; YU, J.; AL-DEYAB, S. S. Cellulose nanowhiskers extracted from TEMPO-oxidized jute fibers. **Carbohydrate Polymers**, v.90, n.2, p.1075-1080, 2012.

DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, p.220-227, 2013.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, p. 5438-5466, 2011.

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

GONÇALVES, F. G.; SEGUNDINHO, P. G. A.; SCHAYDER, L. F.; TINTI, V. P.; SANTIAGO, S. B. Avaliação da resistência ao cisalhamento da madeira de *Pinus* sp. coladas em temperatura ambiente. **Ciência da Madeira**, v. 7, n. 1, p. 42-50, 2016.

HABIBI, Y.; FOULON, L.; AGUIÉ-BÉGHIN, V.; MOLINARI, M.; DOUILLARD, R. Langmuir–Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.316, p. 388-397, 2007.

HU, K.; KULKARNI, D.D.; CHOI, I.; TSUKRUK, V.V. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. **Progress in Polymer Science**, v. 39, p. 1934-1972, 2014.

IWAKIRI, S. Painéis de Madeira reconstituída. FUPEF. 247p. Curitiba. 2005.

SELLERS, T. **Adhesives in wood industry**. In: PIZZI, A.; MITTAL, K. L. Handbook of adhesive technology. New York: Marcel Dekker, p. 599-614, 1994.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose: cellulose whisker. **O Papel**, v.70, n.7, p. 34-52, 2009.

TEIXEIRA, E. M.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C.; CORRÊA, A. C.; PALADIN, P. D. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, v.20, n.4, p.264-268, 2010.



**REALIZAÇÃO:**



**ACESSE NOSSO CATÁLOGO!**



**WWW.SEVENPUBLI.COM**

**CONECTANDO O PESQUISADOR E A CIÊNCIA EM UM SÓ CLIQUE.**