

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS FLORESTAIS E DA MADEIRA

LUCAS BRAGA MULIN

EFEITO DA FOSFORILAÇÃO NA PRODUÇÃO DE NANOFIBRILAS DE  
CELULOSE DE *Eucalyptus* sp.

JERÔNIMO MONTEIRO  
ESPÍRITO SANTO  
2022

LUCAS BRAGA MULIN

EFEITO DA FOSFORILAÇÃO NA PRODUÇÃO DE NANOFIBRILAS DE  
CELULOSE DE *Eucalyptus* sp.

Monografia apresentada ao Departamento de Ciências Florestais e da Madeira da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Industrial Madeireiro.

JERÔNIMO MONTEIRO

ESPÍRITO SANTO

2022

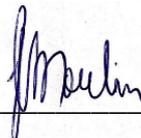
LUCAS BRAGA MULIN

EFEITO DA FOSFORILAÇÃO NA PRODUÇÃO DE NANOFIBRILAS DE  
CELULOSE DE *Eucalyptus* sp.

Monografia apresentada ao Departamento de Ciências Florestais e da Madeira da  
Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título  
de Engenheiro Industrial Madeireiro.

Aprovado em 28 de janeiro de 2022.

COMISSÃO EXAMINADORA



---

Prof. Dr. Jordão Cabral Moulin

Universidade Federal do Espírito Santo – UFES

Orientador



---

Eng. Caio Cesar Nemer Martins

Universidade Federal de Lavras – UFLA

Coorientador



---

Prof. Dr. Michel Picanço Oliveira

Universidade Federal do Espírito Santo – UFES



---

Me. Matheus Cordazzo Dias

Universidade Federal de Lavras – UFLA

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Universidade Federal do Espírito Santo, principalmente ao Campus Alegre onde iniciei os meus estudos e realizei as disciplinas básicas do curso, e, ao Departamento de Ciências Florestais e da Madeira, onde pude realizar as disciplinas específicas do curso e também vivenciar outras experiências fora da sala de aula, as quais me agregaram um maior conhecimento durante esta jornada.

Sou grato a todos os professores pelos quais fui ensinado, todos foram importantes para o meu crescimento pessoal e profissional, mas gostaria de destacar dois deles.

Juarez por ter sido meu primeiro orientador de iniciação científica, me acolhendo no departamento e me permitindo conhecer diversas pessoas que foram importantes durante a minha estadia no curso.

Jordão por ter sido meu orientador de iniciação científica por dois anos e também meu orientador de TCC, possibilitando que eu visse muitas coisas as quais não vi em sala de aula, me ajudando a expandir meus horizontes e na decisão de que área seguir.

Agradeço a Klabin pelo material fornecido que permitiu que minha pesquisa fosse realizada.

Sou grato a Universidade Federal de Lavras, mais especificamente ao Laboratório de Nanotecnologia Florestal e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural, pelas análises lá realizadas, e ao Caio, que me auxiliou no desenvolvimento do projeto, se tornando meu coorientador.

As amizades que fiz durante toda a graduação, mais especialmente aos outros 3L do curso, Leticia, Leticia Rafaele e Lorrainy, que estiveram ao meu lado dentro e fora da universidade ao longo de toda essa jornada. A Fabíola, Mylena e Sttéfany, que também foram importantes durante este tempo.

Por último, gostaria de agradecer a minha família, mais especificamente aos meus pais, Celia e Sérgio, e meu irmão, Saulo. Por todo suporte que me deram ao longo de toda a minha vida, inclusive nos momentos de dúvida, portanto, sem os quais eu não poderia ter chegado aqui.

## RESUMO

Um dos gargalos na produção industrial das nanofibrilas de celulose (NFC) estão no custo energético, o qual é elevado. Como parte da solução, diversos pré-tratamentos em fibras celulósicas vêm sendo pesquisados para a redução deste custo. Nesse sentido, um tratamento que tem se mostrado promissor é o de fosforilação, o qual possui a vantagem de ser de baixo custo e atóxico. Portanto, o presente trabalho tem como objetivo a produção de NFC com menor custo energético, maior quantidade de NFC individualizada e melhores características, como propriedades de barreira e alta resistência térmica, utilizando o tratamento de fosforilação com diferentes concentrações de reagentes e tempos de tratamento térmico. Para isso, a fibra de *Eucalyptus* sp. branqueada foi submetida a um tratamento térmico de 150°C em duas diferentes concentrações, massa molar de 1:1:1 e de 1:2:2, para as fibras de eucalipto branqueadas, o fosfato diamônico e a ureia, respectivamente, e três diferentes tempos no tratamento térmico, 5, 20 e 40 minutos. Posteriormente o material passou pelo processo de fibrilação mecânica para a produção das NFC. A qualidade das fibras foi analisada utilizando os ensaios de termogravimetria, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raio-X (DRX), enquanto a das NFC foram analisadas utilizando a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), turbidez e decantação, ângulo de contato, molhabilidade, energia de superfície, microscopia confocal, rugosidade, ensaios mecânicos e de opacidade e consumo energético medido durante a fibrilação. O tratamento de fosforilação foi eficiente na redução do consumo energético, levando a produção de NFC de melhor qualidade quando comparadas as sem nenhum pré-tratamento. Entre os pré-tratamentos testados dois se destacaram o 1:1:1 20min e 1:1:1 40min, com a escolha de qual utilizar estando vinculada a característica desejada.

Palavras-chave: Consumo energético. Fosforilação das fibras. Nanotecnologia. Pré-tratamentos químicos.

## SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS .....	VIII
LISTA DE FIGURAS .....	IX
1. INTRODUÇÃO .....	10
1.1. O PROBLEMA E SUA IMPORTÂNCIA.....	11
1.2. OBJETIVOS .....	12
1.2.1. Objetivo geral .....	12
1.2.2. Objetivos específicos .....	12
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	13
2.1. FIBRAS CELULÓSICAS .....	13
2.2. NANOFIBRILAS CELULÓSICAS (NFC) .....	14
2.3. PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO PARA A PRODUÇÃO DE NFC .....	15
2.4. PRÉ-TRATAMENTO DE FOSFORILAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE NFC.....	15
3. METODOLOGIA .....	17
3.1. MATERIAIS.....	17
3.2. PRÉ-TRATAMENTO DE FOSFORILAÇÃO .....	17
3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS COM O TRATAMENTO DE FOSFORILAÇÃO .....	18
3.4. FILMES DE FIBRAS .....	18
3.5. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	19
3.6. TERMOGRAVIMETRIA (TG) .....	19
3.7. DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX) .....	19
3.8. PRODUÇÃO DAS NFC .....	20
3.9. CONSUMO DE ENERGIA DURANTE A FIBRILAÇÃO .....	20
3.10. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	21
3.11. TURBIDEZ.....	21
3.12. ENSAIO DE DECANTAÇÃO DAS NFC .....	21
3.13. CONFECÇÃO DOS FILMES DE NFC .....	22
3.14. ÂNGULO DE CONTATO, MOLHABILIDADE E ENERGIA DE SUPERFÍCIE .....	22
3.15. ENSAIOS MECÂNICOS DOS FILMES DE NFC.....	23

3.16. OPACIDADE DOS FILMES DE NFC.....	23
3.17. MICROSCOPIA CONFOCAL (MC) E RUGOSIDADE DOS FILMES DE NFC .....	24
3.18. ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	24
4. RESULTADOS DA PESQUISA.....	25
4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS COM TRATAMENTOS DE FOSFORILAÇÃO .....	25
4.1.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	25
4.1.2. Termogravimetria (TG).....	26
4.1.3. Difração de Raio-X (DRX) .....	27
4.2. CONSUMO ENERGÉTICO DURANTE A FIBRILAÇÃO MECÂNICA .....	29
4.3. MORFOLOGIA DAS NFC .....	31
4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	31
4.3.2. Turbidez das suspensões de NFC .....	34
4.3.3. Decantação, ângulo de contato, molhabilidade e componente polar da energia de superfície.....	35
4.4. OPACIDADE DOS FILMES DE NFC.....	36
4.5. RUGOSIDADE DOS FILMES DE NFC .....	39
4.6. ENSAIOS MECÂNICOS DOS FILMES DE NFC.....	42
5. CONCLUSÃO .....	43
6. REFERÊNCIAS.....	44

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições dos pré-tratamentos de fosforilação .....	17
Tabela 2 – Fração cristalina, tamanho do cristal e cadeias de celulose por cristal das NFC das fibras com os tratamentos de fosforilação .....	29
Tabela 3 – Número de passagens e gasto energético para a formação de gel durante a fibrilação por tratamento.....	31
Tabela 4 – Diâmetros das NFC .....	32
Tabela 5 – Material decantado, ângulo de contato, molhabilidade e componente polar da energia de superfície das NFC com tratamento de fosforilação .....	35
Tabela 6 – Opacidade dos filmes de NFC.....	37
Tabela 7 – Rugosidade dos filmes de NFC.....	39
Tabela 8 – Propriedades mecânicas dos filmes de NFC.....	42

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular da celulose .....	13
Figura 2 - Esquema do pré-tratamento de fosforilação .....	18
Figura 3 – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier para cada tratamento .....	26
Figura 4 – Termogravimetria de cada tratamento .....	27
Figura 5 – Difração de raios-X para cada tratamento.....	28
Figura 6 – Consumo energético total após a passagem no fibrilador.....	30
Figura 7 – Distribuição dos diâmetros das NFC .....	32
Figura 8 – Microscopia eletrônica de transmissão com aumento de 100.000 .....	33
Figura 9 – Turbidez do sobrenadante para cada tratamento químico e térmico .....	34
Figura 10 – Filmes das NFC tratadas com fosforilação.....	38
Figura 11 – Microscopia confocal das NFC tratadas com fosforilação.....	41

## 1. INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda por produtos sustentáveis, que vem estimulando as pesquisas de novos materiais alternativos aos derivados do petróleo, o setor de celulose e papel, visando a expansão de seus mercados, vem investindo na pesquisa de novos materiais lignocelulósicos e seus derivados. Neste cenário, a celulose se apresenta como uma alternativa viável, uma vez que se trata do polímero natural mais abundante do planeta, presente em plantas, animais e bactérias, constituindo uma fonte renovável e sustentável, além disso, a celulose e seus derivados apresentam uma grande diversidade de usos (DIAS et al., 2019).

As nanofibrilas de celulose (NFC) são microestruturas derivadas da celulose, sendo o composto estrutural da fibra das plantas, consistindo em um feixe longo de celulose que alterna em regiões cristalinas e amorfas (TARRÉS et al., 2017), possuem excelentes propriedades mecânicas, grande área específica e grande relação entre seu comprimento e diâmetro (GHANADPOUR et al., 2015). As NFC podem ser obtidas por métodos biológicos, enzimáticos, químicos, mecânicos e/ou a combinação entre eles, sendo o mecânico empregado em escala industrial e caracteriza-se pela utilização do moinho fibrilador ou um homogeneizador de alta pressão (KANMANI et al. 2017; KHALIL et al., 2012).

O alto consumo energético é um dos problemas da obtenção deste material por meio do processamento mecânico (BUFALINO et al., 2015). Uma alternativa para reduzir o consumo energético e melhorar a qualidade das NFC é a realização de pré-tratamentos químicos para causar alterações na estrutura das fibras celulósicas, estes podem introduzir cargas na celulose constituinte da parede celular das fibras, gerando um processo osmótico entre as NFC durante a fibrilação mecânica (GHANADPOUR et al., 2015; WAGBERG et al., 1987) ou retirar os componentes da parede celular da fibra (MITBUMRUNG et al., 2022), o que facilita a produção desses nanomateriais.

Entre os pré-tratamentos, o TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil), vem apresentando bons resultados a respeito da qualidade das NFC, porém, este reagente apresenta alto custo (ISOGAI et al., 2011; TARRÉS et al., 2017). Visando uma alternativa com menor custo e não tóxica (GHANADPOUR et al., 2015), pode ser utilizado a introdução de grupos fosfóricos, responsáveis por introduzir cargas aniônicas na celulose ao se ligarem as hidroxilas dos carbonos 2, 3 e 6 da

anidroglicose (KOKOL et al., 2015). Para ativar as reações químicas da fosforilação em um curto período (NADERI et al., 2016), concomitantemente, há a utilização de ureia para evitar a degradação da celulose (ROL et al., 2020).

No pré-tratamento das fibras por fosforilação, o grau de substituição dos grupos fosfóricos está diretamente ligado a três fatores, sendo eles, a razão molar do agente fosforilante, a quantidade de anidroglicoses presentes nas fibras e o tempo e temperatura de reação. Para que a reação de fosforilação ocorra, é necessário o tratamento térmico para fornecer energia e concluir a reação (NADERI et al., 2016). Ghanadpour et al. (2015), verificaram que para temperaturas de 150°C, os tempos menores que 1h levam a processos de fibrilação mais eficientes, corroborando com a eficiência do método.

### **1.1. O problema e sua importância**

O petróleo e seus derivados constituem um dos principais materiais utilizados pela indústria atual, de modo que o grande problema causado pela sua massiva utilização está na remoção dos hidrocarbonetos armazenados abaixo da terra e liberação na atmosfera. Tal fato é apontado como uma das principais causas do efeito estufa e do conseqüente aumento da temperatura global.

Visando a substituição desses compostos, diversas pesquisas vêm sendo conduzidas nos mais diversos setores, devido à grande amplitude de usos dos derivados do petróleo. No segmento dos materiais, a celulose e seus derivados são vistos como uma excelente alternativa ao petróleo, uma vez que ao contrário do petróleo, estes produtos retiram CO<sub>2</sub> da atmosfera, uma vez que a principal fonte destes produtos são as árvores, as quais capturam CO<sub>2</sub> da atmosfera durante a fotossíntese e o incorporam a sua estrutura molecular.

Outra grande preocupação da atualidade reside no setor energético, uma vez que a demanda crescente de energia tem encarecido e demandado uma expansão de centrais produtoras de energia elétrica, as quais muitas vezes não utilizam fontes renováveis. Com isso, a diminuição do consumo de energia, leva a uma redução nos custos e na emissão de gases causadores do efeito estufa.

Portanto, a pesquisa com pré-tratamento de fosforilação visa tanto a redução do custo energético na produção de um derivado da celulose, quanto uma melhoria

nas características da NFC, buscando uma alternativa viável para a substituição de produtos de origem não renovável.

## **1.2. Objetivos**

### **1.2.1. Objetivo geral**

Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito dos pré-tratamentos de fosforilação em polpas kraft de *Eucalyptus* sp. branqueadas para a produção de NFC em processo de fibrilação mecânica.

### **1.2.2. Objetivos específicos**

- Avaliar a influência das diferentes concentrações de fosfato diamônico e ureia nas características químicas das fibras branqueadas;
- Avaliar a influência dos diferentes tempos de tratamento térmico nas características químicas das fibras branqueadas;
- Verificar as mudanças das características morfológicas e estruturais das NFC para as diferentes condições do tratamento de fosforilação;
- Verificar o efeito das diferentes condições do tratamento de fosforilação no consumo energético para produção de NFC;

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1. Fibras celulósicas

A celulose é o polímero orgânico mais abundante do planeta, podendo ser considerado inclusive uma matéria-prima inesgotável, sendo encontrada em árvores, plantas, algas, em alguns fungos e bactérias, com o seu grau de polimerização diretamente ligado à sua origem. A celulose é formada pela repetição da  $\beta$ -D-glicopiranoose, ligadas através da hidroxila presente no carbono 4 com o carbono 1 (Figura 1). A união de duas dessas moléculas origina uma estrutura conhecida como celobiose. (HUBER et al., 2012; KLEMM et al., 2005).

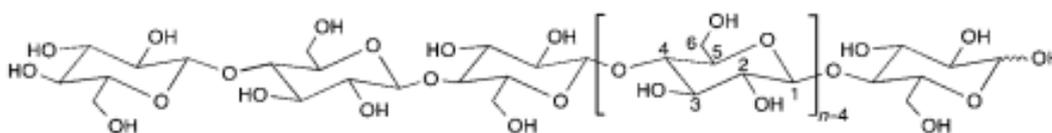


Figura 1: Estrutura molecular da celulose.

Fonte: (KLEMM et al., 2005).

A celulose é o principal componente estrutural das plantas, é encontrada majoritariamente na parede celular das fibras, na madeira, está presente em toda parede celular, sendo encontrada em associação com as hemiceluloses, lignina e pectinas. A proporção destes componentes dentro da parede celular varia de acordo com a sua localização, que pode ser na parede primária ou nas camadas S1, S2 e S3 da parede secundária (HUBER et al., 2012; KLEMM et al., 2005; PENG et al. 2020).

A estrutura da fibra da madeira, assim como o grau de polimerização da celulose também varia de acordo com a sua origem, porém, em todas elas a camada S2 da parede secundária é a região com maior concentração de celulose. As moléculas de celulose presentes na parede celular são organizadas na forma de microfibrilas, a estas possuem ângulo de orientação, em que, quanto menor este ângulo, maior será a resistência mecânica da fibra. Estes ângulos e a quantidade de microfibrila variam tanto entre as camadas da parede celular, quanto em relação a espécie arbórea (HUBER et al., 2012; KLEMM et al., 2005).

As fibras são encontradas em situação isolada da madeira em polpa celulósica para a produção de papel, uma vez que o processo de polpação visa retirar hemiceluloses e lignina que se encontram também no exterior da fibra (CHINGA-CARRASCO, 2011). Com isso, a polpa de celulose é uma potencial matéria-prima para a produção de NFC.

## **2.2. Nanofibrilas celulósicas (NFC)**

As NFC podem ser obtidas da parede celular das fibras, com sua classificação em micro ou nanoescala, sendo feita de acordo com o diâmetro da fibrila, onde a nanofibrila apresenta diâmetro inferior a 100nm. (CHINGA-CARRASCO, 2011). São compostas de regiões cristalinas e amorfas que se alternam (MISHRA et al. 2018; TARRÉS et al., 2017). Apresentam excelentes propriedades mecânicas, grande área específica, grande relação entre seu comprimento e diâmetro (GHANADPOUR et al., 2015), e alto grau de cristalinidade (BESBES et al., 2011).

As NFC podem ser combinadas com diversos produtos, melhorando características como resistência mecânica, térmica e propriedades de barreira (LAGO et al. 2020). Entre seus possíveis usos estão a possibilidade de reforçar a matriz de cimento (FONSECA et al. 2016), a criação de produtos biodegradáveis, cosméticos (MISHRA et al. 2018), soluções medicamentosas (FÉLIX et al. 2017), filmes de celulose nanoestruturada para a indústria de papel (POTULSKI et al., 2016) e para melhora nas propriedades físicas e ópticas do papel (POTULSKI et al. 2018).

Os estudos realizados para obtenção de produtos provenientes das NFC visam a obtenção de novas propriedades para os filmes, papéis e demais produtos que as usem de base (NADERI, 2017). Estas características são influenciadas pelo método de obtenção utilizado, podendo ser biológico, enzimático, químico, mecânico e/ou uma combinação entre eles (KANMANI et al. 2017).

A fibrilação mecânica é um processo que visa a obtenção de NFC a partir de fibras celulósicas, sendo este um processo com alto consumo energético (BUFALINO et al., 2015), configurando como um dos principais desafios para o aumento da escala produtiva a nível industrial. Portanto, diante da oportunidade e da necessidade, a utilização de pré-tratamentos que visam facilitar a fibrilação mecânica com redução do consumo energético, vem sendo estudados (ROL et al., 2019; TARRÉS et al., 2017; TIBOLLA et al., 2017; WEIGAND et al., 2017).

### **2.3. Pré-tratamento químico para a produção de NFC**

Entre os diversos tipos de pré-tratamento estudados, o pré-tratamento químico vem ganhando destaque consiste na utilização do reagente TEMPO, pois este apresenta excelentes resultados nas características das NFC, incluindo a melhoria de barreiras ao vapor de água e gases, propriedades térmicas e mecânicas. Porém, apesar de todas essas vantagens, o TEMPO é um reagente de alto custo, encarecendo demasiadamente o processo de produção das NFC (ISOGAI et al., 2011).

Uma alternativa interessante para o TEMPO tem sido a introdução de grupos fosfóricos nas fibras celulósicas, uma vez que este pré-tratamento é considerado mais barato e pouco tóxico ao ambiente. Segundo Ghanadpour et al. (2015), o pré-tratamento com inserção de grupos fosfóricos, utilizados na produção de NFC, foram usadas na confecção de retardadores de chamas e apresentaram grande melhora em relação aos retardadores de chamas.

### **2.4. Pré-tratamento de fosforilação para a produção de NFC**

O pré-tratamento de fosforilação das fibras para a obtenção de NFC, consiste na introdução de grupos fosfóricos, podendo ser usados diferentes químicos como cloreto de fosforila ( $\text{POCl}_3$ ), pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e fosfato diamônico  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Entre essas opções, o fosfato diamônico e fosfato monoamônico é a alternativa menos tóxica (GHANADPOUR et al., 2015).

A reação do fósforo e da celulose ocorre nas hidroxilas livres dos carbonos 2, 3 e 6, ou através do deslocamento de grupos ester ou éter já presentes na celulose (KOKOL et al., 2015). Essa é uma reação de substituição, em que o grau de substituição pelo fósforo está diretamente relacionado a razão molar do agente fosforilante, as unidades de anidroglicose da celulose e a condição de reação, como tempo e temperatura (GHANADPOUR et al., 2015).

Para que a reação de substituição promovida pelo fósforo ocorra, o agente fosforilante necessita de um solvente orgânico, que pode ser dimetilformamida (DMF)  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}$ , piridina ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) ou ureia ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ), juntamente com o fornecimento de energia realizada pelo aumento de temperatura por um determinado tempo

(GHANADPOUR et al., 2015). A ureia se apresenta como a melhor alternativa de solvente orgânico, pois além de auxiliar na fosforilação, também contribui para a redução da degradação térmica da celulose (ROL et al., 2020).

Segundo Naderi et al. (2016), o processo de fosforilação pode ser realizado em temperaturas de 100°C a 150°C e tempos de 30min a 2h. Ghanadpour et al. (2015), realizaram estudos utilizando a temperatura de 150°C e tempos de 10, 30, 60 ou 90 min, chegando a resultados que apontam que a reação nessa temperatura deve ocorrer em menos de 1h.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Materiais

Foram utilizadas fibras branqueadas de *Eucalyptus* sp., fornecidas pela empresa Klabin S. A. (Paraná/Brasil). Os reagentes utilizados foram o fosfato diamônico  $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$  e a ureia ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) da NEON Comercial, com purezas de 99,27% e 99,46% respectivamente, o hidróxido de sódio (NaOH) da Nox Lab Solutions com concentração de 50% e o ácido clorídrico (HCl) da Sigma-Aldrich com concentração de 37%.

#### 3.2. Pré-tratamento de fosforilação

Os tratamentos químicos das fibras foram feitos em duas proporções de reagentes, sendo a primeira de 1g fibra:1,2g de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ :4,9g de ureia (proporção molar de 1:1:1), a segunda de 1g fibra:2,5g de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ :10g de ureia (proporção molar de 1:2:2). O hidróxido de sódio e ácido clorídrico foram utilizados para ajustes no pH da solução (Tabela 1).

Tabela 1: Condições dos pré-tratamentos de fosforilação.

Fibras	Massas (g)		Tempos do tratamento térmico (min)	Código
	Fosfato diamônico	Ureia		
-	-	-	-	ST
1,0	1,2	4,9	5	1:1:1 5 min
			20	1:1:1 20 min
			40	1:1:1 40 min
1,0	2,5	10,0	5	1:2:2 5 min
			20	1:2:2 20 min
			40	1:2:2 40 min

Fonte: Produção do próprio autor.

As fibras foram diluídas em água destilada para atingir concentração de 1% (m/m), posteriormente os reagentes de fosfato diamônico e ureia foram adicionados e o pH ajustado para aproximadamente 5 com a utilização do ácido clorídrico, a solução foi mantida em agitação mecânica por 5 horas, para sua homogeneização. Em

seguida o material foi colocado em placas de pétri com diâmetro de 15cm em quantidade pré-estabelecida, para que após o processo de secagem em estufa a temperatura de  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  durante 24 h, o filme tivesse espessura de 0,4 mm, para que em seguida, fosse realizado o tratamento térmico. O esquema do tratamento de fosforilação pode ser observado na Figura 2.

O tratamento térmico foi realizado em estufa na temperatura de  $150^\circ\text{C}$ , nos diferentes tempos de 5, 20 ou 40 minutos. Em seguida, o material foi lavado em água quente e em água destilada, por final houve o ajuste do pH em  $\pm 9,5$  com a utilização de hidróxido de sódio, para seguir para a produção das NFC. O método de tratamento de fosforilação foi adaptado de Naderi et al. (2016).

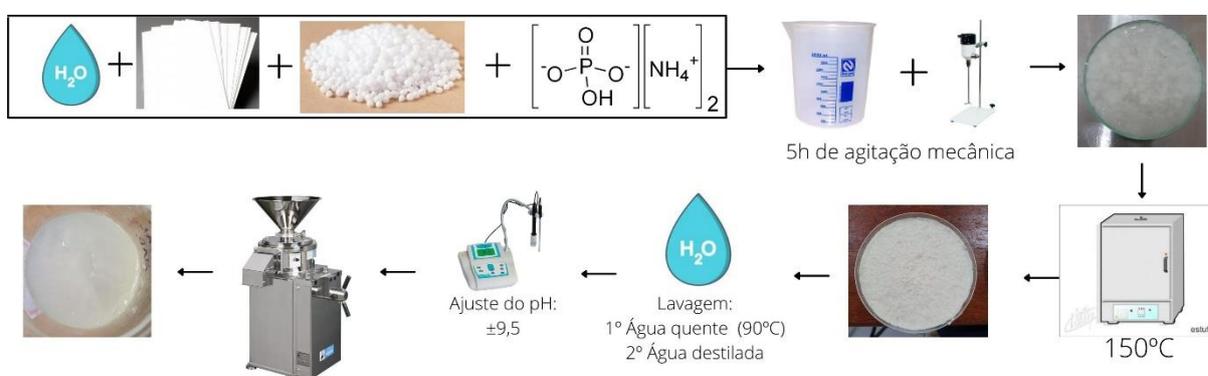


Figura 2: Esquema do pré-tratamento de fosforilação.

Fonte: Produção do próprio autor.

### 3.3. Caracterização das fibras com o tratamento de fosforilação

Para verificar a eficiência do tratamento de fosforilação e a qualidade das fibras, foram confeccionados filmes das fibras para análises de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TG) e Difração por Raio-X (DRX).

### 3.4. Filmes de fibras

O material foi diluído na concentração de 1% (m/m) de fibras para a confecção de filmes pelo método *casting*, sendo feita a suspensão de 40 mL do material em placa

de Petri de 15 cm de diâmetro, as quais foram mantidas na temperatura de  $20 \pm 3$  °C e umidade relativa de  $65 \pm 3\%$  para a secagem e formação do filme.

### 3.5. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi feita utilizando o espectrômetro Bruker, modelo tensor 27 (4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ ). Os espectros foram obtidos através da realização de 32 varreduras na região do infravermelho médio realizados pelo espectrômetro, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.6. Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica foi feita utilizando o equipamento LabSys Evo Thermogravimetric Analyzer usando uma variação de temperatura de 23°C a 700°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em um ambiente nitrogenado.

### 3.7. Difração de Raio-X (DRX)

A análise de DRX foi feita utilizando um difratômetro Rigaku, modelo MiniFlex600-C, usando a radiação padronizada de Cu-K  $\alpha$ . As características do difractograma foram tensão de 40kV, corrente de 40mA, ângulo de varredura de 10° a 40° e velocidade de varredura de 2°/min, com passo de 0,05°. Foi utilizada a abordagem da média adjacente para a suavização dos padrões sem perda de informação de pico. Os padrões foram deconvoluídos usando o software Magic Plot Student (Pro version 2.9) usando as informações de pico de French (2014).

O pico da fase amorfa foi definido como  $2\theta=18^\circ$  e a largura à meia altura pico (FWHM) para 9, com apenas a intensidade variando, conforme sugerido por French (2014) e Correia et al. (2016). Para o cálculo da fração cristalina foi utilizada a Equação 1.

$$CF = \frac{A_c}{A_t} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde: CF é a fração cristalina (%);  $A_c$  é a soma das áreas dos picos cristalinos;  $A_t$  é a área total do padrão.

O tamanho do pico do cristalito plano (200) foi calculado de acordo com a Equação 2.:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 2}$$

Onde: D é o tamanho do cristalito (Å); k é uma constante que se refere a forma do cristal, é igual a 0,9;  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio usado (cobre);  $\beta$  é o FWHM do pico (rad);  $\theta$  é o ângulo de Bragg (200) de difração do plano.

Para estimar o número da cadeia de celulose (n) perpendicular ao plano (200), D foi dividido por 4 angstroms, que é a largura da cadeia de celulose (IOELOVICH et al. 2010), e foi utilizada a Equação 3 proposta por Ballesteros et al. (2017):

$$N = \left( \text{rounddown} \left( 1 + \left( \frac{n}{z} \right) \right), 0 \right)^2 \quad \text{Equação 3}$$

Onde: N é o número da cadeia de celulose.

### 3.8. Produção das NFC

A produção das NFC foi realizada através do processo de fibrilação mecânica utilizando o moinho ultrafino Super MassColloider (MasukoSangyo MKCA6-2). O processo consistiu na suspensão do material durante seis dias em água deionizada em concentração de 2% (m/m) de fibras, após este procedimento o material foi submetido a 5 passagens pelo fibrilador mecânico a 1.500 rpm (Martins et al., 2021).

### 3.9. Consumo de energia durante a fibrilação

O consumo energético do processo de fibrilação foi determinado considerando a corrente média gasta medida pelo amperímetro do fibrilador em cada passagem, a tensão do equipamento e o tempo gasto na fibrilação do material por tonelada a 2% de concentração das fibras (DIAS et al., 2019). O consumo energético foi calculado utilizando a Equação 4:

$$EC = \frac{P \times h}{m} \quad \text{Equação 4}$$

Onde: EC é o consumo de energia (kW.h/t); P é a potência (kW); h é o tempo em horas gasto durante fibrilação; m é a massa do material (t).

### **3.10. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Para a confecção das lâminas foram feitas suspensões de NFC com concentração de 0,001%, estas foram posicionadas sobre uma fita carbono de dupla face aderida a um porta-amostras de alumínio (stubs), por meio de gotejamento. Estas foram deixadas durante a noite em recipiente com sílica gel para secagem, sendo posteriormente metalizados com ouro em aparelho de pulverização (Balzers SCD 050). As observações foram realizadas utilizando microscópio eletrônico de varredura FEG de ultra alta resolução (UHR) (Tescan-Clara, Czech Republic), nas condições de 10 KeV, 90 pA, com distância de trabalho de 10 mm. Para a medição dos diâmetros das NFC, foram realizadas 100 medições por tratamento utilizado o software ImageJ.

### **3.11. Turbidez**

Para a medição da turbidez foi utilizado o Turbidímetro Plus Alfakit e uma adaptação da metodologia proposta por Winter et al. (2010), onde as NFC foram dispersas em concentração de 0,1% (m/m) e mantidas em agitação por 30min, com as alíquotas sendo retiradas com o material ainda sob agitação e sendo analisados os sobrenadantes das suspensões.

### **3.12. Ensaio de decantação das NFC**

A estabilidade das amostras em água foi conduzida utilizando o processo de decantação das NFC. Para isso, o material foi diluído em 30 mL de água a 0,25% (m/m), sendo colocados em tubos de ensaio em um lugar estável. O tubo permaneceu sob repouso por 8h e foram feitas fotografias ao final do tempo. As imagens foram analisadas pelo software ImageJ para medir quantitativamente a decantação das NFC. A estabilidade da água foi calculada de acordo com a Equação 5 (SILVA et al., 2021):

$$\text{Estabilidade} = \frac{\text{Decantado}}{\text{Total}} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde: Total é a altura de todo o líquido no tubo; Decantado é o Total menos a altura da água limpa, onde as fibras estão ausentes.

### 3.13. Confeção dos filmes de NFC

As NFC produzidas foram diluídas na concentração de 1% (m/m) para a confecção de filmes pelo método *casting*, foi feita a suspensão de 40 mL do material em placa de Petri de 15 cm de diâmetro, as quais foram mantidas na temperatura de  $20 \pm 3$  °C e umidade relativa de  $65 \pm 3\%$  para a secagem.

### 3.14. Ângulo de contato, molhabilidade e energia de superfície

O ângulo de contato com a água, a molhabilidade e a energia de superfície foram medidos utilizando o Goniômetro Kruss – DSA25, com as imagens sendo adquiridas por uma câmera e analisadas pelo Kruss Advance Software.

O ângulo de contato com a água foi medido através do depósito de uma gota de água deionizada na superfície das amostras. A imagem da gota foi capturada por câmera e posteriormente as imagens foram analisadas para determinação do ângulo médio de contato entre a gota e a superfície do filme a temperatura ambiente (25°C). A análise foi realizada 1 segundo após o contato da água com a superfície da amostra, em triplicata, com o valor médio das medições sendo utilizado, de acordo com a metodologia utilizada por Lago et al. (2021).

A molhabilidade dos filmes foi determinada utilizando a norma ASTM D724-99 (2003), onde o ângulo foi medido 5 segundos e 60 segundos após o contato. A molhabilidade foi calculada utilizando-se a Equação 6:

$$R = \frac{A - a}{55} \quad \text{Equação 6}$$

Onde: R é a molhabilidade (°/s); A é o ângulo de contato com a água após 5 segundos (°); a é o ângulo de contato com a água após 60 segundos (°).

A energia de superfície foi determinada utilizando a metodologia da gota sésil proposto por Kaelble (1970), Owens e Wendt (1969) e Rabel (1971). Nesta, são utilizados 5 diferentes solventes (água, glicerol, diiodometano, etilenoglicol e 1-bromonaftaleno) para a aquisição dos valores da componente polar, da componente dispersiva e o valor total da energia de superfície.

### 3.15. Ensaio mecânicos dos filmes de NFC

Foram realizados testes de tração nos filmes utilizando uma máquina de teste universal modelo AME-2kN da marca Oswaldo Filizola, equipada com célula de carga de 1kN. As amostras foram fundidas para a produção de filmes com espessura de 30 a 50  $\mu\text{m}$ , a partir destes foram produzidos corpos de prova retangulares com dimensões de 10 x 50 mm, os quais foram aclimatados até atingirem a umidade relativa constante de 50%, por, pelo menos 48h antes dos testes, seguindo a norma ASTM D882-12 (2012). A resistência a tração e o alongamento na ruptura foram retirados das curvas de tensão versus deformação, enquanto o módulo de Young foi calculado. Os testes foram realizados a uma taxa de deformação de 1 mm/s e com vão livre de 25 mm, sendo feitas 5 repetições para cada tratamento. Foi utilizado um micrometro para a medição da espessura dos filmes, sendo realizadas três medições no vão livre e utilizado o valor médio destes.

### 3.16. Opacidade dos filmes de NFC

A opacidade dos filmes de NFC foi determinada utilizando o espectrofotômetro CM-2600D da Konica Minolta, utilizando o sistema Cielab, com iluminante D65, ângulo de observação de  $10^\circ$  e luz especular incluída, sendo coletado os parâmetros  $L^*$  sob um padrão branco e sob um padrão preto. A opacidade foi calculada utilizando-se a Equação 7 (LAGO et al., 2021):

$$O = \frac{\left(\frac{L^*b}{L^*w}\right)}{T} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Onde: O é a opacidade ( $\%/ \mu\text{m}$ );  $L^*b$  é o  $L^*$  sob o padrão preto;  $L^*w$  é o  $L^*$  sob o padrão branco; T é a espessura da amostra ( $\mu\text{m}$ ).

### **3.17. Microscopia Confocal (MC) e rugosidade dos filmes de NFC**

Para a montagem das lâminas, uma amostra de filme foi posicionada para cada tratamento sob uma destas. A captura das imagens foi feita utilizando um microscópio confocal Olympus LEXT OLS5100. As medições de rugosidade foram realizadas por meio do software Olympus Stream, ao qual utilizou os parâmetros preconizados pela norma ISO 4287:1997 (1997).

### **3.18. Análise Estatística**

Para comparação das análises das NFC com diferentes tratamentos químicos, foi utilizada a variância para um delineamento inteiramente casualizado, seguido pelo teste de Tukey, ambos com 95% de nível de significância.

## 4. RESULTADOS DA PESQUISA

### 4.1. Caracterização das fibras com tratamentos de fosforilação

#### 4.1.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros das fibras com tratamentos de fosforilação nas diferentes concentrações de reagentes e tempo de tratamento térmico podem ser visualizados na Figura 3. Os picos 3335, 1710 e 1652 indicam respectivamente as ligações O-H, C=O e os grupos carbonil (BENHAMOU et al., 2021; PATOARY et al., 2021), são indicativos da ligação da ureia nas fibras e a maior intensidade do pico a maior quantidade desse reagente químico. A ureia foi totalmente ou quase totalmente degradada termicamente em todos os tratamentos, com exceção do tratamento de 5 minutos na proporção 1:2:2, o que indica que este tempo é curto para a reação com tais proporções de reagente.

Os picos 1230, 910 e 934 indicam respectivamente as ligações P=O, P-OH e P-O-C (BENHAMOU et al., 2021; PATOARY et al., 2021), se referem as ligações que o fósforo realiza com a celulose durante a reação de substituição, no qual ele se liga aos grupos hidroxila livres de carbono, ou a grupos éter ou éster já presentes na celulose (KOKOL et al., 2015), portanto, são um indicativo da fosforilação da celulose. Em todos os tratamentos houve presença dos picos que indicam a presença de fósforo na celulose, exceto para o tratamento 1:1:1 5 min, indicando que a proporção de reagentes foi insuficiente, pois não foi observada a mesma tendência no tratamento 1:2:2 5min.

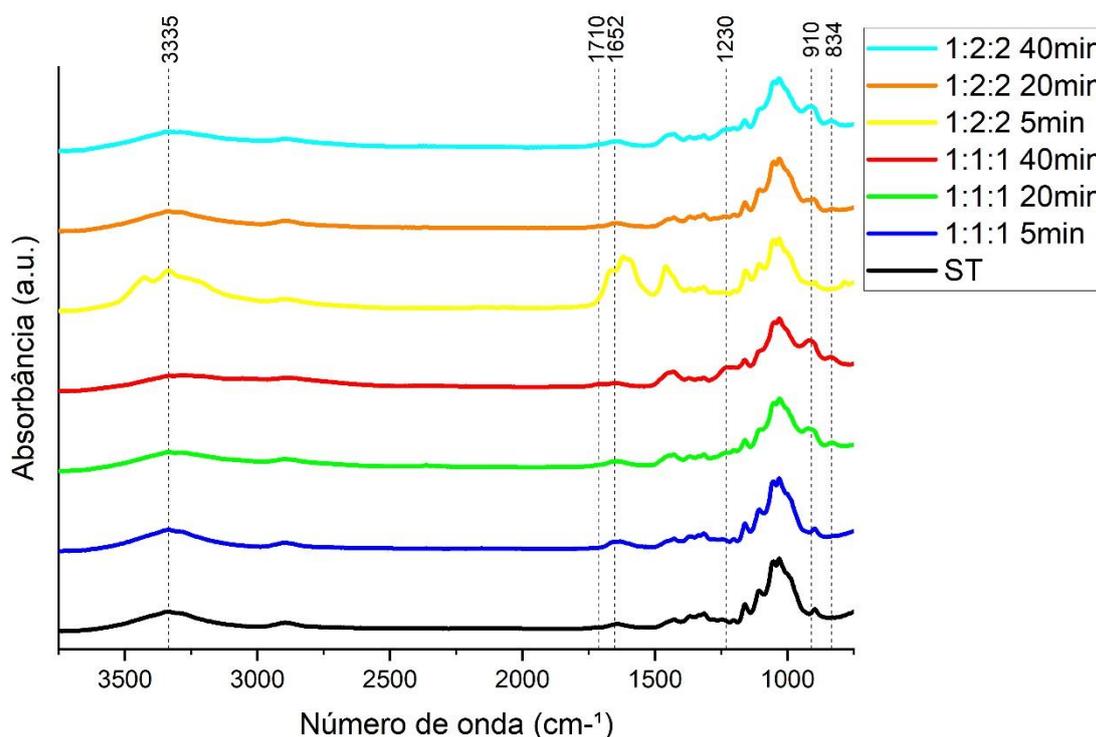


Figura 3: Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier para cada tratamento.

Fonte: Produção do próprio autor.

#### 4.1.2. Termogravimetria (TG)

Os valores de termogravimetria para as fibras com tratamentos de fosforilação são apresentados na Figura 4. De acordo com Kokol et al. (2015) a degradação térmica das fibras celulósicas apresenta dois estágios, o primeiro ocorre entre 25°C e 140°C e consiste na remoção da água das fibras, o segundo estágio ocorre a aproximadamente 350°C e ocorre a degradação térmica da celulose.

As fibras tratadas com fósforo tiveram a primeira fase de degradação térmica antecipada devido os grupos fosfóricos atuarem como catalisadores para a degradação inicial da celulose (KOKOL et al., 2015; ROL et al., 2019). Contudo o tratamento com fósforo tem sido usado como retardante de fogo pela sua capacidade de formação de carvão vegetal (CAMARERO ESPINOSA et al.; 2013), durante a carbonização da fibra ocorre a liberação de ácido fosfórico que catalisa a desidratação da celulose para formar uma estrutura de carbonácea, como o carvão vegetal (ALONGI et al., 2015). Essa estrutura colabora com a maior resistência térmica da

celulose por evitar a geração de componentes voláteis e proteger o material não carbonizado que está em contato com a chama (GHANADPOUR et al., 2015).

A maior resistência térmica da celulose nas fibras fosforiladas ocorreu no tratamento 1:2:2 40 min devido ao maior grau de substituição alcançado, ou seja, maior concentração de fosfato diamônico e maior energia fornecida para a reação, decorrente do maior tempo de tratamento térmico. Exceto o tratamento com 5 min em ambas as proporções, o restante apresentou potencial para ser utilizado para tratamento de fibras celulósicas, podendo ser utilizado como retardante de fogo, por exemplo (BENHAMOU et al., 2021).

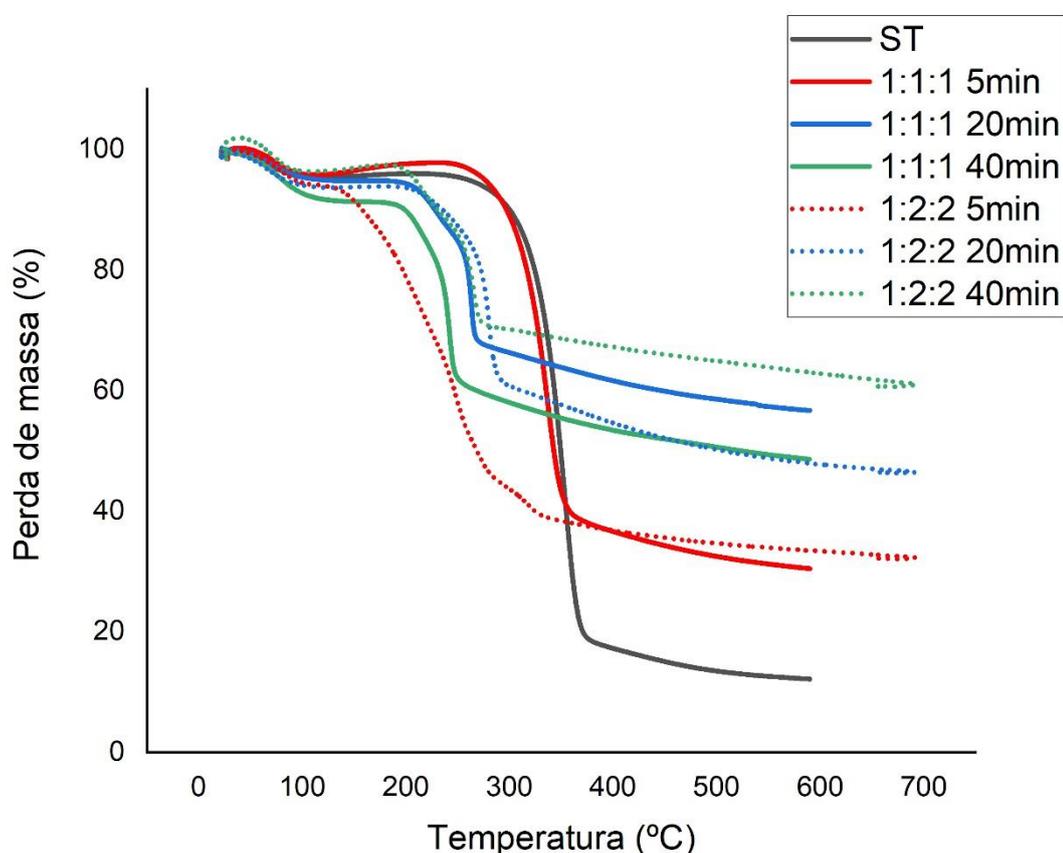


Figura 4: Termogravimetria de cada tratamento.

Fonte: Produção do próprio autor.

#### 4.1.3. Difração de Raio-X (DRX)

Os difractogramas dos filmes das fibras com os tratamentos de fosforilação podem ser vistos na Figura 5. O pico  $2\theta = 22,7^\circ$  está relacionado ao plano cristalino (200), enquanto em  $2\theta = 15,7^\circ$  há sobreposição de picos do plano (1-10) e do plano

(110), em  $2\theta = 35^\circ$  há um pequeno alo indicando o plano (004), sendo o resultado da sobreposição de diversos pequenos picos (French, 2014; Nam et al., 2016).

A cristalinidade da celulose está diretamente relacionada a intensidade dos picos, sendo também inversamente proporcional ao halamorfo (Figura 4B), ocultando pequenos picos próximos a  $2\theta = 23^\circ$ . Os planos (012) e (102) foram observáveis através da técnica de deconvolução, o que demonstrou não haver orientação preferencial da celulose (French, 2014). Não foi possível observar o pico  $1\beta$  para o tratamento 1:2:2 5min na aquisição dos difractogramas devido ao excesso de reagente químico que não reagiu com a celulose devido ao baixo tempo de tratamento térmico.

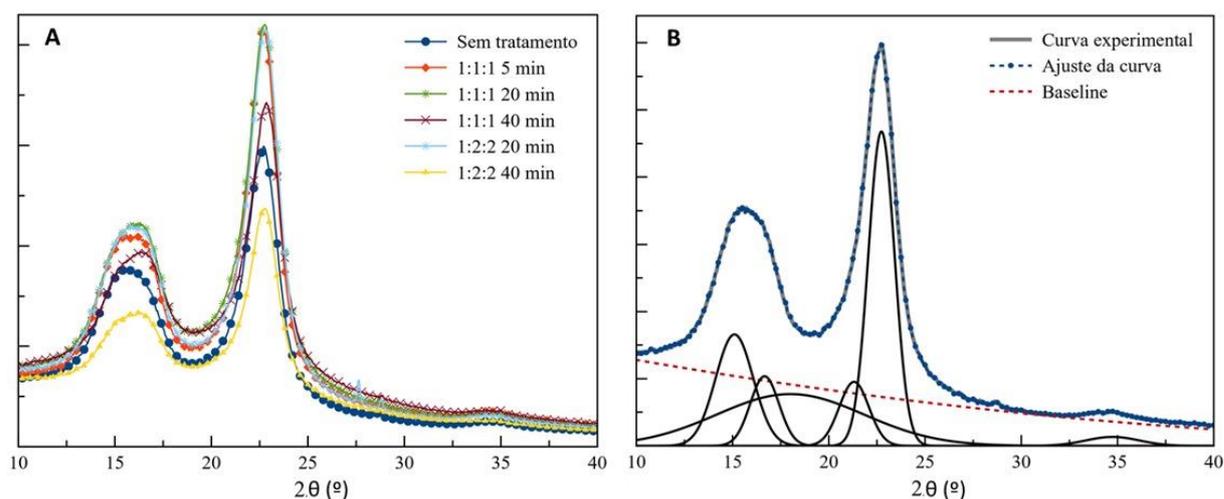


Figura 5: Difração de raios-X para cada tratamento.

Legenda: A: Padrão de difração de raios-X (DRX) para cada tratamento. B: Deconvolução típica usada em difractogramas.

Fonte: Produção do próprio autor.

A Tabela 2 mostra os valores da fração cristalina, tamanho do cristal e o número de cadeias de celulose nas fibras com os tratamentos de fosforilação. Os tratamentos térmicos com 40 min causaram redução da fração cristalina devido a exposição demasiada ao calor e no tratamento 1:1:1 5 min ainda houve a redução do tamanho do cristal. Experimentos realizados por Rol et al. (2020) indicam que concentrações de até 2,9 mmol/g não promoveram mudanças na fração cristalina das fibras de celulose pré-tratadas com fosforilação, portanto, indicando sua capacidade de melhorar a fibrilação sem uma perda morfológica significativa da fibra celulósica. Noguchi et al.

(2017) reforçam que os grupos fosfatos são introduzidos na celulose sem que haja alteração em sua estrutura cristalina. A inserção de grupos fosfóricos na celulose é em sua grande maioria nas regiões amorfas (KOKOL et al., 2015). Portanto, nas concentrações utilizadas, os grupos fosfatos não tendem a causar modificações morfológicas nas fibras celulósicas, porém, podem resultar em melhorias no processo de fibrilação.

Tabela 2: Fração cristalina, tamanho do cristal e cadeias de celulose por cristal das NFC das fibras com os tratamentos de fosforilação.

Tratamento químico	Tratamento térmico	FC (%)	CS (nm)	CCC
-	-	68,89	14,3	361
1:1:1	5	68,17	14,3	361
	20	68,63	14,3	361
	40	60,29	13,9	324
1:2:2	5	-	-	-
	20	68,46	14,3	361
	40	66,24	14,3	361

Legenda: FC: Fração cristalina, CS: Tamanho do cristal, CCC: Cadeias de celulose por cristal.

Fonte: Produção do próprio autor.

## 4.2. Consumo energético durante a fibrilação mecânica

O processo de fibrilação mecânica demanda alto consumo energético (BUFALINO et al., 2015), onde a utilização de um pré-tratamento visa a diminuição deste gasto, ao facilitar o processo (ROL et al., 2019). Portanto, ao observar a Figura 6 e a Tabela 3, nota-se que os tratamentos com fósforo apresentaram redução no consumo energético. Todos os tratamentos foram eficientes no objetivo de reduzir o gasto energético da fibrilação, os melhores resultados foram dos tratamentos 1:1:1 20 min, 1:1:1 40 min e 1:2:2 5 min.

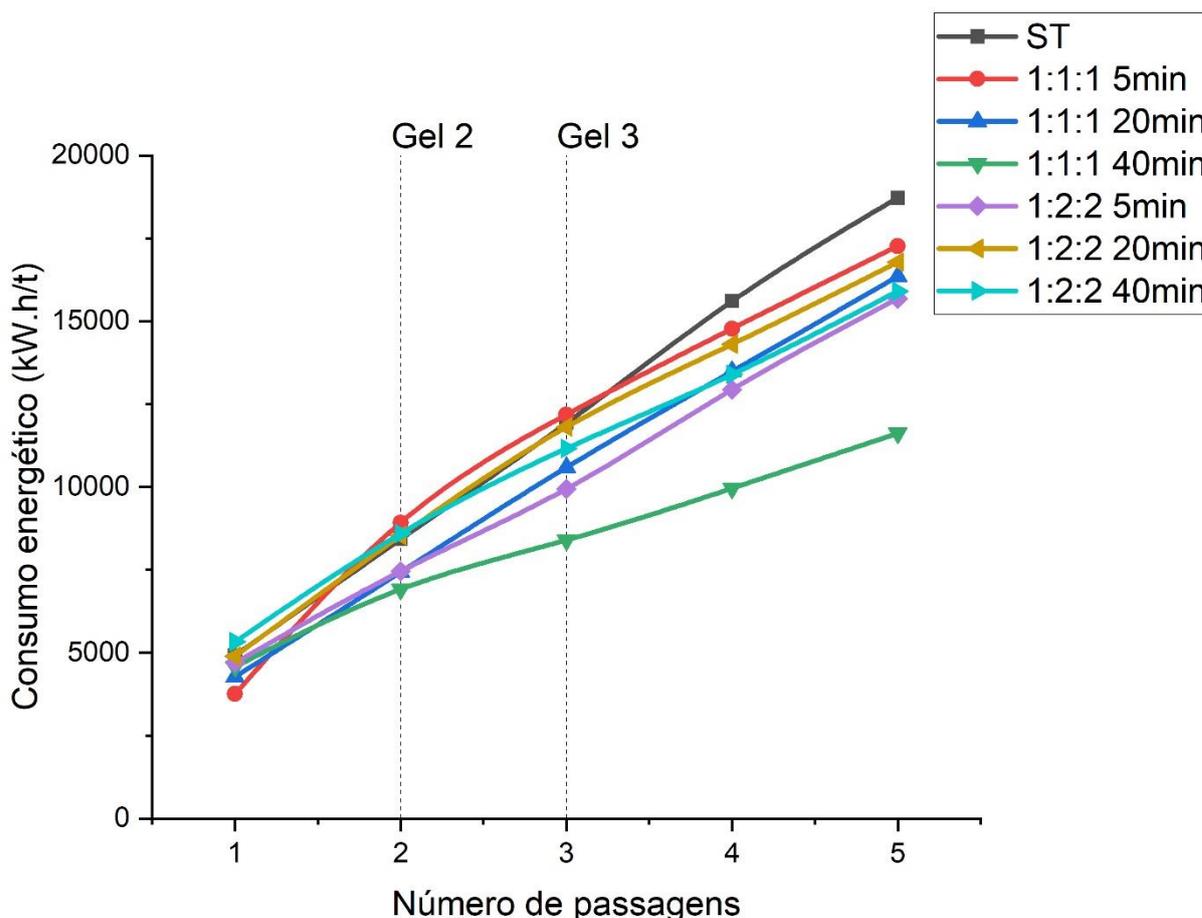


Figura 6: Consumo energético total após a passagem no fibrilador.

Legenda: Gel 2: Passagem onde todas as fibras pré-tratadas adquiriram o aspecto de gel. Gel 3: Passagem onde as fibras sem tratamento adquiriram o aspecto de gel.

Fonte: Produção do próprio autor.

Segundo Kokol et al. (2015), a reação de fosforilação leva a uma interrupção das pontes de hidrogênio e a uma expansão da distância intermolecular ao realizar a reação de substituição dos grupos hidroxil, o que facilita a fibrilação das fibras de celulose. Na concentração do reagente de 1:1:1, o tempo do tratamento térmico leva a um maior grau de substituição, impactando significativamente na redução do gasto energético.

Ghanadpour et al. (2015), afirmam que o grau de substituição está diretamente ligado a fatores como razão molar do agente fosforilante, tempo de reação e temperatura. Portanto, o aumento do tempo de reação e o aumento da razão molar do agente fosforilante devem levar a um menor gasto energético, uma vez que quanto maior for o grau de fosforilação, o processo de fibrilação mecânica é facilitado. Porém, a concentração 1:2:2 apresenta comportamento inverso, em que o maior tempo de

reação levou a um menor grau de substituição, refletido em um aumento do gasto energético durante a fibrilação.

Tabela 3: Número de passagens e gasto energético para a formação de gel durante a fibrilação por tratamento.

<b>Tratamento</b>	<b>NPFG</b>	<b>CEFG (kW.h/t)</b>	<b>Economia (%)</b>
ST	3	11927	-
1:1:1 5min	2	8922	25,2
1:1:1 20min	2	7434	37,7
1:1:1 40min	2	6914	42,0
1:2:2 5min	2	7459	37,5
1:2:2 20min	2	8536	28,4
1:2:2 40min	2	8595	27,9

Legenda: NPFG: Número de passagens para formação de gel. CEFG: Consumo energético para a formação de gel.

Fonte: Produção do próprio autor.

### **4.3. Morfologia das NFC**

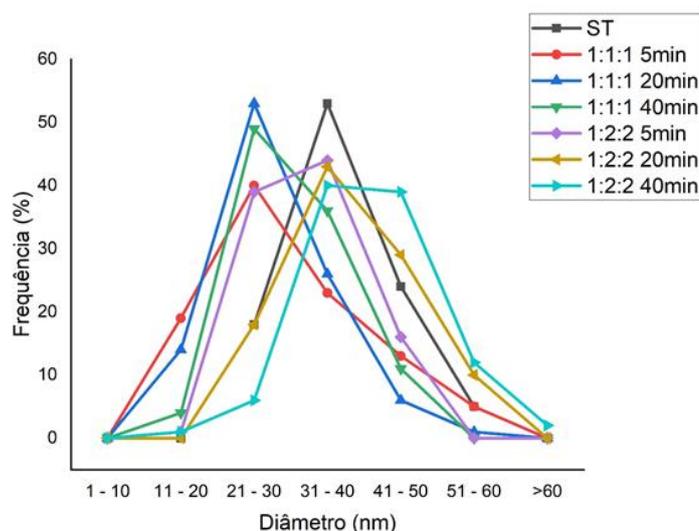
#### **4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Os diâmetros médios das NFC são apresentados na Tabela 4. Nem todos os tratamentos colaboraram com a redução do diâmetro das NFC.

Os tratamentos de 1:2:2 20min e 1:2:2 40min apresentaram diâmetros maiores ou iguais ao do material sem tratamento. O tratamento de fosforilação age através da reação de substituição, esta leva a um distanciamento entre as NFC, onde quanto maior for o grau de substituição, maior será o distanciamento, contribuindo assim para a produção de NFC de menores diâmetros, portanto, tal resultado para os tratamentos 1:2:2 20min e 1:2:2 40min é indicativo de um tratamento de fosforilação ineficiente. Adicionalmente, pode-se dizer que todos os tratamentos com proporção de 1:1:1 de reagentes contribuíram para obtenção de NFC com menores diâmetros.

Tabela 4: Diâmetros das NFC.

Tratamento	Diâmetro (nm)
ST	37,1 ± 7,1 <sup>b</sup>
1:1:1 5min	29,5 ± 9,6 <sup>d</sup>
1:1:1 20min	28,4 ± 7,7 <sup>d</sup>
1:1:1 40min	31,0 ± 7,1 <sup>c</sup>
1:2:2 5min	32,9 ± 6,9 <sup>c</sup>
1:2:2 20min	38,3 ± 8,6 <sup>b</sup>
1:2:2 40min	41,6 ± 8,0 <sup>a</sup>



Fonte: Produção do próprio autor. Figura 7. Distribuição dos diâmetros das NFC.

Fonte: Produção do próprio autor.

A Figura 7 mostra a distribuição da frequência dos diâmetros das NFC, é possível observar que praticamente todas as medições apresentaram diâmetro entre 10 e 60 nm. É possível observar também que a distribuição dos diâmetros das NFC foi bem semelhante à distribuição normal, com os diâmetros médios situados na classe de maior frequência do diâmetro e uma distribuição que vai aumentando a frequência das bordas para o centro. Os tratamentos 1:1:1 apresentaram maior frequência de diâmetros entre 21-30 nm, de modo que as fibras pré-tratadas na proporção de 1:2:2 e as ST apresentaram maior concentração de NFC nas maiores classes diamétricas.

Na Figura 8 são apresentadas as imagens geradas da microscopia eletrônica de varredura, onde as NFC são indicadas por seta. Foram observados resíduos químicos provenientes do tratamento de fosforilação e encontram-se destacados nas imagens em um retângulo vermelho. Estes resíduos químicos presentes nas superfícies dos fragmentos de fibras e nas NFC podem bloquear os sítios OH e assim prejudicar as ligações entre as moléculas de celulose e conseqüentemente reduzir as propriedades mecânicas dos filmes. Os tratamentos com concentração de reagente de 1:1:1 apresentaram imagens com superfícies mais homogêneas, decorrentes dos menores diâmetros de NFC.

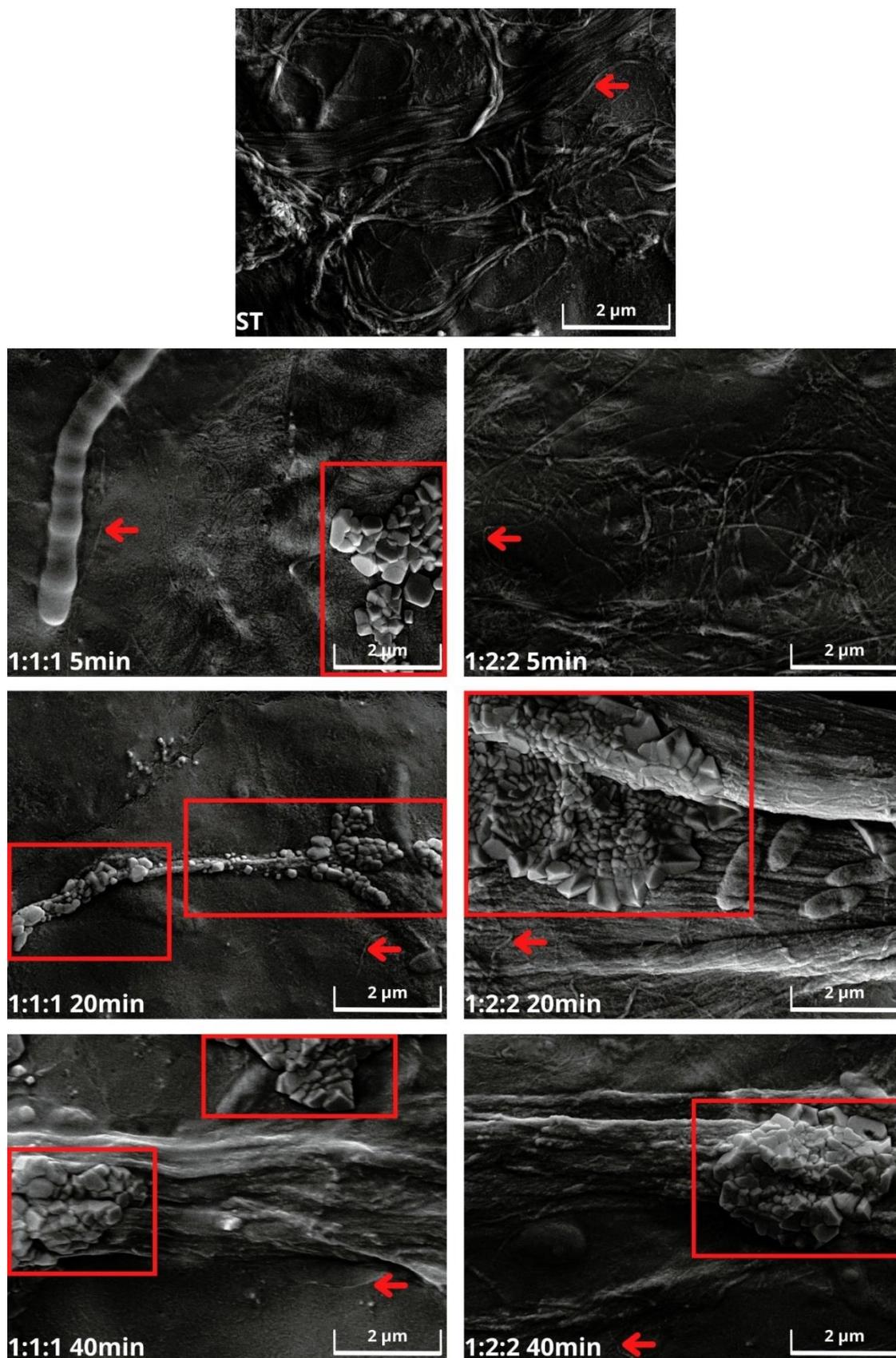


Figura 8: Microscopia eletrônica de transmissão com aumento de 100.000.

Fonte: Produção do próprio autor.

### 4.3.2. Turbidez das suspensões de NFC

Na Figura 9 estão apresentados os resultados de turbidez. O valor da turbidez mais próximo de zero é indicado pela redução da partícula em nanoescala em suspensão, ou seja, quanto menor for o valor de turbidez, maior será o grau de fibrilação do material (DESMASIONS et al., 2017), as NFC sem pré-tratamento apresentaram os maiores valores de turbidez. Portanto, a turbidez indica que todos os tratamentos apresentaram maior grau de fibrilação quando comparados ao material sem tratamento. O tratamento 1:1:1 20 min apresentou o menor valor de turbidez, tal comportamento é explicado pelo menor diâmetro de suas NFC.

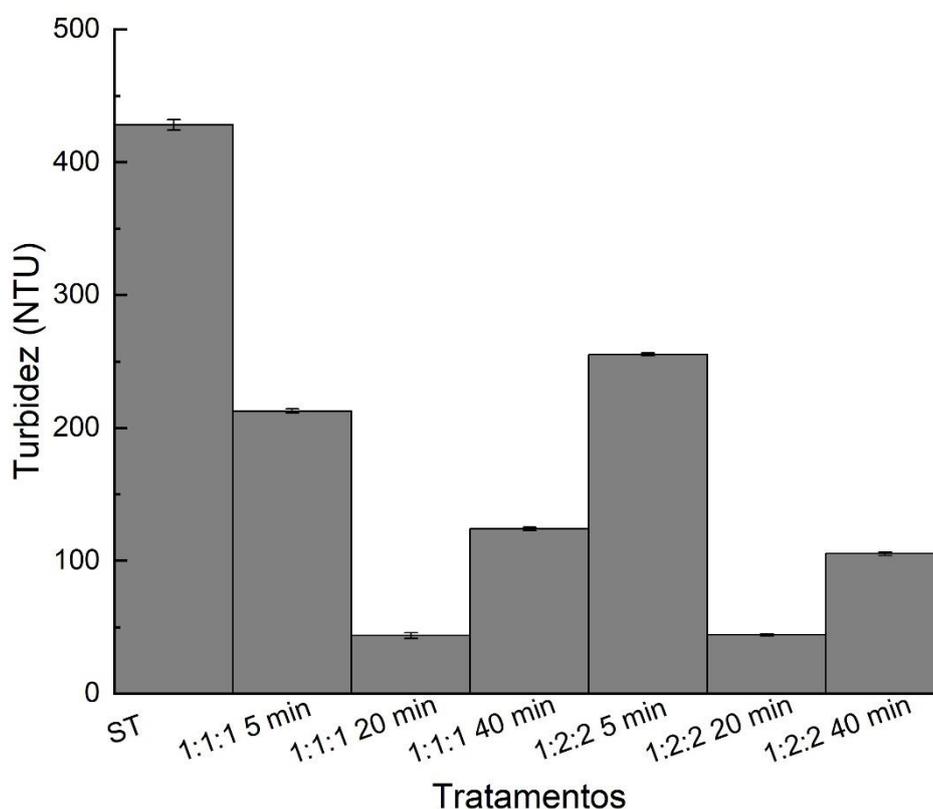


Figura 9: Turbidez do sobrenadante para cada tratamento químico e térmico.

Fonte: Produção do próprio autor.

### 4.3.3. Decantação, ângulo de contato, molhabilidade e componente polar da energia de superfície

Na Tabela 5 são apresentados os valores de decantação, ângulo de contato, molhabilidade e componente polar da energia de superfície. O ensaio de decantação é o método qualitativo de avaliar a estabilidade das dispersões, uma vez que quanto maior for a estabilidade desta, menor será a quantidade de precipitado ao final do ensaio, aglomerado das NFC são submetidos a gravidade e conseqüente decantação (SILVA et al., 2021).

Durante o ensaio de decantação de 8h, apenas as NFC sem pré-tratamento e nos tratamentos de 1:1:1 40 min e o 1:2:2 5 min decantaram, em valores respectivamente de 8,96; 7,41 e 12,96%, sendo estatisticamente iguais (Tabela 5). De maneira geral, o ensaio de decantação indica uma alta estabilidade para todos os tratamentos, indicando que as forças de Van der Waals são mais fortes que a força de repulsão eletrostática da superfície (FUKUZUMI et al., 2014).

Tabela 5: Material decantado, ângulo de contato, molhabilidade e componente polar da energia de superfície das NFC com tratamento de fosforilação.

Tratamento	Decantado (%)	Ângulo de contato com a água (°)	Molhabilidade (°/s)	Componente polar (mN/m)
ST	8,96 ± 6,92 <sup>a</sup>	35,9 ± 2,8 <sup>d</sup>	0,027 ± 0,016 <sup>c</sup>	28,28 ± 4,73 <sup>a</sup>
1:1:1 5min	0,00 ± 0,00 <sup>b</sup>	48,6 ± 2,6 <sup>c</sup>	0,024 ± 0,013 <sup>c</sup>	17,20 ± 4,09 <sup>a</sup>
1:1:1 20min	0,00 ± 0,00 <sup>b</sup>	67,4 ± 1,1 <sup>b</sup>	0,077 ± 0,018 <sup>c</sup>	3,39 ± 2,82 <sup>c</sup>
1:1:1 40min	7,41 ± 0,89 <sup>a</sup>	43,4 ± 0,7 <sup>c</sup>	0,189 ± 0,056 <sup>a</sup>	6,92 ± 8,37 <sup>b</sup>
1:2:2 5min	12,96 ± 1,68 <sup>a</sup>	85,3 ± 5,1 <sup>a</sup>	0,012 ± 0,001 <sup>c</sup>	1,24 ± 2,19 <sup>c</sup>
1:2:2 20min	0,00 ± 0,00 <sup>b</sup>	74,3 ± 0,8 <sup>b</sup>	0,050 ± 0,010 <sup>c</sup>	1,51 ± 2,25 <sup>c</sup>
1:2:2 40min	0,00 ± 0,00 <sup>b</sup>	70,9 ± 1,4 <sup>b</sup>	0,092 ± 0,014 <sup>b</sup>	3,18 ± 3,42 <sup>c</sup>

Fonte: Produção do próprio autor.

Todos os tratamentos apresentaram maior ângulo de contato que o material sem tratamento. Segundo Lago et al. (2021), ângulos de contato inferiores a 90° são indicativos de materiais hidrofílicos, onde quanto maior o ângulo, mais hidrofóbico o material será, portanto, todos os tratamentos levaram ao aumento da hidrofobicidade. O aumento do ângulo de contato pode estar relacionado a uma melhor ligação entre as NFC dos filmes, uma vez que isso diminui o número de ligações que o material

pode realizar com a água (LAGO et al., 2021). Portanto, é possível observar que o aumento do tempo de reação foi positivo para a proporção 1:1:1, com o tempo de 40 minutos sendo excessivo para esta proporção, enquanto para a proporção 1:2:2 o aumento do tempo de reação foi negativo, levando a uma diminuição das ligações das NFC.

A molhabilidade é a habilidade que um material sólido tem de atuar com interface para um fluido (GHASEMI et al., 2018), portanto, está diretamente relacionada ao potencial do material em atuar como material de barreira (LAGO et al., 2021). Sendo assim, apenas os tratamentos 1:1:1 40 min e 1:2:2 40 min não são indicados para serem aplicados em ocasiões que necessitam de propriedades de barreira, uma vez que são os únicos que apresentaram pioras dessa propriedade.

Somente o componente polar da energia de superfície apresentou diferenças estatísticas em seus valores, este comportamento está diretamente relacionado ao quanto o material está hidrofobizado, onde menores valores indicam uma maior hidrofobização (TONOLI et al., 2012). O comportamento apresentado na componente polar corrobora com o observado para o ângulo de contato, onde o aumento da proporção dos reagentes e do tempo de tratamento para a proporção 1:1:1 contribui para um aumento da hidrofobicidade do material, de modo que o tempo de 40 minutos foi considerado excessivo, enquanto a proporção 1:2:2 levou a uma redução da hidrofobicidade do material.

#### **4.4. Opacidade dos filmes de NFC**

Na Tabela 6 são apresentados os valores da opacidade para cada um dos tratamentos. As NFC apresentam uma matriz de distribuição randômica, que juntamente com a formação de redes de hidrogênio, levam a refração da luz, impedindo assim a sua passagem (LAGO et al., 2021).

O tratamento 1:1:1 5min apresentou o menor valor de opacidade, o qual diferiu estatisticamente de todos os outros. Todos os demais tratamentos apresentaram valor igual ou superior estatisticamente ao encontrado no material sem tratamento. Tal fato pode ser um indicativo que o tratamento de fosforilação levou a produção de NFC com maior capacidade de interação entre si, ou seja, maior área superficial, levando a formação de filmes com um maior número de ligações entre as NFC.

Tabela 6: Opacidade dos filmes de NFC.

<b>Tratamento</b>	<b>Opacidade (%/μm)</b>
ST	$1,72 \pm 0,33$ <sup>c</sup>
1:1:1 5min	$1,37 \pm 0,02$ <sup>d</sup>
1:1:1 20min	$1,98 \pm 0,08$ <sup>b</sup>
1:1:1 40min	$2,19 \pm 0,14$ <sup>b</sup>
1:2:2 5min	$2,26 \pm 0,27$ <sup>b</sup>
1:2:2 20min	$1,68 \pm 0,12$ <sup>c</sup>
1:2:2 40min	$2,53 \pm 0,31$ <sup>a</sup>

Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 10 são apresentadas as fotos dos filmes feitos com as NFC tratadas com fosforilação.

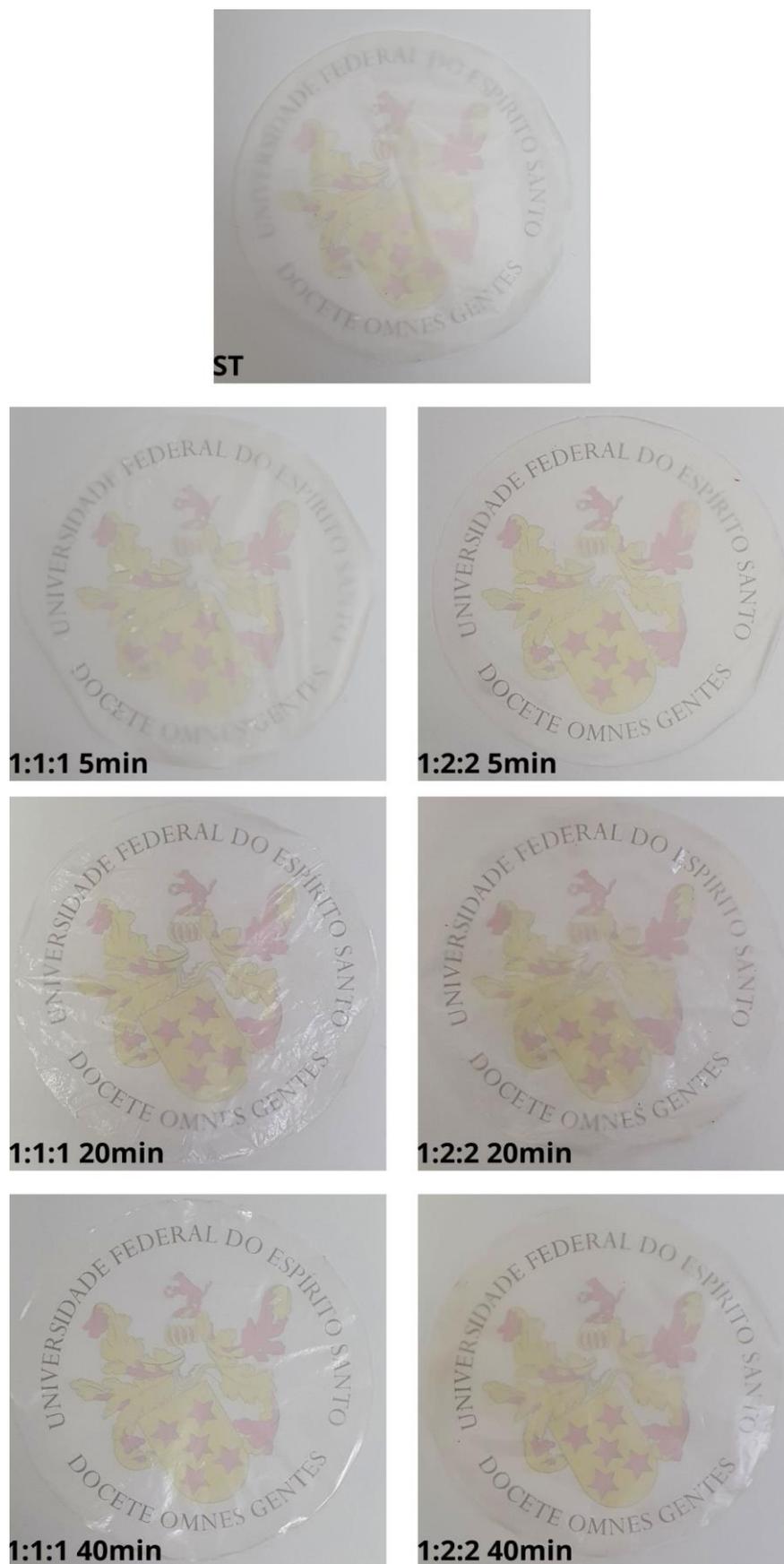


Figura 10: Filmes das NFC tratadas com fosforilação.

Fonte: Produção do próprio autor.

#### 4.5. Rugosidade dos filmes de NFC

Os parâmetros de rugosidade da superfície dos filmes estão apresentados na Tabela 7. Os parâmetros de rugosidade são especificados pela norma ISO 4287:1997 (1997), onde  $R_p$  e  $R_v$  são altura máxima do pico e profundidade máxima do vale, respectivamente, o parâmetro  $R_a$  é o desvio médio aritmético,  $R_z$  é a soma da altura máxima com a profundidade máxima do vale dentro do comprimento de referência e  $R\Delta q$  a raiz quadrada média da inclinação. Os tratamentos 1:1:1 5 min e 1:1:1 20 min apresentaram valores semelhantes aos ST, fator este que pode estar relacionado a quantidade de agregados de parede celular das fibras que não foram fibriladas.

Tabela 7: Rugosidade dos filmes de NFC.

Tratamento	$R_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_v$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_z$ ( $\mu\text{m}$ )	$R\Delta q$ ( $^\circ$ )
ST	$3,31 \pm 0,81^a$	$2,60 \pm 0,56^a$	$0,95 \pm 0,26^a$	$5,9 \pm 0,8^a$	$24,0 \pm 4,6^a$
1:1:1 5min	$2,93 \pm 0,64^a$	$2,24 \pm 0,60^a$	$0,99 \pm 0,25^a$	$5,2 \pm 1,2^a$	$20,0 \pm 5,8^b$
1:1:1 20min	$3,08 \pm 0,31^a$	$1,78 \pm 0,37^b$	$0,96 \pm 0,09^a$	$4,9 \pm 0,4^a$	$16,9 \pm 7,3^b$
1:1:1 40min	$0,41 \pm 0,05^c$	$0,44 \pm 0,12^c$	$0,17 \pm 0,04^c$	$0,8 \pm 0,1^c$	$5,1 \pm 0,7^d$
1:2:2 5min	$0,93 \pm 0,04^c$	$0,99 \pm 0,18^c$	$0,30 \pm 0,03^c$	$1,9 \pm 0,2^c$	$11,6 \pm 1,3^c$
1:2:2 20min	$0,63 \pm 0,19^c$	$0,69 \pm 0,34^c$	$0,24 \pm 0,13^c$	$1,3 \pm 0,5^c$	$6,8 \pm 2,3^d$
1:2:2 40min	$1,75 \pm 0,49^b$	$1,59 \pm 0,61^b$	$0,50 \pm 0,17^b$	$3,3 \pm 0,8^b$	$14,5 \pm 2,5^c$

Fonte: Produção do próprio autor.

A raiz quadrada média da inclinação ( $R\Delta q$ ) é um parâmetro híbrido, que representa a combinação dos parâmetros de amplitude e espaçamento, levando em consideração curvaturas (ISO 4287:1997, 1997). Este parâmetro foi o que melhor representou a superfície do filme devido as suas irregularidades decorrentes das ligações das NFC em função das dimensões variadas. O parâmetro  $R\Delta q$  reduziu com a aplicação do tratamento de fosforilação, ou seja, a superfície do filme apresentou superfície menos rugosa principalmente nos tratamentos com proporção de reagente de 1:1:1, sendo o tratamento 1:1:1 40 min com a superfície mais lisa, juntamente com o tratamento 1:2:2 20 min.

Os resultados de  $R\Delta q$  são condizentes com as imagens da Figura 11. No ST visualiza-se superfície com irregularidades devido às NFC com maiores dimensões, essa rugosidade no tratamento 1:1:1 reduziram com o aumento do tempo de tratamento térmico. Esse mesmo comportamento não foi encontrado para a

concentração de reagente de 1:2:2, visto que o tratamento 1:2:2 40 min apresentou mais irregularidades em relação ao tratamento 1:2:2 20 min.

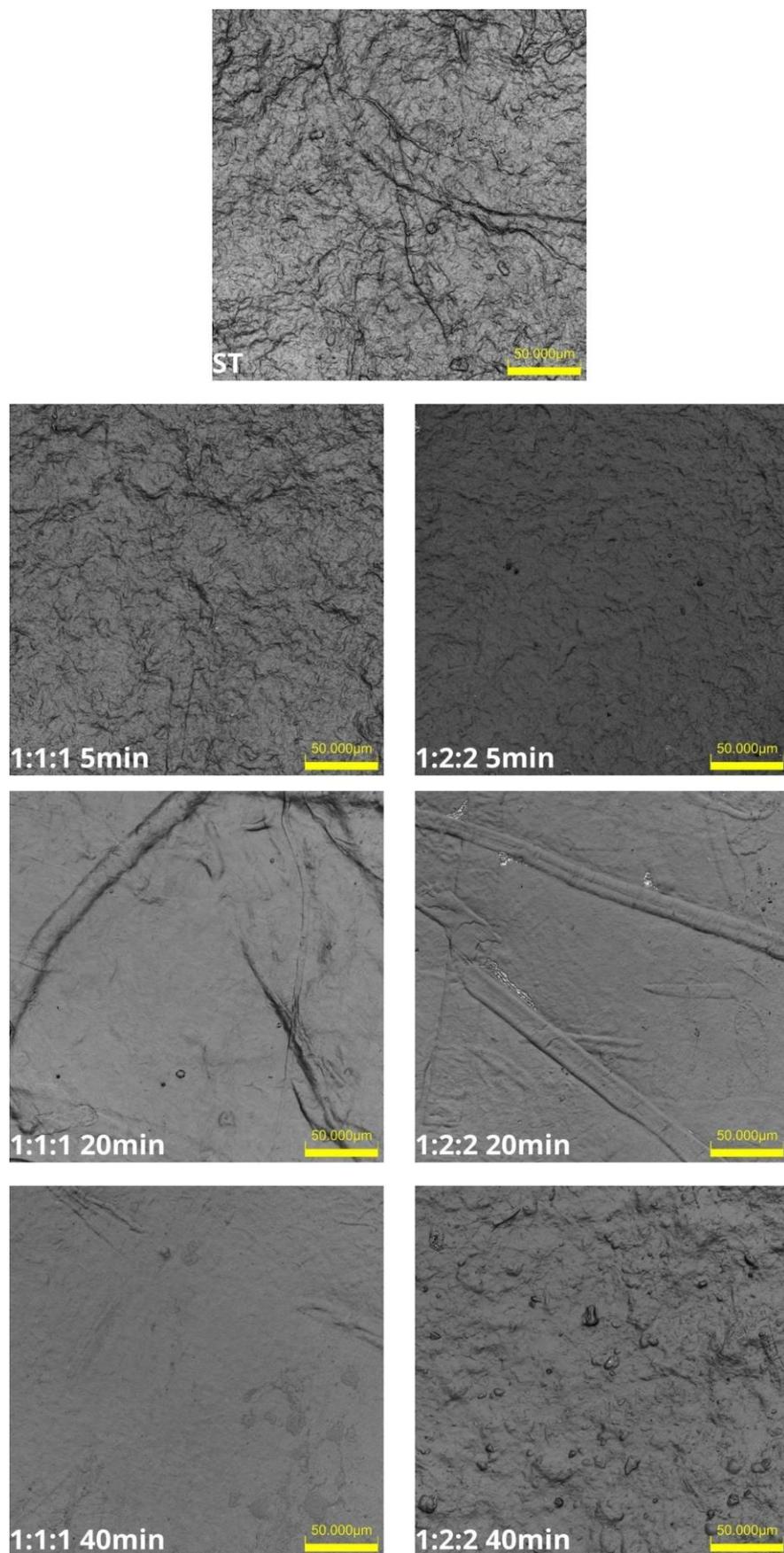


Figura 11: Microscopia confocal das NFC tratadas com fosforilação.

Fonte: Produção do próprio autor.

#### 4.6. Ensaio mecânicos dos filmes de NFC

As propriedades mecânicas dos filmes de NFC são apresentadas na Tabela 8. Segundo Spence et al. (2010), o aumento da densidade provocado pelo processo de fibrilação leva a um aumento na rede de ligações de hidrogênio do material e consequente aumento das propriedades mecânicas dos filmes.

Apesar de promover uma redução no tamanho das NFC, o tratamento de fosforilação não levou a um aumento das propriedades mecânicas dos filmes. Uma possível explicação é que os grupos fosfóricos se ligam aos grupos hidroxil livres da celulose, reduzindo assim o número destes disponível para formação de pontes de hidrogênio entre as NFC. Além disso, o tratamento também leva a quebra das pontes de hidrogênio, gerando menor coesão da matriz formada e impactando diretamente em suas propriedades mecânicas (GHANADPOUR et al., 2015; KOKOL et al., 2015; PATOARY et al., 2021) . Portanto, quanto mais eficiente for o tratamento de fosforilação, maior será a perda nas propriedades mecânicas.

Tabela 8: Propriedades mecânicas dos filmes de NFC.

<b>Tratamento</b>	<b>MOR (MPa)</b>	<b>MOE (GPa)</b>	<b>Deformação (%)</b>
ST	108,3 ± 3,0 <sup>a</sup>	5,6 ± 1,1 <sup>a</sup>	4,53 ± 1,47 <sup>a</sup>
1:1:1 5min	94,2 ± 13,4 <sup>a</sup>	4,2 ± 0,6 <sup>b</sup>	4,16 ± 0,41 <sup>a</sup>
1:1:1 20min	69,9 ± 16,8 <sup>b</sup>	4,4 ± 1,5 <sup>b</sup>	3,70 ± 0,87 <sup>b</sup>
1:1:1 40min	93,6 ± 16,9 <sup>a</sup>	4,5 ± 0,8 <sup>b</sup>	4,42 ± 0,89 <sup>a</sup>
1:2:2 5min	79,0 ± 14,4 <sup>a</sup>	4,0 ± 0,9 <sup>b</sup>	3,97 ± 0,47 <sup>a</sup>
1:2:2 20min	73,5 ± 11,9 <sup>b</sup>	7,8 ± 2,5 <sup>a</sup>	2,52 ± 0,51 <sup>b</sup>
1:2:2 40min	94,9 ± 20,9 <sup>a</sup>	5,1 ± 0,5 <sup>b</sup>	3,30 ± 0,89 <sup>a</sup>

Fonte: Produção do próprio autor.

## 5. CONCLUSÃO

A caracterização das fibras após o tratamento de fosforilação demonstrou que todos os tratamentos, exceto o 1:1:1 5min, apresentaram ligações entre o fósforo e a ureia com a celulose. Porém, o tratamento 1:2:2 de 5 minutos foi insuficiente para a reação, apresentando uma grande quantidade residual de reagentes. Já o tempo de 40 minutos foi excessivo, pois levou a degradação térmica da celulose, sendo esta, maior na proporção 1:1:1. Portanto, os tratamentos de 20 minutos foram os que apresentaram as melhores características das fibras, por não terem tido sua celulose degradada e nem a presença de reagentes residuais.

O tratamento de fosforilação foi eficiente na redução do gasto energético durante a fibrilação, levando a uma redução em todos os tratamentos, com destaque para o tratamento 1:1:1 40min, o qual apresentou a maior redução.

A caracterização das NFC demonstrou que os tratamentos de proporção 1:1:1 foram mais eficientes na redução do diâmetro médio destas, uma vez que isso só ocorreu para o tempo de 5 minutos na proporção 1:2:2. Todos os tratamentos produziram NFC mais hidrofóbicas e, com exceção dos tratamentos 1:1:1 40min e 1:2:2 5min, mais estável. Somente os tratamentos de 40 minutos para ambas as proporções apresentaram uma redução nas propriedades de barreira, portanto, não sendo indicados para tal uso.

Os filmes produzidos a partir das NFC tratadas com fosforilação apresentaram um aumento da opacidade em relação ao material não tratado, com exceção dos tratamentos 1:1:1 5min e 1:2:2 20min. Todos os tratamentos levaram a uma redução da rugosidade do material.

Somente os tratamentos de 20 minutos para ambas as proporções apresentaram uma redução no MOR e na deformação do material, enquanto o tratamento 1:2:2 20min foi o único a não apresentar uma redução no MOE.

Considerando todas as análises feitas a proporção 1:1:1 aparenta ser a mais indicada, tal resultado é economicamente interessante, uma vez que há um menor gasto de reagentes nesta proporção. O tratamento 1:1:1 20min foi o que mais se destacou, apresentando uma melhoria na maioria das características estudadas.

## 6. REFERÊNCIAS

ALONGI, J.; CARLETTO, R. A.; BOSCO, F.; CAROSIO, F.; DI BLASIO, A.; CUTTICA, F.; ANTONUCCI, V.; GIORDANO, M.; MALUCELLI, G. Caseins and hydrophobins as novel green flame retardants for cotton fabrics. **Polymer Degradation and Stability**, v. 99, p. 111-117, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D882-12**: Standard test method for tensile properties in thin plastic sheeting. ASTM International, West Conshohocken, 2012, p. 11.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D724-99**: Standard test method for surface wettability of paper (angle-of-contact method). ASTM International, West Conshohocken, 1999, p. 4.

BALLESTEROS, J. E. M.; DOS SANTOS, V.; MÁRMOL, G.; FRIAS, M.; FIORELLI, J. Potential of the hornification treatment on Eucalyptus and pine fibers for fiber-cement applications. **Cellulose**, v. 24, p. 2275-2286, 2017.

BENHAMOU, A. A.; KASSAB, Z.; NADIFIYINE, M.; SALIM, M. H.; SEHAQUI, H.; MOUBARIK, A.; ACHABY, M. E. Extraction, characterization and chemical functionalization of phosphorylated cellulose derivates from Giant Reed Plant. **Cellulose**, v. 28, p. 4625-4642, 2021.

BESBES, I.; VILAR, M. R.; BOUFI, S. Nanofibrillated cellulose from Alfa, Eucalyptus and Pine fibres: Preparation, characteristics and reinforcing potential. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1198-1206, 2011.

BUFALINO, L.; NETO, A. R. S.; TONOLI, G. H. D.; FONSECA, A. S.; COSTA, T. G.; MARCON-CINI, J. M.; COLODETTE, J. L.; LABORY, C. R. G.; MENDES, L. M. How the chemical nature of Brazilian hardwoods affects nanofibrillation of cellulose fibers and film optical quality: **Cellulose**, v. 22, p. 3657-3672, 2015.

CAMARERO ESPINOSA, S.; KUHN, T.; FOSTER, E. J.; WEDER, C. Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis. **Biomacromolecules**, v. 14, n. 4, p. 1223-1230, 2013.

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

CORREIA, V. C.; VIVIANE, C.; SANTOS, V.; SAIN, M.; SANTOS S. F.; LEÃO, A. L.; SAVASTANO JR, H. Grinding process for the production of nanofibrillated cellulose based on unbleached and bleached bamboo organosolv pulp. **Cellulose**, v. 23, p. 2971-2987, 2016.

DESMASIONS, J.; BOUTONNET, E.; RUEFF, M.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. A new quality index for benchmarking of different cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, p. 318-329, 2017.

DIAS, M. C., MENDONÇA, M. C., DAMÁSIO, R. A. P., ZIDANES, U. L., MORI, F. A., FERREIRA, S. R., TONOLI, G. H. D. Influence of hemicelluloses content of Eucalyptus and Pinus fibers on grinding process for obtaining cellulose micro/nanofibrils. **Holzforschung**, v. 73, n.11, p. 1035-1046, 2019.

FÉLIX, F. T.; MARINHO, J. P. N.; SILVA, S. N.; AZEVEDO, D. M. F. S. Síntese e caracterização de compósitos de fosfato de cálcio e nanofibras de celulose visando aplicação no reparo de tecidos ósseos. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, p. 1209-1226, 2017.

FONSECA, C. S.; SILVA, T. F.; SILVA, M. F.; OLIVEIRA, I. R. C.; MENDES, R. F.; HEIN, P. R. G.; MENDES, L. M.; TONOLI, G. H. D. Micro/nanofibrilas celulósicas de eucalyptus em fibrocimentos extrudados. **Cerne**, v. 22, p. 59-68, 2016.

FRENCH, A. D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. **Cellulose**, v. 21, p. 885-896, 2014.

FUKUZUMI, H.; TANAKA, R.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Dispersion stability and aggregation behavior of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils in water as a function of salt addition. **Cellulose**, v. 21, p. 1553-1559, 2014.

GHANADPOUR, M.; CAROSIO, F.; LARSSON, P. T.; WAGBERG, L. Phosphorylated Cellulose Nanofibrils: A Renewable Nanomaterial for the Preparation of Intrinsically Flame-Retardant Materials. **Biomacromolecules**, v. 16, p. 3399-3410, 2015.

GHASEMI, S.; TAJVIDI, M.; GARDNER, D. J.; BOUSFIELD, D. W.; SHALER, S. M. Effect of wettability and surface free energy of collection substrates on the structure and morphology of dry-spun cellulose nanofibril filaments. **Cellulose**, v. 25, p. 6305-6317, 2018.

HUBER, T.; MUSSIG, J.; CURNOW, O.; PANG, S.; BICKERTON, S.; STAIGER, M. P. A critical review of all-cellulose composites. **J Mater Sci.**, v. 47, p. 1171-1186, 2012.

IOELOVICH, M.; LEYKIN, A.; FIGOVSKY, O. Study of cellulose paracrystallinity. **BioResources**, v. 5, p. 1393-1407, 2010.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 4287:1997**: Geometrical Product Specifications (GPS) – Surface texture: Profile method – Terms, definitions and surface texture parameters. ISO, Geneva, 1997, p. 25.

ISOGAI, A.; SAITO, T.; FUKUZUMI, H. Tempo-oxidized cellulose nanofibers. **Nanoscale**, v. 3, p. 71–85, 2011.

KAELBLE, D. H. Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. **The Journal of Adhesion**, v. 2, p. 66–81, 1970.

KANMANI, P.; ARAVIND, J.; KAMARAJ, M.; SURESHBABU, P.; KARTHIKEYAN, S. Environmental applications of chitosan and cellulosic biopolymers: A comprehensive outlook. **Bioresource Technology**, v. 242, p. 295-303, 2017.

KHALIL, H. A.; BHAT, A. H.; YUSRA, A. I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 963-979, 2012.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.

KOKOL, V.; BOZIC, M.; VOGRINCIC, R.; MATHEW, A. P. Characterization and properties of homo- and heterogenously phosphorylated nanocellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 125, p. 301-313, 2015.

LAGO, R. C.; OLIVEIRA, A. L. M.; DIAS, M. C.; CARVALHO, E. E. N.; TONOLI, G. H. D.; BOAS, E. V. B. V. Obtaining cellulosic nanofibrils from oat straw for biocomposite reinforcement: Mechanical and barrier properties. **Industrial Crops & Products**, v. 148, p. 112264, 2020.

LAGO, R. C.; OLIVEIRA, A. L. M.; SANTOS, A. A.; ZITHA, E. Z. M.; CARVALHO, E. E. N.; TONOLI, G. H. D.; BOAS, E. V. B. V. Addition of wheat straw nanofibrils to improve the mechanical and barrier properties of cassava starch-based bionanocomposites. **Industrial Crops & Products**, v. 170, p. 113816, 2021.

MARTINS, C. C. N.; DIAS, M. C.; MENDONÇA, M. C.; DURÃES, A. F. S.; SILVA, L. E.; FÉLIX, J. R.; DAMÁSIO, R. A. P.; TONOLI, G. H. D. Optimizing cellulose microfibrillation with NaOH pretreatments for unbleached *Eucalyptus* pulp. **Cellulose**, v. 28, p. 11519-11531, 2021.

MISHRA, R. K.; SABU, A.; TIWARI, S. K. Materials chemistry and the futurist eco-friendly applications of nanocellulose: Status and prospect. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 949-978, 2018.

MITBUMRUNG, W.; RUNGRAUNG, N.; MUANGPRACHA, N.; AKANITKUL, P.; WINUPRASITH, T. Approaches for extracting nanofibrillated cellulose from oat bran and its emulsion capacity and stability. **Polymers**, v. 14, n. 327, p. 1-15, 2022.

NADERI, A. Nanofibrillated cellulose: properties reinvestigated. **Cellulose**, v. 24, p. 1933-1945, 2017.

NADERI, A.; LINDSTROM, T.; WEISE, C. F.; FLODBERG, G.; SUNDSTROM, J.; JUNEL, K.; ERLANDSSON, J.; RONEBJORK, A. Phosphorylated nanofibrillated cellulose: production and properties. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 31, n. 1, p. 20-29, 2016.

NAM, S.; FRENCH, A. D.; CONDON, B. D.; CONCHA, M. Segal crystallinity index revisited by simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I $\beta$  and cellulose II. **Carbohydrate Polymers**, v. 135, p. 1-9, 2016.

NOGUCHI, Y.; HOMMA, I.; MATSUBARA, Y. Complete nanofibrillation of cellulose prepared by phosphorylation. **Cellulose**, v. 24, p. 1295-1305, 2017.

OWENS, D. K.; WENDT, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 13, p. 1741-1747, 1969.

PATOARY, M. K.; FAROOQ, A.; ZAAROUR, B.; LIU, L. Phosphorylated cellulose nanofibrils: structure-morphology-rheology relationships. **Cellulose**, v. 28, p. 4105-4117, 2021.

PENG, T.; LIN, Q.; TAI, Y. A.; WANG, Y. Applications of Cellulose Nanomaterials in Stimuli-Responsive Optics. **J. Agric. Food Chem**, p. 12940-12955, 2020.

POTULSKI, D. C.; LOPES, M. S.; BOLZON DE MUNIZ, G. I.; CARNEIRO, M. E.; ANDRADE, A. S. Influência da adição de celulose nanofibrilada (cnf) nas propriedades ópticas e físicas do papel. **Biofix Scientific Journal**, v. 3, p. 122-129, 2018.

POTULSKI, D. C.; VIANA, L. C.; BOLZON DE MUNIZ, G. I.; ANDRADE, A. S.; KLOCK, U. Caracterização de nanofilmes de celulose nanofibrilada obtida em diferentes consistências. **Scientia Forestalis**, v. 44, p. 361-372, 2016.

RABEL, W. Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren. **Farbe und Lack**, v. 77, n. 10, p. 997-1005, 1971.

ROL, F.; SILLARD, C.; BARDET, M.; YARAVA, J. R.; EMSLEY, L.; GABLIN, C.; LÉONARD, D.; BELGACEM, N.; BRAS, J. Cellulose phosphorylation comparison and analysis of phosphate position on cellulose fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 229, p. 1-11, 2020.

ROL, F.; BELGACEM, M. N.; GANDINI, A.; BRAS, J. Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils. **Prog. Polym. Sci**, v. 88, p. 241-264, 2019.

SILVA, L. E.; SANTOS, A. A.; TORRES, L.; MCCAFFREY, Z.; KLAMCZYNSKI, A.; GLENN, G.; NETO, A. R. S.; WOOD, D.; WILLIAMS, T.; ORTS, W.; DAMÁSIO, R. A. P.; TONOLI, G. H. D. Redispersion and structural change evaluation of dried microfibrillated cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 252, p. 117165, 2021.

SPENCE, K. L.; VENDITTI, R. A.; HABIBI, Y.; ROJAS, O. J.; PAWLAK, J. J. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: Mechanical processing and physical properties. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 5961-5968, 2010.

TARRÉS, Q.; BOUFI, S.; MUTJE, P.; DELGADO-AGUIAR, M. Enzymatically hydrolyzed and TEMPO-oxidized cellulose nanofibers for the production of nanopapers: morphological, optical, thermal and mechanical properties. **Cellulose**, v. 24, n. 9, p. 3943-3954, 2017.

TIBOLLA, H.; PELISSARI, F. M.; RODRIGUES, M. I.; MENEGALLI, F. C. Cellulose nanofibers produced from banana peel by enzymatic treatment: Study of process conditions. **Industrial crops and products**, v. 95, p. 664-674, 2017.

TONOLI, G.H. D.; BELGACEM, M. N.; BRAS J.; SILVA, M. A. P.; LAHR, F. A. R.; SAVASTANO JR, H. Impact of bleaching pine fibre on the fibre/cement interface. **J Mater. Sci.**, v. 47, p. 4167-4177, 2012.

WAGBERG, L.; WINTER, L.; ODBERG, L.; LINDSTROM, T. On the Charge Stoichiometry upon Adsorption of a Cationic Polyelectrolyte on Cellulosic Materials. **Colloids and Surfaces**, v. 27, p. 163-173, 1987.

WEIGAND, L.; MOSTAME, S.; BRANDT-TALBOT, A.; WELTON, T.; HALLET., J. P. Effect of pretreatment severity on the cellulose and lignin isolated from Salix using ionoSolv pretreatment. **Faraday discussions**, v. 202, p. 331-349, 2017.

WINTER, H. T.; CERCLIER, C.; DELORME, N.; BIZOT, H.; QUEMENER, B.; CATHALA, B. Improved colloidal stability of bacterial cellulose nanocrystal suspensions for the elaboration of spin-coated cellulose-based model surfaces. **Biomacromolecules**, v. 11, p. 3144-3151, 2010.