



LÍVIA RIBEIRO COSTA

**PRODUCTION, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF
CELLULOSE FIBERS AND NANOFIBRILS AND ITS
CLASSIFICATION BY NEAR INFRARED SPECTROSCOPY**

**LAVRAS – MG
2021**

LÍVIA RIBEIRO COSTA

**PRODUCTION, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF CELLULOSE FIBERS
AND NANOFIBRILS AND ITS CLASSIFICATION BY NEAR INFRARED
SPECTROSCOPY**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de Doutor.

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli
Orientador
Prof. Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein
Coorientador

**LAVRAS – MG
2021**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Costa, Lívia Ribeiro.

Production, characterization and application of cellulose fibers
and nanofibrils and its classification by near infrared spectroscopy /
Lívia Ribeiro Costa. - 2021.

152 p. : il.

Orientador(a): Gustavo Henrique Denzin Tonoli.

Coorientador(a): Paulo Ricardo Gherardi Hein.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2021.

Bibliografia.

1. Celulose e Papel. 2. Nanotecnologia. 3. Espectroscopia. I.
Tonoli, Gustavo Henrique Denzin. II. Hein, Paulo Ricardo
Gherardi. III. Título.

LÍVIA RIBEIRO COSTA

**PRODUCTION, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF CELLULOSE FIBERS
AND NANOFIBRILS AND ITS CLASSIFICATION BY NEAR INFRARED
SPECTROSCOPY**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 9 de julho de 2021.

Dra. Flaviana Reis Milagres Klabin

Dra. Livia Cássia Viana UFT

Dr. Fernando José Borges Gomes UFRRJ

Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein UFLA

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli
Orientador

**LAVRAS – MG
2021**

AGRADECIMENTOS

Durante esses anos de pesquisa que resultou nessa tese, conhecimentos foram adquiridos e desafios superados, mas sozinha seria impossível. Por isso, deixo aqui meus mais sinceros agradecimentos.

Primeiramente, agradeço a Deus por possibilitar a realização de mais uma conquista. Obrigada por estar presente comigo em todos os momentos da minha vida.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira (PPGCTM), aos professores e funcionários.

Ao professor Gustavo Tonoli, que aceitou orientar a minha tese. Obrigada por toda atenção, disponibilidade e colaboração.

Ao meu coorientador, professor Paulo Hein, que me acolheu desde o mestrado. Obrigada pelo convívio, amizade e valiosas sugestões que muito ajudaram no desenvolvimento desta tese.

Agradeço aos meus colegas do Laboratório de Nanotecnologia Florestal, que com o tempo tornaram-se amigos. Obrigada pelas conversas, trocas de experiências e cafés.

Às agências de fomento, em especial à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo aporte financeiro que me permitiu dedicar exclusivamente à pesquisa durante a pós-graduação.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) e ao Laboratório de Celulose e Papel (LCP) por permitirem a realização de parte das análises. À empresa Klabin por conceder os materiais a realização dos experimentos.

Aos membros da banca de defesa de projeto, qualificação e defesa da tese pelas sugestões que tanto contribuíram para a melhoria desta tese.

À minha família, pais, irmãos, namorado e amigos. Essa vitória não seria possível se vocês não estivessem ao meu lado!

Enfim, agradeço a todos que contribuíram de diferentes formas e níveis para a realização dessa pesquisa e conclusão do meu doutorado.

A vocês a minha ETERNA GRATIDÃO!

RESUMO

A existência de métodos alternativos, confiáveis e eficazes para caracterização de fibras e nanofibrilas de celulose permite que processos industriais sejam otimizados. A avaliação da consistência da polpa celulósica, qualidade das nanofibrilas e a aplicação desses materiais em papéis são assuntos pertinentes a serem estudados. Estudos têm indicado que as técnicas espectroscópicas são ferramentas promissoras para a caracterização de nanofibrilas, sobretudo no estado sólido. Entretanto, a caracterização de fibras/nanofibrilas celulósicas em meio aquoso ainda é um desafio na área espectrométrica. Assim, o objetivo deste estudo foi desenvolver uma solução rápida e confiável baseado em técnicas espectroscópicas para a avaliação das propriedades das fibras e nanofibrilas de celulose e desenvolver novos papéis utilizando a mistura desses materiais celulósicos. Para isso este estudo foi dividido em duas partes, sendo que a primeira parte apresenta o referencial teórico juntamente com as considerações gerais da tese e a segunda parte apresenta os artigos que dão suporte à tese. No primeiro artigo, regressões e redes neurais artificiais para estimar o teor de sólidos/consistência de polpa celulósica foram desenvolvidos com base em espectros no infravermelho próximo (NIR) (Artigo 1, publicado). O segundo artigo é dedicado à avaliação das nanofibrilas de celulose em suspensão para a estimativa da qualidade desse material por meio da espectroscopia no NIR (Artigo 2). O terceiro artigo teve por objetivo avaliar o desempenho físico e mecânico de folhas de papel com adição de diferentes proporções de nanofibrilas (Artigo 3, publicado). Os resultados indicaram que a técnica NIR possui grande potencial para avaliação de fibras e nanofibrilas de celulose de maneira rápida e confiável. Além disso concluiu-se que as nanofibrilas tiveram efeito relevante nas propriedades físicas e mecânicas dos papéis produzidos.

Palavras-chave: Polpa celulósica. Nanocelulose. Espectroscopia. Análise multivariada.

ABSTRACT

The existence of alternative, reliable and effective methods for characterization of cellulose fibers and nanofibrils allows industrial processes to be optimized. The evaluation of the consistency of cellulose pulps, the quality of nanofibrils and the application of these materials in paper are relevant subjects to be studied. Studies have indicated that spectroscopic techniques are promising tools for the characterization of nanofibrils, especially in the solid state. However, the characterization of cellulosic fibers/nanofibrils in aqueous media is still a challenge in the spectrometric area. Thus, the aim of this study was to develop a fast and reliable solution based on spectroscopic techniques for evaluating the properties of cellulose fibers and nanofibrils and also to develop new papers using the mixture of these cellulosic materials. For this, this study was divided into two parts, the first part presenting the theoretical framework together with the general considerations of the thesis and the second part presents the articles that support the thesis. In the first article, regressions and artificial neural networks to estimate the solids content of cellulose pulps were developed based on near infrared (NIR) spectra (Article 1, published). The second article is dedicated to the evaluation of cellulose nanofibrils in suspension to estimate the quality of this material through NIR spectroscopy (Article 2). The third article aimed to evaluate the physical and mechanical performance of paper sheets with the addition of different proportions of nanofibrils (Article 3, published). The results indicated that the NIR technique has great potential for evaluating cellulose fibers and nanofibrils quickly and reliably. Furthermore, it is concluded that nanofibrils had a relevant effect on the physical and mechanical properties of the papers produced.

Keywords: Cellulose pulps. Nanocellulose. Spectroscopy. Multivariate analysis.

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE	5
1.	INTRODUÇÃO.....	5
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	6
2.1.	Celulose e Nanocelulose.....	6
2.2.	Produção de nanofibrilas de celulose	9
2.3.	Características das nanofibrilas de celulose	10
2.4.	Aplicação de nanofibrilas na indústria de papel e celulose.....	14
2.5.	Espectroscopia no infravermelho próximo para avaliação das fibras e nanofibrilas.....	16
2.6.	Análise multivariada de dados espectrais.....	18
3.	CONSIDERAÇÕES GERAIS	20
	REFERÊNCIAS.....	21
	SEGUNDA PARTE – ARTIGOS.....	26
	ARTIGO 1 - ARTIFICIAL NEURAL NETWORK AND PARTIAL LEAST SQUARE REGRESSIONS FOR RAPID ESTIMATION OF CELLULOSE PULP DRYNESS BASED ON NEAR INFRARED SPECTROSCOPIC DATA	28
	ARTIGO 2 - NOVO MÉTODO BASEADO EM ESPECTROSCOPIA NO NIR PARA A PREDIÇÃO DA QUALIDADE DAS NANOFIBRILAS DE CELULOSE.....	53
	ARTIGO 3 - CELLULOSE NANOFIBRILS AS REINFORCEMENT IN THE PROCESS MANUFACTURE OF PAPER HANDSHEETS	95
	APÊNDICE A	122

PRIMEIRA PARTE

1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é a ciência que estuda a criação, manipulação e exploração de materiais na escala nanométrica (1 a 100 nm). Há séculos essa ciência está presente no contexto mundial, e como consequência dessa inovação têm sido desenvolvidos materiais e produtos com características únicas, associadas à dimensão nanométrica.

Na busca por materiais renováveis e biodegradáveis, tem se destacado as nanoceluloses. Além de causar reduzido impacto ambiental, esses materiais apresentam alta rigidez e resistência à tração, baixa densidade, alta superfície específica, transparência e biocompatibilidade (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS 2016). Deste modo, houve um aumento das pesquisas com celulose no campo da nanotecnologia.

As nanoceluloses são obtidas por diferentes processos e a partir de diversas fontes de materiais lignocelulósicos. As nanofibrilas de celulose são um tipo de material obtido das nanoceluloses e possuem inúmeras aplicações, por exemplo, como reforço em papéis (BELBEKHOUCHE et al., 2011).

A caracterização de nanopartículas e de seus produtos requerem tecnologias sofisticadas, baseadas em várias técnicas científicas que utilizam métodos ópticos, físicos, mecânicos e reológicos (MOSER; LINDSTROM; HENRIKSSON 2015). Porém esses métodos, na maioria das vezes, são onerosos e demorados, além de possuírem o campo de visão limitado pois necessitam da observação nos materiais na escala nanométrica. Por esse motivo, torna-se necessário a utilização de métodos confiáveis e eficazes para caracterização das nanofibrilas e para avaliar seus efeitos nos produtos baseados em nanopartículas.

As técnicas espectroscópicas são baseadas na interação da radiação eletromagnética com a matéria. Essas técnicas são classificadas de acordo com a região do espectro eletromagnético envolvida na medida. As regiões espectrais que têm sido empregadas incluem os raios γ , os raios X, ultravioleta (UV), visível (Vis), infravermelha (IV), radiofrequência (RF) e microondas (SKOOG et al. 2006).

Alguns estudos aplicaram as técnicas espectroscópicas para a caracterização de nanofibrilas, principalmente a espectrofotometria UV-Vis (BESBES et al. 2011; CHINGA-CARRASCO 2013; MOSER; LINDSTROM; HENRIKSSON 2015), espectroscopia no infravermelho próximo – NIR (POTULSKI et al. 2016; VIANA et al. 2016) e espectroscopia

no infravermelho médio – MIR (GUO et al. 2018). A maioria dos trabalhos utilizaram as nanofibrilas de celulose na forma de filmes para a aquisição dos espectros e conseguiram bons resultados utilizando UV-Vis para prever qualidade da fibrilação, NIR para prever propriedades mecânicas em filmes de nanofibrilas e FTIR para caracterização da adsorção de água de filmes.

O principal objetivo dos trabalhos encontrados na literatura sobre as técnicas espectroscópicas na caracterização de nanofibrilas é a identificação das moléculas presentes no material. Até então, não há trabalhos que utilizaram a espectroscopia no NIR para a avaliação da qualidade das nanofibrilas de celulose e estimativa da secagem em polpas celulósicas. Por esse motivo, são necessários mais estudos visando a aplicação dessa técnica para avaliação das polpas celulósicas e da qualidade das nanofibrilas principalmente em meio aquoso. Além disso mais estudos são necessários para entender o comportamento desses dois materiais (polpas celulósicas e nanofibrilas) quando são utilizados em conjunto para a fabricação de papéis.

Assim, o objetivo dessa tese é desenvolver método alternativo capaz de avaliar indiretamente a qualidade das fibras e das nanofibrilas de celulose.

Os objetivos específicos são:

- a) Desenvolver modelos para estimativa da secagem de polpa celulósica por espectroscopia no infravermelho próximo por regressão de mínimos quadrados parciais e redes neurais artificiais (ARTIGO 1).
- b) Avaliar as nanofibrilas de celulose na forma de suspensão por meio da espectroscopia no NIR para prever a sua qualidade (ARTIGO 2).
- c) Avaliar o desempenho físico e mecânico de folhas de papel reforçadas, durante a sua formação, com diferentes proporções de nanofibrilas (ARTIGO 3).

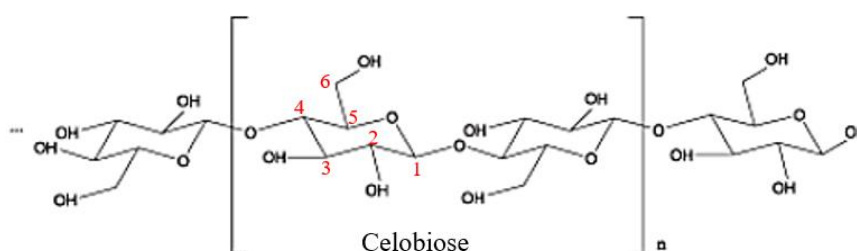
2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Celulose e Nanocelulose

A celulose é um biopolímero natural e renovável, derivada de uma grande variedade de fontes, tais como madeira, fibras de sementes (algodão, cobre, entre outros), *bast fibers* (linho, cânhamo, juta, ramie, entre outros), gramíneas (bagaço, bambu, entre outros), animais marinhos (tunicados), algas, fungos, invertebrados e bactérias (VARSHNEY; NAITHANI, 2011). A madeira é a principal matéria prima utilizada pela indústria para a produção de polpa celulósica e seus derivados.

Independentemente das fontes, a celulose consiste num polímero linear de alto peso molecular, constituído exclusivamente de unidades β -D-glicopirranose unidas por ligações glicosídica β -1-4, sendo essas unidades de repetição denominadas celobiose, como representado da Figura 1. Suas moléculas tendem a formar ligações de hidrogênio devido à disponibilidade dos grupos hidroxilas. Estas ligações são extremamente importantes para suas características físicas e químicas (SJÖSTROM, 1981).

Figura 1 - Esquema da estrutura molecular da celulose



Na madeira, além da celulose, encontram-se hemiceluloses, lignina e pequena quantidade de extrativos. A celulose está presente nas fibras, na forma das microfibrilas. Essas microfibrilas, por sua vez, são feitas de fibrilas elementares que comumente são consideradas como as menores unidades morfológicas das fibras (FREY-WYSSLING; MÜHLETHALER, 1963). As microfibrilas e as fibrilas elementares são referidas como celulose nanofibrilada ou agregados de fibrilas e microfibrilas. Os agregados de microfibrilas permitem a criação de regiões altamente ordenadas (cristalinas) e também regiões desordenadas (amorfias) (FREY-WYSSLING; MÜHLETHALER, 1963).

Nechporchuk; Belgacem e Bras (2016) definem nanocelulose como materiais celulósicos com pelo menos uma dimensão na escala nanométrica (1 a 100 nm). A nanocelulose pode ser produzida por diferentes métodos de várias fontes lignocelulósicas. Nechporchuk; Belgacem e Bras (2016) dividem a nanocelulose em dois grupos, dependendo das condições de produção, que influenciam nas dimensões, composição e propriedades:

- a) Nanocristais de celulose (CNC) ou *whiskers* de celulose
- b) Nanofibrilas de celulose (NFC), também conhecidas como celulose nanofibrilada (CNF), celulose microfibrilada (MFC) ou nanofibras de celulose.

O termo *whiskers* de celulose é usado para denominar domínios cristalinos de fibras celulósicas isolados por meio de hidrólise ácida, ou seja, são constituídos apenas pela fração cristalina das fibrilas de celulose. A morfologia dos CNC varia dependendo da fonte de

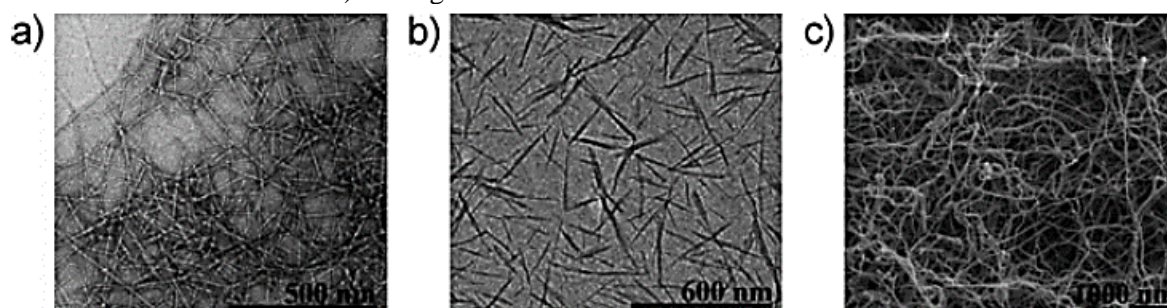
celulose. Segundo Nechyporchuk; Belgacem e Bras (2016), o diâmetro dos CNC variam de 3 a 35 nm e o comprimento de 200 a 500 nm.

A designação micro/nanofibrilas deve ser usada para designar micro e nanofibrilas flexíveis e longas consistindo em cadeias de celulose cristalinas e amorfas alternadas (ISO/TC 29:2005). Os CNC podem ser comparados a grãos de “arroz” e as CNFs semelhantes a “espaguete”. Por isso, os dois tipos de nanocelulose têm estruturas, dimensões e morfologias e, conseqüentemente, propriedades diferentes.

As NFC como material celulósico foi introduzido por Turbak et al. (1983) e Herrick et al. (1983) que produziram celulose com dimensões laterais em escala nanométrica, passando uma suspensão aquosa de polpa de madeira através de um homogeneizador de alta pressão. Durante esse tratamento, as redes de nanofibrilas fortemente emaranhadas, com ambos os domínios cristalino e amorfo, foram produzidas devido a altas forças de cisalhamento. O material resultante após a fibrilação são as CNF com diâmetro de 5 a 50 nm e comprimento de poucos micrômetros, segundo Nechyporchuk; Belgacem e Bras (2016). Além das CNF, geralmente os fragmentos de fibras também estão presentes mesmo após o processo de fibrilação (CHINGA-CARRASCO 2013).

Existem outros tipos de nanocelulose, como a nanocelulose bacteriana (BC) e as nanofibras de celulose eletrofiadas (ECNF). As CNC e as NFC são produzidas por desintegração de fibras de celulose em partículas de nanoescala (processo *top-down*), enquanto BC e ECNF são geradas por um acúmulo de nanofibras (processo *bottom-up*) (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016). Na Figura 2 é possível observar as estruturas típicas das CNF, CNC e BC.

Figura 2 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) de a) CNF e b) CNC; c) micrografia eletrônica de varredura de BC



Fonte: Klemm et al. (2011)

Ao longo deste trabalho o foco será em nanofibrilas de celulose. Termos diferentes como nanofibrilas ou nanofibras de celulose (NFC), microfibrilas de celulose (MFC) ou celulose

nano/microfibrilada (CNF) poderão ser usados durante o trabalho para se referir a essas estruturas.

As nanofibrilas de celulose apresentam-se de duas formas: em suspensão aquosa ou em filmes. A suspensão de nanofibrilas geralmente é similar a um gel devido às ligações de hidrogênio que se formam. A etapa que diferencia a suspensão dos filmes é a secagem. Então, após a secagem, as nanofibras se entrelaçam umas nas outras formando uma rede nanoporosa (BARDET; BALGACEM; BRAS, 2013).

Henriksson et al. (2007) definem filmes de nanopartículas de celulose como uma rede construída por nanofibrilas entrelaçadas com relação de aspecto superior a 100 e orientação aleatória das nanofibrilas. Durante a secagem ocorre maior adesão entre as nanofibrilas de celulose proporcionando maior resistência em filmes.

Além da alta resistência, os filmes de nanopartículas de celulose apresentam transparência, flexibilidade e baixo coeficiente de expansão térmica (WANG; LI; ZHANG 2013).

2.2. Produção de nanofibrilas de celulose

As nanofibrilas de celulose podem ser obtidas por procedimentos mecânicos e químicos. Esses métodos de produção das NFC geralmente compreendem várias operações, por esse motivo, existem várias condições de processamento usadas para produção de NFC. Assim, o processo de produção é uma combinação de diferentes operações, obtendo diferentes tipos de NFC.

Nechyporchuk, Belgacem e Bras (2016) ressaltam que as variedades de NFC diferem em morfologia (dimensões e a quantidade de fragmentos de fibras microscópicas residuais), química de superfície, cristalinidade, grau de polimerização, etc. Segundo Klemm et al. (2011) as NFC geralmente são produzidas por fibrilação de polpa de madeira submetidas à pressão mecânica antes e/ou após tratamento químico ou enzimático. Métodos mecânicos para a produção de micro ou nanofibrilas podem ser divididos em: refinação ou homogeneização de alto cisalhamento (IWAMOTO, NAKAGAITO; YANO, 2007; SYVERUD et al., 2011), microfluidização (ZIMMERMANN et al., 2010) e sonicação (CHEN et al., 2011; CHENG, WANG; RIALS, 2009).

A refinação e homogeneização são realizadas na presença de água, passando a suspensão de fibras de polpa através de um espaço relativamente estreito de um aparelho de disco. O microfluidificador é composto de uma bomba intensificadora para aumentar a pressão

e a câmara de interação para desfibrilar as fibras usando forças de cisalhamento e impacto contra fluxos colidindo e as paredes dos canais (ZIMMERMANN et al., 2010). A sonicação é realizada em uma suspensão de fibra para separar os feixes de micro/nanofibrilas na parede celular da fibra através da cavitação (PETERSSON; OKSMAN, 2006).

Nechyporchuk, Belgacem e Bras (2016) afirmam que métodos mecânicos para a obtenção de nanofibrilas geralmente trituram as fibras, em vez de desfibrilar as fibras. Conseqüentemente, produz NFC com baixo grau de polimerização, cristalinidade e razão de aspecto e resulta em propriedades mecânicas relativamente precárias dos nanomateriais. As energias de ligação de hidrogênio interfibrilar devem ser excedidas para delaminar as nanofibrilas, em vez de cortá-las. Por esta razão, as NFC são produzidas em meio aquoso, que afrouxa a ligação de hidrogênio inter-fibrilar.

A indução de NFC usando apenas desintegração mecânica requer altos custos energéticos (SPENCE et al., 2011). No entanto, pesquisas intensas estão sendo realizadas para melhorar a fibrilação e economia de energia como a utilização de pré-tratamentos biológicos e químicos.

Dentre os pré-tratamentos utilizados para facilitar a fibrilação podemos destacar a oxidação mediada pelo reagente TEMPO (N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina). Este método usa o TEMPO como um catalisador aliado a um oxidante primário, como o hipoclorito. A finalidade é oxidar seletivamente os grupos de álcool primário da celulose (MOON, et. al 2011). Assim, a oxidação ajuda a degradar o material de modo que necessite de menor gasto energético na etapa de desfibrilação mecânica.

Yi et al. (2020) destaca que embora o uso do reagente TEMPO demonstre bom desempenho, o processo de oxidação do TEMPO não é direto e a reação depende do valor de pH além de que o processo é tóxico e polui o meio ambiente.

2.3. Características das nanofibrilas de celulose

O grande interesse direcionado para as nanofibrilas de celulose é devido às suas características únicas, por exemplo: baixa expansão térmica (FUKUZUMI et al. 2009, NOGI et al. 2009), alta relação de aspecto (relação comprimento/diâmetro) (MOON et al. 2011), efeito de fortalecimento, boas propriedades mecânicas e ópticas, podendo encontrar muitas aplicações em nanocompósitos, fabricação de papel, aditivos de revestimento, papéis de segurança, embalagens de alimentos e barreiras a gás (BELBEKHOUCHE et al., 2011). A incorporação de nanoreforços de biomassa biodegradável, como nanofibras de celulose em outros polímeros,

já provou ser uma estratégia importante para a obtenção de nanocompósitos com maior desempenho mecânico (ABDUL KHALIL et al., 2012).

O aumento da área específica ocorre devido à diminuição no tamanho das fibras durante o processo de fibrilação mecânica. Essa característica das nanoceluloses permite maior ligação entre elas e menor espaço vazio ou menor tamanho dos poros entre as nanoceluloses, resultando numa maior densidade e maior transparência. Jonoobi et al. (2012) observaram que filmes nanocelulósicos mais densos apresentaram menor opacidade e maior transparência. Vale ressaltar que as propriedades estruturais da nanocelulose como a forma, comprimento e o diâmetro dependem principalmente do processo de extração e da origem da matéria-prima, a celulose (SIQUEIRA et al. 2010).

Um dos principais fatores que dificultam a implantação comercial dos nanomateriais é a ausência de métodos de caracterização rápidos e robustos para realizar um processo eficiente e com controle de qualidade ao longo da cadeia produtiva. Ser capaz de caracterizar as NFC à medida que fluem pela linha de produção é essencial para o sucesso da aplicação de NFC na cadeia produtiva, facilitando a otimização, gerenciando erros, minimizando resultados imprevisíveis e proporcionando confiança ao processo (BALEA et al. 2021).

No artigo de revisão de Balea et al. (2021), os autores identificaram algumas das desvantagens e limitações atuais na caracterização de NFC que dificultam sua implantação comercial. Balea et al. (2021) afirmaram que as principais causas para isso está a falta de ferramentas de medição adaptadas ao processo, capazes de caracterizar NFC com velocidade e confiabilidade aceitáveis para atender às demandas industriais de forma econômica.

A produção das nanofibrilas de celulose a partir das fibras ocorre por meio de um intenso processo mecânico, como já mencionado anteriormente. Esse processo provoca a exposição dos agregados de microfibrilas, conhecidas por nanofibrilas de celulose. Ou seja, as nanofibrilas são geradas por fibrilação ou desfibrilação das fibras vegetais.

O grau de fibrilação ou grau de desfibrilação, pode ser estimado pela quantificação de fibras micrométricas residuais, que permanecem após o processo de fibrilação. Quanto mais fibras permanecerem após o processo de fibrilação, menor o grau de fibrilação (CHINGA - CARRASCO, 2013). Hu et al. (2015) destacam que o grau de fibrilação e o gasto energético refletem a eficiência na produção de nanofibrilas de celulose.

Chinga-Carrasco (2013) ressalta que materiais pouco fibrilados possuem uma grande fração de fibras ou fragmentos e uma ampla distribuição da largura das nanofibrilas, geralmente esse material é referido como celulose microfibrilada (CMF). Materiais altamente fibrilados possuem uma pequena fração de fibras residuais, uma fração maior de nanofibrilas com estreita

distribuição de largura (larguras inferiores a 20 nm), esse tipo de material é referido como celulose nanofibrilada (NFC).

Na literatura é possível encontrar vários métodos para quantificar o grau de fibrilação. Os métodos tradicionais são baseados na utilização de técnicas microscópicas para a observação e mensuração de partículas na escala nanométrica. Essas técnicas, principalmente a microscopia eletrônica de transmissão (MET), fornece excelente evidência visual da morfologia e tamanho das nanofibrilas, porém consomem tempo e são caros. Além disso, na tentativa de visualizar as nanofibrilas ocorre a redução do campo de visão, excluindo assim as estruturas maiores como as fibras residuais e as microfibrilas (CHINGA-CARRASCO, 2013), que são estruturas importantes para a avaliação do grau de fibrilação da amostra estudada.

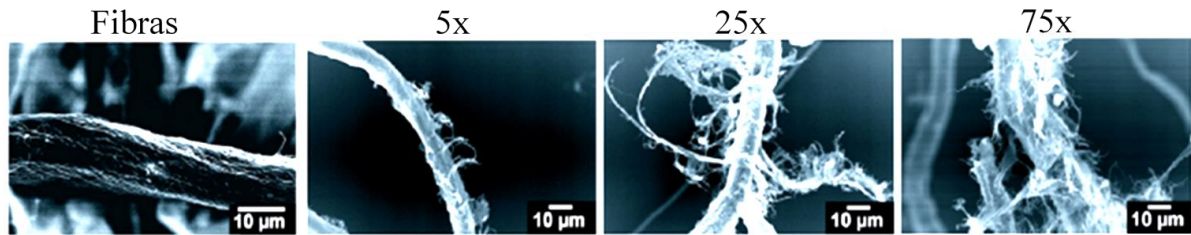
Existem trabalhos na literatura que buscaram métodos alternativos para a quantificação da qualidade das nanofibrilas. Chinga-carrasco (2013) utilizou dispositivos ópticos incluindo scanner óptico, espectrofotometria UV-Vis, turbidez, quantificação da fração de fibra e um sistema de câmera para medições dinâmicas. Hu et al. (2015) utilizaram o grau de polimerização (DP) e o valor de retenção de água (WRV) como medidas do grau de fibrilação, além de utilizarem os métodos tradicionais como a microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. Guo et al. (2018) forneceram uma avaliação cuidadosa da eficácia do valor de retenção de água (WRV) na caracterização de nanomateriais de celulose quanto ao grau de fibrilação e concluíram ser uma medida confiável para caracterizar a fibrilação de micro e nanofibrilas. Porém, os autores recomendaram membrana com poros 0,1 μm para eliminar a perda de celulose e uma condição moderada na centrifugação (3000G por 15min).

Nechyporchuk et al. (2016) em sua revisão cita alguns métodos encontrados na literatura para avaliar o grau de fibrilação das NFC, por exemplo, por centrifugação para determinar o índice de retenção de água (IRA ou WRV), o chamado "rendimento de fibrilação", medir a transmitância da luz ou espalhamento/turbidez das suspensões NFC ou filmes de NFC.

Desmaisons et al. (2017) afirmaram que definir um "grau de fibrilação" para avaliar a qualidade das nanofibrilas é desafiador. Com isso, Desmaisons et al. (2017) desenvolveram um método multicritério (índice de qualidade – IQ) para obter a qualidade das suspensões de nanofibrilas de celulose.

O número de passagens pelo equipamento é uma variável importante do processo de fibrilação. Observa-se esse efeito do número de passagens no grau de fibrilação na Figura 3, que apresentam micrografias das fibras de celulose de folhosas expostas a força de cisalhamento mecânico em um refinador de discos após 5, 25 e 75 passagens pelo equipamento.

Figura 3 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de fibras de folhosas e coníferas com diferentes passagens pelo refinador



Fonte: Adaptado de Stelte e Sanandi (2009)

A partir dos estudos de microscopia de Stelte e Sanandi (2009), os autores observaram que o diâmetro médio da fibra diminui com o aumento do número de passagens pelo equipamento. Isso resulta em fibras mais interligadas através de ligações de hidrogênio e forças de interação mecânica.

Henriksson et al. (2007) destacam que a fibrilação excessiva poderá prejudicar o desempenho das nanofibrilas, uma vez que ocorrerá a formação de finos, na qual as nanofibrilas são removidas da superfície e também a quebra das fibras ao longo do seu comprimento. Esses danos resultam em decréscimo da massa molar, índice de cristalinidade e resistência mecânica. Stelte e Sanandi (2009) notaram que o processamento excessivo reduziu as propriedades mecânicas dos filmes. Houve a diminuição da tensão de ruptura dos filmes de fibras de coníferas, e sugeriram que o processamento adicional também poderia diminuir outras propriedades, como a resistência.

Atualmente, existem alguns analisadores de fibra que são usados off-line, para quantificação da morfologia da fibra (especialmente comprimento, diâmetro, razão de aspecto, grau de polimerização, superfície específica e transmitância do gel). Portanto, não existe tecnologia que possa modelar a morfologia de NFC com base em medições simples e rápidas em microescala durante a produção de NFC (BALEA et al. 2021).

Há grande importância em determinar a qualidade das nanofibrilas de uma forma rápida e eficiente, pois além da fibrilação excessiva prejudicar o desempenho das nanofibrilas, ocorrerá um alto consumo de energia, sendo este o principal fator que prejudica a produção de nanofibrilas por processos mecânicos.

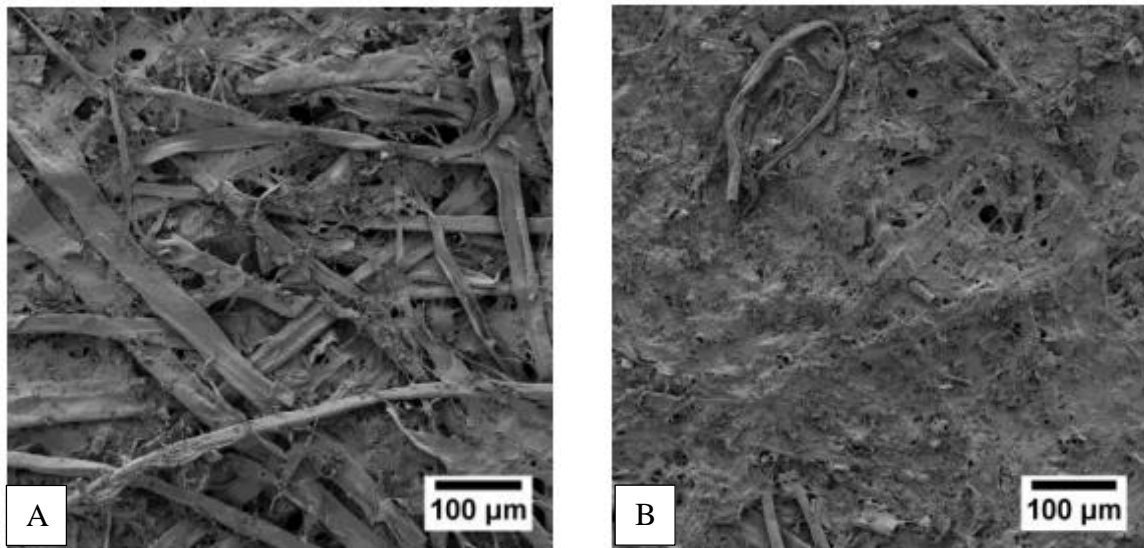
2.4. Aplicação de nanofibrilas na indústria de papel e celulose

As nanofibrilas de celulose possuem inúmeras aplicações. Dentre elas podemos citar a sua utilização como material de reforço em compósitos, como por exemplo na fabricação de papel (HUBBE, 2014) ou em tratamentos de superfície do papel a fim de melhorar a qualidade da impressão ou as propriedades de barreira (BRODIN; GREGERSEN; SYVERUD 2014). O presente trabalho considerará o uso de NFC como material de reforço.

A incorporação de nanofibrilas em papeis visa a melhoria de suas propriedades. Hassan, Hassan e Oksman (2011) afirmam que o papel preparado a partir de nanofibrilas tende a ter alta resistência à tração e baixa absorção de água pois as NFC preencheram os espaços vazios entre as fibras reduzindo a porosidade das folhas. Há uma tendência de aumento de resistência da folha de papel com a adição das nanofibrilas devido às características das mesmas, que possuem alta capacidade de ligação entre as fibras promovendo, assim, folhas com melhor formação e mais homogêneas.

Ioelovich e Figovsky (2010) explicam que, no processo de fabricação de papel, é necessário a formação de ligações de hidrogênio entre as fibras, fornecendo contato direto entre elas. No entanto, em papel pouco fibrilado, o formato das fibras dificulta a formação de tais ligações. Nanopartículas hidrofílicas devem ser adicionadas à composição do papel para preencher as lacunas entre as fibras e estabelecer o contato entre elas. A Figura 4 apresenta micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de papeis sem adição de nanofibras (A) e com adição de nanofibras (B). É possível observar que na Figura 4B há maior interação entre os constituintes do papel.

Figura 4 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de papeis sem adição de nanofibras (A) e com adição de nanofibras (5%) (B).



Fonte: Hii et al. (2012)

Nos últimos anos, o processo de fabricação de papel vem sendo estudado simultaneamente com o uso de nanopartículas na sua composição. Brodin, Gregersen e Syverud (2014) elaboraram uma revisão sobre o uso de NFC na fabricação de papel como aditivo de papel ou material de revestimento. Os autores destacam que a introdução de NFC em produtos de papel é uma das áreas de aplicação mais promissoras, e esperam que esses materiais encontrem implementações em escala comercial no futuro próximo.

Sobre as propriedades dos papéis após a adição de NFC, Brodin, Gregersen e Syverud (2014) observaram que em todos os estudos houve aumento da densidade, diminuição na permeabilidade ao ar do papel e aumento significativo na resistência mecânica. A respeito da resistência mecânica é importante destacar que o aumento da resistência à tração depende da quantidade de NFC e também do grau de fibrilação da NFC além da resistência à tração da polpa utilizada e das propriedades da fibra dessa polpa.

Sobre a quantidade de nanofibrilas adicionadas ao papel, na literatura, encontra-se valores de NFC variando de 1,5% a 10%. No entanto, espera-se que uma menor quantidade seja usada em aplicações industriais para evitar problemas com desaguamento na seção de finos (BRODIN; GREGERSEN; SYVERUD, 2014).

Potulski et al. (2014) estudaram o efeito da incorporação de microfibrilas de celulose nas propriedades mecânicas do papel. Confeccionaram papéis com grau de refinação 15° e 25° SR (Schopper-Riegler) e com adição de 1% a 6% de celulose microfibrilada, e avaliaram a resistência mecânica a tração, ao rasgo e ao arrebentamento. Os autores observaram que a

adição das MFCs influenciou positivamente nas propriedades de resistência. Porém, os autores ressaltam esse tipo de tratamento deve ser realizado considerando alguns parâmetros: quantidade a ser adicionada, para que não atue inversamente ao objetivo proposto e o grau de refinação inicial da folha. As propriedades mecânicas estudadas por Potulski et al. (2014) foram influenciadas tanto pelo processo de refino quanto pela adição da celulose microfibrilada.

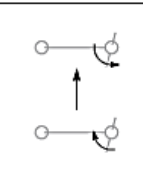
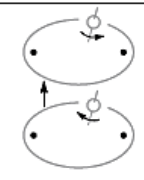
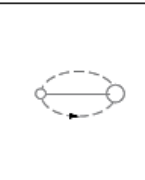
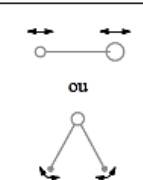
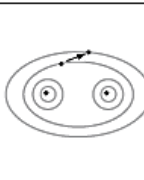


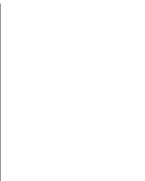
Potulski et al. (2018) estudaram o efeito da incorporação de nanofibrilas de celulose nas propriedades ópticas e físicas do papel. Os autores verificaram que as propriedades ópticas tiveram sua qualidade ligeiramente reduzida com a adição de NFC, houve redução de aproximadamente 3% na alvura do papel e redução da opacidade em torno de 6% com a adição de NFC. Houve melhorias nas propriedades físicas (espessura, densidade aparente e permeabilidade ao ar) com a adição de NFC sem afetar suas propriedades ópticas, possibilitando a utilização da NFC como aditivo para papel.

2.5. Espectroscopia no infravermelho próximo para avaliação das fibras e nanofibrilas

Espectroscopia estuda a interação das radiações eletromagnéticas com moléculas ou partículas. Segundo Skoog e Laery (1992), a espectroscopia produz o espectro a partir de processos em que a radiação é associada aos seus comprimentos de ondas.

Os métodos espectroscópicos são classificados de acordo com a região do espectro eletromagnético envolvida na medida. As regiões espectrais que têm sido empregadas incluem os raios γ , os raios X, ultravioleta, visível, infravermelha, microondas e radiofrequência (RF) (SKOOG et al. 2006). A diferença entre elas está no tipo de alteração quântica que ocorre no material analisado. Esse fato está correlacionado com a quantidade de energia envolvida no processo. Por exemplo, a Ressonância Nuclear Magnética (RMN) e a Ressonância de *Spin* Eletrônica (RSE) causam mudanças de *spin*. Já a Espectroscopia de raios γ possui alta energia empregada que poderá produzir alterações na configuração nuclear (FIGURA 5). Na região do infravermelho ocorrem alterações na configuração através de vibrações moleculares e a região do Visível e Ultravioleta promove transições eletrônicas.

Figura 5 – Regiões do espectro eletromagnético e os tipos de alteração quântica

Tipo de alteração quântica:	Alteração de spin		Alteração da orientação	Alteração da configuração	Alteração da distribuição eletrônica		Alteração da configuração nuclear
				 ou 			
	10^{-2}	1	100	10^4	10^6	Número de onda, cm^{-1} 10^8	
	10 m	100 cm	1 cm	100 μm	1.000 nm	10 nm	Comprimento de onda 100 μm
	3×10^6	3×10^8	3×10^{10}	3×10^{12}	3×10^{14}	3×10^{16}	Frequência, Hz 3×10^{18}
	10^{-3}	10^{-1}	10	10^3	10^5	10^7	Energia, J mol^{-1} 10^9
Tipo de espectroscopia:	RMN	RSE	Microonda	Infravermelho	Visível e ultravioleta	Raios X	Raios γ

Fonte: Skoog et al. (2006)

O comprimento de onda (λ) é a distância linear entre dois máximos ou mínimos sucessivos de uma onda de radiação eletromagnética. O número de onda é uma outra forma de se descrever a radiação eletromagnética, sendo definido como o número de ondas por centímetro e é igual a $1 / \lambda$. Por convenção, o número de onda tem unidade de cm^{-1} .

Número de onda, expresso em cm^{-1} , é a nomenclatura mais utilizada quando se trata de espectros no infravermelho. Os espectros no infravermelho podem ser divididos em três regiões principais: a de infravermelho-distante ($< 400 \text{ cm}^{-1}$), de infravermelho-médio (400 a 4.000 cm^{-1}) e de infravermelho-próximo (4.000 a 13.000 cm^{-1}).

A espectroscopia no NIR (do inglês *Near Infrared*) consiste na exposição de uma amostra ao espectro eletromagnético na região que varia entre 4.000 a 13.000 cm^{-1} e a consequente correlação dos mesmos com resultados de análises laboratoriais, para o ajuste de modelo estatístico a fim de explicar e estimar a maioria das informações contidas nos espectros (WILLIAMS; NORRIS, 2001).

A NIRS (do inglês *Near Infrared Spectroscopy*) é uma técnica fundamentada na espectroscopia vibracional, que monitora alterações nas vibrações moleculares, que estão intimamente associadas com alterações na composição, ligação e química da estrutura molecular (BAILLÈRES; DAVRIEUX; HAM-PICHAVANT, 2002).

Por se tratar de um método indireto de determinação das propriedades estudadas, a espectroscopia NIR necessita que modelos de calibração sejam desenvolvidos com o objetivo

de estabelecer a relação entre o conjunto de dados espectrais com os valores das propriedades das amostras determinados por métodos convencionais (VIANA, 2013).

Há várias publicações a respeito da espectroscopia no NIR para papel e celulose que relatam o seu potencial como uma técnica de medição *on line* durante a produção do papel para o controle do processo (TSUCHIKAWA, 2007). Porém, os estudos que associaram espectros no NIR e nanofibrilas de celulose às suas propriedades são escassos (POTULSKI et al., 2016; VIANA et al., 2016). Vários trabalhos recomendam a técnica NIR na área florestal, porém ainda não existem relatos na literatura para avaliação da suspensão (gel) de nanocelulose.

Potulski et al. (2016) produziram e avaliaram filmes de celulose nanofibrilada obtida pelo processo de fibrilação mecânica a partir de diferentes consistências e utilizaram a espectroscopia NIR apenas para observar as principais bandas e identificar as suas mudanças, correlacionando com fibrilação em diferentes consistências. Com base na literatura, os autores atribuíram as bandas características do grupo OH a 6775 cm^{-1} à região semi-cristalina da celulose. A banda de 5180 cm^{-1} relacionou-se ao OH da água. As bandas entre 4890 e 4620 cm^{-1} e em 4280 cm^{-1} foram atribuídas a regiões semi ou cristalinas da celulose enquanto a banda de 4545 cm^{-1} correspondeu ao estiramento dos grupos CH aromáticos e a combinação dos grupos C=O foram atribuídos a lignina.

Viana et al. (2016) estabeleceram modelos multivariados para estimar os índices de cristalinidade e resistência à tração e ruptura de filmes celulósicos e nanocelulósicos pela espectroscopia NIR. Os autores observaram que a intensidade da variação da absorbância dos espectros no NIR variava de acordo com os tratamentos mecânicos aos quais os materiais foram submetidos. Os autores concluíram que a espectroscopia NIR e a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS-R) apresentam potencial para prever o índice de cristalinidade e propriedades de tração e ruptura de filmes nanocelulósicos e celulósicos. Os modelos PLS-R apresentaram valores do coeficiente de determinação na validação independente para índice de tração e índice de ruptura de 0,85 e 0,93 e para o índice de cristalinidade por validação cruzada de 0,94. Através da análise dos coeficientes de regressão, os autores observaram que as características celulose (regiões cristalina e semicristalina) influenciam nas calibrações para prever as propriedades de tração e ruptura dos filmes.

2.6. Análise multivariada de dados espectrais

A análise multivariada mais empregada para análises qualitativas baseadas em espectros de infravermelho próximo é a análise de componentes principais (PCA) (NAES et al., 2002).

Segundo Brereton (2003), a PCA é uma técnica matemática da análise multivariada, que possibilita investigações com um grande número de dados disponíveis.

A técnica da PCA transforma um conjunto original de variáveis, por exemplo, espectros no infravermelho, em outro conjunto: os componentes principais (PCs, fatores ou variáveis latentes) de dimensões equivalentes. Essa transformação, em outro conjunto de variáveis, ocorre com a menor perda de informação possível, sendo que também busca eliminar algumas variáveis originais que possuam pouca informação, ou seja, o novo conjunto de variáveis concentra a maior parte da informação (variância) em poucas variáveis, diminuindo, assim, a dimensionalidade dos dados, sem perda significativa da informação química (BRERETON, 2003). O resultado da PCA, geralmente, são gráficos bidimensionais em que é possível observar os agrupamentos entre as amostras de acordo com suas similaridades.

A análise de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS-R) e análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA) são algumas das principais técnicas para a elaboração de modelos de dependência entre variáveis espectroscópicas e a propriedade de interesse. Para isso é necessário a calibração e a validação de modelos matemáticos.

Na calibração são relacionados o grupo de variáveis dependentes (Y) com outro grupo de variáveis independentes (X). As variáveis independentes são os espectros adquiridos por meio do espectrômetro e as variáveis dependentes são as medidas de referência obtidas pelas análises laboratoriais. Após a calibração deve ser feita a validação para validar e testar a confiabilidade da calibração, sendo esta etapa indispensável na construção dos modelos (GEMPERLINE, 2006).

Alguns parâmetros, calculados com os dados obtidos pelos modelos, podem indicar sua eficiência, uma vez que permitem fazer a escolha e seleção de modelos mais adequados à predição. Exemplos de parâmetros que podem ser utilizados no critério de seleção dos melhores ajustes são: coeficientes de correlação (R) ou determinação (R^2), número de fatores PLS, valores de erro padrão na calibração e da validação cruzada (SEC e SECV), raiz do erro padrão médio (RMSE) e a relação de desempenho do desvio (RPD). No caso de análise PLS-DA, a porcentagem de classificação correta também é um parâmetro para escolha do melhor modelo.

Segundo Brereton (2003) a análise do valor de R^2 representa a correlação dos pontos da curva de calibração que varia entre 0 e 1. Se $R^2 \geq 0,8$ para função polinomial do 1º grau conclui-se que os dados seguem um modelo fortemente linear. Neste caso, o ajuste linear é um bom ajuste aos dados do problema.

O número de PLS ou número de variáveis latentes interfere nos resultados da calibração. A redução do número de variáveis latentes produz um modelo mais robusto, mais fácil de ser

interpretado e com melhor desempenho nas previsões. Porém se for muito baixo o número de fatores PLS no modelo, o mesmo pode levar a resultados não satisfatórios, causando o efeito de *underfitting* e não aproveitar toda a informação, já que a informação disponível nos dados originais não estará sendo totalmente explorada. Se o número de fatores é alto, pode causar problemas no modelo por meio da modelagem de ruídos, causando o efeito de *overfitting* (BARTHUS, 1999; MARTENS; TORMOD, 1989; PASQUINI, 2003). Segundo Barthus (1999) o número ideal de fatores PLS é o que resulta na menor variância residual da validação.

A relação de desempenho do desvio (RPD), que avalia a precisão da calibração, é dada pela razão do desvio padrão (SD) pela raiz quadrada do erro padrão da validação (REMSE) e quanto maior o valor RPD, mais confiáveis os prognósticos (FUJIMOTO et al., 2008). Calibrações com valores de RPD entre 2 e 3 indicam que as predições são aproximadas e valores entre 3 e 5 indicam que as calibrações são satisfatórias para as predições (WILLIAMS; SOBERINGS, 1993). Segundo Schimleck, Doran e Rimbawanto (2003), valores de RPD maiores que 1,5 são considerados aceitáveis para leituras e predições preliminares aplicadas na área de ciências florestais.

A PLS-DA é um tipo de análise multivariada que indica qual grupo uma amostra pertence ao usar informações espectrais, essa técnica é descrita detalhadamente por Brereton e Lloyd (2014). Através da análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS – DA) é feita a classificação das amostras utilizando a validação cruzada e a validação externa. A partir desta abordagem, a variável estudada é considerada como uma variável categórica, não possuindo valores quantitativos, mas, ao contrário, são definidas por categorias, ou seja, representam a classificação das amostras. Então, atribuiu-se os valores 0 ou 1 para todas as amostras em cada classe, sendo que quando a amostra pertence àquela categoria, atribuiu-se o valor 1 e quando a amostra não pertencia à categoria, atribuiu-se o valor 0. Regressões baseadas em PLS são realizadas para estimar valores contínuos em cada uma das categorias. O modelo cuja estimativa apresentou o maior valor foi considerado como indicador da categoria a que pertencia a amostra analisada.

3. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Nessa primeira parte do trabalho foi realizada uma breve revisão de literatura a respeito dos principais tópicos abordados no presente estudo. Além de conceitos básicos como celulose, nanofibrilas e métodos mecânicos usados para preparar as NFC, foram discutidas técnicas promissoras para a caracterização desses materiais, como também a aplicação das nanofibrilas como reforço em papéis.

A segunda parte desse trabalho estão apresentados os artigos e a partir dos seus resultados foi possível fazer as seguintes considerações.

A espectroscopia NIR aliada às análises multivariadas (PLS-R) e redes neurais artificiais (RNA) são ferramentas promissoras para monitorar a variação da consistência da polpa em tempo real. Os modelos de regressões de mínimos quadrados parciais (PLS-R) mostraram boas previsões utilizando 1300 números de onda. No entanto, modelos baseados em redes neurais artificiais também apresentaram boas previsões a partir de apenas seis variáveis NIR (números de onda).

A estimativa da qualidade das nanofibrilas em suspensão utilizando espectros no infravermelho próximo foi eficiente. Modelos foram desenvolvidos e obteve-se 96,7% de acerto na predição utilizando espectros obtidos em NFC com 3% de concentração. A avaliação das nanofibrilas por espectroscopia no NIR pode ser considerada uma opção viável para controlar a qualidade das nanofibrilas em tempo real, contribuindo para a sua aplicação em escala industrial.

A utilização desses materiais celulósicos na escala nanométrica apresenta grande potencial de aplicação e um deles é como reforço em papéis. A adição de nanofibrilas durante a formação dos papéis melhorou significativamente a sua resistência mecânica, apresentando assim grandes potenciais para aprimoramento da qualidade dos papéis.

Por fim, algumas limitações e sugestões para futuros trabalhos. No artigo 1, as polpas analisadas apresentaram valores de secura de médio a alto (13,1% a 98,3% teor de sólidos) e mais estudos devem ser realizados com polpas em consistências mais baixas. No artigo 2, houve pouca variabilidade das amostras de nanofibrilas investigadas, além da dificuldade na caracterização do índice de qualidade utilizado para calibrar os espectros NIR. No artigo 3, houve a limitação quanto a quantificação de nanofibrilas que realmente ficaram depositadas no papel pois no processo de formação do papel parte das nanofibrilas são perdidas durante o deságue.

Mais pesquisas seriam úteis para melhorar as classificações, por exemplo, aumentar o banco de dados utilizando amostras de diferentes nanofibrilas (diferentes pré-tratamentos, diferentes fontes de celulose, polpas com ou sem branqueamento, etc), além de aprimorar a caracterização referência (índice de qualidade).

Contudo, este estudo é inovador por ser o primeiro a utilizar polpa celulósica comercial e espectros no NIR para predição da secura, além da predição da qualidade das nanofibrilas em suspensão. Este estudo preliminar mostra claramente o potencial da espectroscopia no NIR para

a classificação da qualidade das fibras e nanofibrilas com velocidade e confiabilidade aceitáveis para atender às demandas industriais.

REFERÊNCIAS

- ABDUL KHALIL, H. P. S.; BHAT, A. H.; IREANA YUSRA, A. F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review. **Carbohydrate polymer**, v. 87, p. 963–979, 2012.
- BAILLÈRES, H.; DAVRIEUX, F.; HAM-PICHAVANT, F. Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a Eucalyptus breeding program. **Annals of Forest Science**, v. 59, p. 479 - 490, Jul. 2002.
- BALEA, A.; BLANCO, A.; DELGADO-AGUILAR, M.; MONTE, M. C.; TARRES, Q.; FUENTE, E.; MUTJE, P.; NEGRO, C. Nanocellulose characterization challenges. **BioResources**, v. 16, n. 2, p. 4382-4410, 2021.
- BARDET, R.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Different strategies for obtaining high opacity films of MFC with TiO₂ pigments. **Cellulose**, Bucharest, v. 20, n. 6, p. 3025-3037, 2013.
- BARTHUS, R. C. **Aplicação de métodos quimiométricos para análises de controle de qualidade de óleos vegetais utilizando espectroscopia no infravermelho e Raman**. 1999. 89p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- BELBEKHOUCHE, S., et al. Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1740–1748, 2011.
- 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.
- BRERETON, R.G. **Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant**. Chichester: J. Wiley, 2003, 489 p.
- BRERETON, R.G.; LLOYD, G. R. Partial least squares discriminant analysis: taking the magic away. **Journal of Chemometrics**, Chichester, v. 28, p. 213-225, Mar. 2014.
- BRODIN F, GREGERSEN Ø, SYVERUD K. Cellulose nanofibrils: Challenges and possib. as a paper additive or coating material – A review. **Nordic Pulp & Paper Res. Jour.**, v. 29, n. 1, p. 156 – 166, 2014.
- CHEN, W., YU, H., LIU, Y., HAI, Y., ZHANG, M., CHEN, P. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. **Cellulose**, v. 18, p. 433–442, 2011.
- CHENG, Q., WANG, S., RIALS, T. G. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites reinforced with cellulose fibrils isolated by high intensity ultrasonication. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, p. 218–224, 2009.
- CHINGA-CARRASCO, G. Optical methods for the quantification of the fibrillation degree of bleached MFC materials. **Micron**, v. 48, p. 42–48, 2013.

- FREY-WYSSLING, V.A., MÜHLETHALER, K. Die elementar fibrillen der cellulose. **Makromol. Chem.**, v. 62, p. 25–30, 1963.
- FUJIMOTO, T. et al. Application of near infrared spectroscopy for estimating wood mechanical properties of small clear and full length lumber specimens. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, West Sussex, v. 16, n.6, p. 529–537, Jan. 2008.
- FUKUZUMI, H., SAITO, T., IWATA, T., KUMAMOTO, Y., ISOGAI, A. Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 1, p. 162–165, 2009.
- GEMPERLINE, P. **Practical guide to chemometrics**. 2ª edição. Boca Raton: Taylor and Francis, 2006. 520p.
- GUO, X. et al. Qualitatively and quantitatively characterizing water adsorption of a cellulose nanofiber film using micro-FTIR spectroscopy. **RSC Advances**. v.8, n.8, p. 4214–4220, 2018.
- HASSAN, E. A.; HASSAN, M.L.; OKSMAN, K. Improving bagasse pulp paper sheet properties with microfibrillated cellulose isolated from xylanase-treated bagasse. **Wood and Fiber Science**. v.43, n.1, p. 76 – 82, 2011.
- HENRIKSSON, M. et al. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 8, p. 3434–3441, 2007.
- HERRICK, F.W., CASEBIER, R.L., HAMILTON, J.K., SANDBERG, K.R. Microfibrillated cellulose: morphology, and accessibility. In: Sarko, A. (Ed.), Proceedings of the Ninth Cellulose Conference. **Applied Polymer Symposia**, v. 37, p.797–813, 1983.
- HII, C.; GREGERSEN, Ø.; CHINGA-CARRASCO, G; ERIKSEN, Ø. The effect of MFC on the pressability and paper properties of TMP and GCC based sheets. **Nord. Pulp Paper Res. J.**, v. 27, n. 2, p. 388–396, 2012.
- HU, C.; ZHAO, Y.; LI, K.; ZHU, J. Y.; GLEISNER, R. Optimizing cellulose fibrillation for the production of cellulose nanofibrils by a disk grinder. **Holzforschung**, v. 69, n. 8, p. 993–1000, 2015.
- HUBBE, M. Prospects for maintaining strength of paper and paperboard products while using less forest resources: a review. **Bioresources**, v. 9, n. 1, p. 1634 – 1763, 2014.
- IOELOVICH, M; FIGOVSKY, O. Structure and properties of nanoparticles used in paper compositions. **Mechanics of Composite Materials**, v. 46, n. 4, p. 435–442, 2010.
- ISO. ISO – Technical Committees – ISO/TC 229 – Nanotechnologies. ISO standards development, [S.l.], [s.d.].
- 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.
- JONOBI, M.; MATHEW, A.P.; OKSMAN, K. Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. **Industrial Crops and Products**, v. 40, p. 232– 238, 2012.
- KLEMM, D., et al. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v 50, p. 5438–5466, 2011.
- MARTENS, H. E.; TORMOD, N. **Multivariate calibration**. New York: J. Wiley, 1989.

- MOON, R.J., MARTINI, A., NAIRN, J., SIMONSEN, J., YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chem. Soc. Rev.**, v. 40, p. 3941–3994, 2011.
- MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.
- MOSER, C.; LINDSTRÖM, M. E.; HENRIKSSON, G. Toward industrially feasible methods for following the process of manufacturing cellulose nanofibers. **BioResources**, v. 10, n. 2, p. 2360-2375, 2015.
- NAES, T. et al. **A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and classification**. NIR Publication, Chichester, 2002, 344 p.
- NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, N. M.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 2-25, 2016.
- NOGI, M., IWAMOTO, S., NAKAGAITO, A.N., YANO, H. Optically transparent nanofiber paper. **Adv. Mater**, v. 21, p. 1595–1598, 2009.
- NUNES, C. A.; FREITAS, M. P.; PINHEIRO, A. C. M.; BASTOS, S. C. Chemoface: A novel free user-friendly interface for chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 11, p. 2003–2010, 2012.
- PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 198-219, Mar./Abr. 2003.
- PETERSSON, L., OKSMAN, K. **Preparation and properties of biopolymerbased nanocomposite films using microcrystalline cellulose**. In K. Oksman, & M. Sain (Eds.), Cellulose nanocomposites: Processing, characterization and properties. Washington, DC: American Chemical Society. ACS Symposium Series, 938, 256 p., 2006.
- POTULSKI, D. C.; LOPES, M. S.; MUNIZ, G. I. B. DE; CERNEIRO, M. E.; ANDRADE, A. S. DE. Influência da adição de celulose nanofibrilada (CNF) nas propriedades ópticas e físicas do papel. **BIOFIX Scientific Journal**, v. 3, n. 1, p. 122-129, 2018.
- POTULSKI, D. C.; MUNIZ G. I. B. DE; UMBERTO KLOCK, U.; ANDRADE, A. S. DE. Influência da incorporação de celulose microfibrilada nas propriedades de resistência mecânicas do papel. **Sci. For.**, v. 42, n. 103, p. 345 - 351, 2014.
- POTULSKI, D. C.; VIANA, L. C.; MUNIZ, G. I. B. DE; ANDRADE, A. S. DE; KLOCK, U. Characterization of fibrillated cellulose nanofilms obtained at different consistencies. **Sci. For.**, v. 44, n. 110, p. 361-372, jun. 2016.
- SCHIMLECK, L.R.; DORAN, J.C.; RIMBAWANTO, A. Near infrared spectroscopy for cost-effective screening of foliar oil characteristics in a *Melaleuca cajuputi* breeding population. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 51, n. 9, p. 2433-2437, Abr. 2003.
- SIQUEIRA, G., ABDILLAHI, H., BRAS, J., DUFRESNE, A. High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *Syngonanthus nitens* (Capim Dourado). **Cellulose**, v. 17, p. 289–298, 2010.
- SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. New York: Academic Press, 1981.

SKOOG, D.A.; LEARY, J.J. **Principles of instrumental analysis**. 4ª edição. Saunders: College, 1992.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª Edição norte-americana. Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

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

STELTE, W.; SANADI, A. R. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from two commercial hardwood and softwood pulps. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 48, p. 11211–11219, 2009.

SYVERUD, K.; CHINGA-CARRASCO, G.; 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.

TSUCHIKAWA, S. A review of recent near infrared research for wood and paper. **Appl. Spectrosc. Rev.**, p. 42-43, 2007.

TURBAK, A.F., SNYDER, F.W., SANDBERG, K.R. **Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential**. In: Sarko, A.(Ed.), Proceedings of the Ninth Cellulose Conference. Applied Polymer Symposia, v. 37, p. 815–827, 1983.

VARSHNEY, V.K., NAITHANI, S. **Chemical functionalization of cellulose derived from nonconventional sources**. In: Kalia, S., Kaith, B.S., Kaur, I. (Eds.), Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites, p.43–60, 2011.

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

VIANA, L. C. et al. NIR spectroscopy can evaluate the crystallinity and the tensile and burst strengths of nanocellulosic films. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 18, n. 3, p. 493-504, 2016.

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

WILLIAMS, P. C.; NORRIS, K. **Near-infrared technology**. 2ª edição. Saint Paul: American Association of Cereal Chemistry, 2001.

WILLIAMS, P. C.; SOBERING, D. C. Comparison of commercial near infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seeds. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, West Sussex, v. 1, n. 1, p. 25-33, 1993.

YI, T., ZHAO, H., MO, Q., PAN, D., LIU, Y., HUANG, L., XU, H., HU, B., SONG, H. From cellulose to cellulose nanofibrils - a comprehensive review of the preparation and modification of cellulose nanofibrils. **Materials (Basel)**, v.13, n.22, p. 5062, 2020.

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

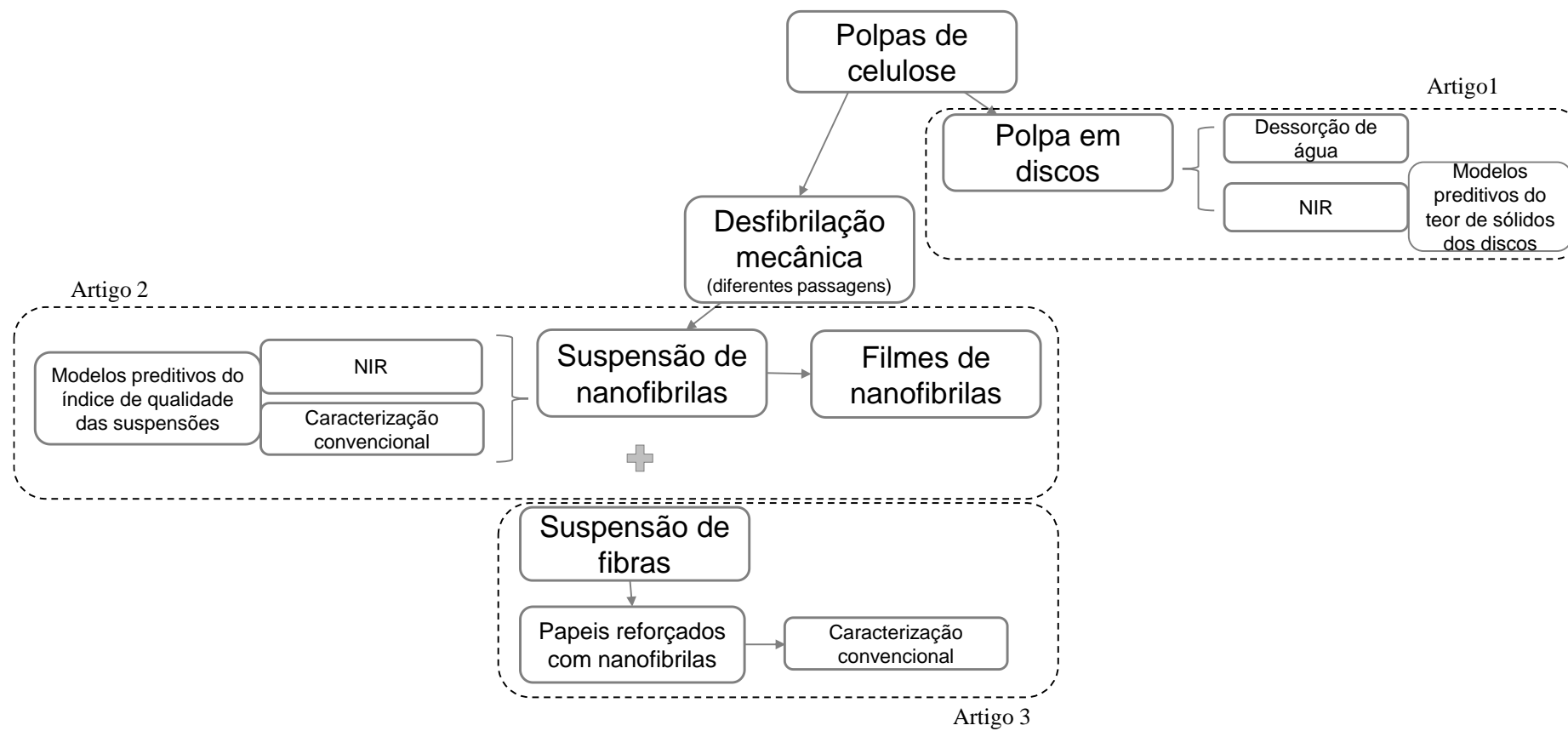
SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

A segunda parte desta tese apresenta os artigos gerados durante sua execução. O **Artigo 1** refere-se ao desenvolvimento de modelos preditivos para a consistência das fibras de celulose baseado nos espectros do infravermelho próximo (NIR), utilizando estatística multivariada e redes neurais artificiais para análise dos dados espectrais. O **Artigo 2** teve como finalidade a investigação das nanofibrilas de celulose em suspensão por espectroscopia no NIR para predição da qualidade dessas nanopartículas. O **Artigo 3** objetivou a aplicação das nanofibrilas como reforço em papéis de celulose e sua avaliação quanto ao ganho em resistência mecânica. O **Artigo 1** foi publicado na revista Carbohydrate Polymers v.224, 2019 e o **Artigo 3** na revista Journal of Natural Fibers, 2021.

Os artigos estão formatados segundo as normas da revista no qual foram publicados. No Apêndice A é possível visualizar a versão original publicada desses artigos.

A Figura 7 apresenta o resumo do material e métodos dos respectivos artigos que foram utilizados no presente estudo.

Figura 7 – Fluxograma da metodologia utilizada no trabalho



ARTIGO 1
ARTIFICIAL NEURAL NETWORK AND PARTIAL LEAST SQUARE
REGRESSIONS FOR RAPID ESTIMATION OF CELLULOSE PULP DRYNESS
BASED ON NEAR INFRARED SPECTROSCOPIC DATA

Publicado na Carbohydrate Polymers v.224, 2019.

doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115186

(APÊNDICE A – versão original publicada)

Abstract: The content of water in fiber suspension and affects pulp refining, bleaching and draining operations. Cellulose pulp dryness estimate through near infrared (NIR) spectroscopy coupled with multivariate regressions or artificial neural network (ANN) techniques are not well explored yet. In this study models were developed to estimate cellulose pulp dryness in pads based on the NIR spectra. Thus, the cellulose pulp pads (4 mm thick) were weighed and their NIR spectra were obtained in several stages during desorption from 13.1 to 98.3% of content of solids. Partial least square regression (PLS-R) was developed from whole NIR spectra (1,300 Absorbance values) and six spectral variables (from 1,300) were selected for developing the PLS-R (6) and the ANN model. Both trained neural network and regression can predict pulp dryness of unknown cellulose pulp pads from their NIR data with an error of 2.5%. PLS-R models based on whole NIR spectra showed accurate predictions (the R^2 of lab-determined and estimated values plot was 0.99) while the ANN showed the same predictive performance from only six NIR variables. Predictive models developed from full NIR spectra and those based on only 6 variables were compared. Our findings indicate that NIR spectroscopy coupled with multivariate analysis and Artificial neural networks are a promising tool for monitoring the weight variation due to dewatering of the cellulose pulps in real time.

Key-words: cellulose fibers; content of solids; NIR; ANN

1. Introduction

Pulp dryness needs to be monitored, as it is a key characteristic for industrial processing. Many studies have highlighted the importance of pulp consistency for industrial processes, including refining (Gharehkhani et al., 2015), bleaching (He et al., 2018) and chemical modifications (Willberg-Keyriläinen et al. 2019). Disposing of accurate approaches for estimating pulp consistency in real time would be useful for a pulp industry that controls pulp consistency by dewatering or injecting water.

NIR spectroscopy has been widely and successfully applied in the pulp and paper industry to monitor the moisture content or basic weight under on-line conditions (Tsuchikawa & Schwanninger, 2013). Most studies on pulp and paper have investigated the potential of NIR spectroscopy for evaluating kappa number (Alves et al., 2007; G. M. Downes et al., 2010; Fardim, Ferreira, & Durán, 2002; Monrroy et al., 2008; Ramadevi, Meder, & Varghese, 2010), pulp yield (G. M. Downes et al., 2010; G. Downes, Meder, Hicks, & Ebdon, 2009; Kipuputwa, Grzeskowiak, & Louw, 2010; Schimleck, Kube, Raymond, Michell, & French, 2006), bleaching performance (Pu, Ragauskas, Lucia, Naithani, & Jameel, 2008; White et al., 2009) and mechanical and optical properties (Antti, Sjöström, & Wallbäcks, 1996; Fardim, Ferreira, & Durán, 2005; A. J. A. Santos, Anjos, & Pereira, 2015). While several studies have indicated that NIR spectroscopy is adequate for estimating wood moisture (Defo, Bond, & Taylor, 2007; Mora, Schimleck, Clark, & Daniels, 2011; Tham, Inagaki, & Tsuchikawa, 2019; Thygesen & Lundqvist, 2000), no study was found about pulp moisture or dryness based on its NIR spectra.

Most studies have analyzed many properties of pulp and paper based on their NIR signatures by classical multivariate data statistics such as Principal Component Analysis (PCA) and Partial Least Square (PLS) Regressions, as can be seen in the main reviews of NIR applications in forest sector (Hein, Pakkanen, & Dos Santos, 2017; Tsuchikawa, 2007; Tsuchikawa & Kobori, 2015; Tsuchikawa & Schwanninger, 2013). However, alternative methods can be successfully applied to NIR data for evaluating biomaterials, such as cellulose pulp. According to Gianola et al. (2011) the use of machine learning techniques could improve the quality of the predictions due to their ability to model complex relationships among variables, such as nonlinearities and interactions. Artificial neural networks (ANN) are powerful tools in data mining and machine learning for function approximation and pattern recognition (Nasir, Nourian, Avramidis, & Cool,

2019). According to Balabin and Lomakina (2011) an ANN can approximate any linear or non-linear dependence between the input and output data with an appropriate choice of its architecture (structure) and free parameters (weights). On the other hand, the main disadvantage of the ANN approach is its computational complexity and stochastic nature (results of ANN training depend on initial parameters).

In regard to the evaluations of wood and wood-based products by their NIR signature, few studies have investigated the material properties by artificial neural networks and NIR spectroscopy. Yang et al. (2008) used support vector machine for on-line measurement of pulp kappa number based on NIR spectroscopic data. Ding et al. (2009) have evaluated holocellulose and lignin content and microfibril angle of Chinese fir wood using a back-propagation artificial neural network combined with NIR spectroscopy. They reported that the method was fast and nondestructive satisfying the requirements of quantitative analysis. Li and Li (2012) have established ANN based on PCA of NIR spectra for predicting water content in wood specimens of 37-year-old Larch trees. Their approach provides promising estimates of timber moisture. To our knowledge, no study has been reported associating NIR spectra and PLS-R nor ANN for estimating pulp dryness.

Therefore, the objectives of this study were to develop Partial Least Square Regressions (PLS-R) and artificial neural networks (ANN) for estimating dryness on cellulose pulp pads based on their NIR spectra and (2) to compare ANN and PLS-based predictions. Our hypothesis is that ANN is able to present the same predictive performance as the PLS-R approach, but based in much less input variables. First, a PLS-R model based on entire NIR spectra (1,300 absorbance values) was developed and then six variables (from 1,300) were selected and used for developing a PLS-R and ANN.

2. MATERIAL AND METHODS

Figure 1 illustrates the methodology of this experiment.

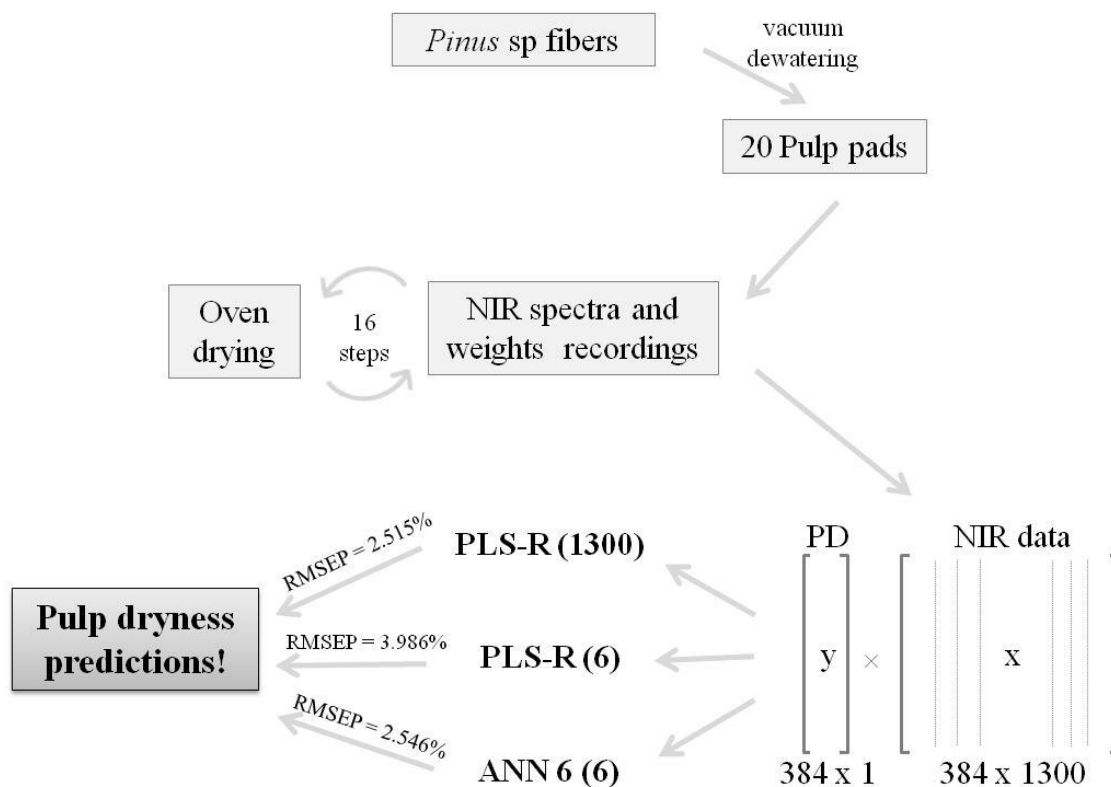


Figure 1 – Strategy of pulp pads production, weight and NIR data recordings for matrix building and PLS-R and ANN modeling for estimating pulp dryness (PD) values from NIR information.

2.1 Cellulose pulp and preparation of pad specimens

Cellulose pulp pads presenting 70 mm in diameter and 10 mm in thickness were produced with *Pinus sp* Kraft commercial pulp. The pulps are composed mainly of cellulose (83.3 ± 1.0), hemicelluloses (15.5 ± 0.1) and residual soluble lignin (0.2 ± 0.1). Hemicelluloses are composed of glycoses (85.0 ± 0.1), xylose (8.3 ± 0.1), mannose (5.1 ± 0.3) and arabinose (0.4 ± 0.1).

Twenty-four pulp pads were prepared with the unbleached pulp of *Pinus sp.*. Thus, 100 g of fiber (tracheids) were added to 2,000 mL of distilled water and subjected to mechanical dispersion on the high torque digital mechanical agitator (Nova Técnica, model: 134,

Brazil) with naval propeller type during 30 min at 500 rpm. Aliquots of 50 mL were transferred to the Büchner funnel (volume of 100 mL and diameter of 70 mm) for vacuum dewatering (around 80 kPa gauge) to evacuate water until form pulp pads using vacuum pump with oil piston (Solab, model: SL-60, Brazil).

A membrane (porosity = 0.2 μm) was placed on the flat base of the Büchner funnel to retain the cellulose fibers, as described in Santos et al. (2015).

2.2 Monitoring of water desorption

The water desorption was monitored in the cellulose pads by gravimetric method. The wet and freshly produced pads were submitted to oven drying (mod. 420-TD, Ethik Technology, Brazil) with air circulation at $60 \pm 2^\circ\text{C}$ until reach constant mass. NIR spectra and mass of the pulp pads were recorded in 16 steps during drying from the initial to the dried condition. The dryness of the samples was calculated by the dry mass ratio and the current mass at each stage. A total of 384 (24 pads x 16 steps) pairs of information (dryness values and NIR spectra) were used to develop predictive models.

2.3 Acquisition of NIR spectra

Spectra were recorded in diffuse reflectance mode using a Fourier transform NIR spectrometer (MPA, BrukerOptik GmbH, Ettlingen, Germany) together with the OPUS program version 7.0. Spectra were recorded in the range of 12,500 to 3,600 cm^{-1} with a resolution of 3.87 cm^{-1} using the integrating sphere mode. However, only wavelengths from 9,000 to 4,000 cm^{-1} were used for calibrations/validations of the predictive models. A sintered gold standard was used as reference before NIR recordings using integrating sphere. NIR spectra were recorded from a circular area of 10 mm in diameter.

The spectra were recorded on the transverse surfaces of pulp pads. Sixteen (16) scans were performed on each pulp pad and then means were calculated and compared to the standard in order to obtain the absorption spectrum of the pulp pad in each drying step, as described in Costa et al. (2018). The spectra were recorded in an acclimatized room at a temperature around 20°C and relative humidity (RH) around 65%.

2.4 Partial least squares regression

Partial least squares regression (PLS-R) were adjusted based on NIR spectra (matrix X, independent variables) and pulp dryness values as dependent variable (Matrix Y) using

the software Chemoface v. 1.61 (Nunes, Freitas, Pinheiro, & Bastos, 2012). Two approaches were used for developing PLS-R models:

- 1) PLS-R model (1300) was developed based on the entire NIR range (from 9,000 to 4,000 cm^{-1}) using as independent variables the 1,300 absorbance values;
- 2) PLS-R models (6) was developed using as independent variables the absorbance values at six absorbance values at wavenumbers: 8,331, 7,073, 6,900, 6,020, 5,639 and 5,149 cm^{-1} .

The number of latent variables of the PLS-R model (1300) was six, which is consistent with the number of variables of PLS-R (6) model and ANN model (based on the same NIR absorbance values).

These six wavenumbers were chosen because of their sensitivity to moisture variations in many biomaterials (Workman & Weyer, 2007). According to Workman and Weyer (2007) the strong at 5,150 cm^{-1} (F5149) peak is a combination of the asymmetric stretch and bending of the water molecule. In liquid water, there are also weak, broad combination bands near 5,620 cm^{-1} (E5639) and 8,310 cm^{-1} . The water peaks with maximum values near 8,330 cm^{-1} (A8331) and 6,900 cm^{-1} (C6900) at room temperature shift towards higher wavenumber (lower wavelength) with increasing temperature (Workman & Weyer, 2007).

2.5 Artificial neural network

ANN is an information processing system that tries to replicate the behavior of a human brain by emulating the operations and connectivity of biological neurons (Fausett & Laurene, 1994). An ANN model comprises an input layer, an output layer and one or more hidden (or intermediate) layers that allow the network to uncover complex and nonlinear relationships between inputs and outputs (Haykin, 1999). According to Bardak et al. (2016) the input layer receives the incoming data for the ANN and delivers the data to the hidden layer, which transmits the information coming from the input layer to the output layer. Finally, the output layer processes the information coming from the hidden layer and thus produces the output data (pulp dryness values in this study).

ANN of feedforward multilayer perceptron (MLP) type was developed using the same six input variables (as mentioned above). The ANN developed in the present study was

performed using SPSS statistical software (v. 20). According to Tiryaki and Hamzaçebi (2014) the number of neurons in each layer is important in terms of the performance of the network. Here, the optimal network architectures were established by trying different combinations of number of hidden layers (1 or 2) and neurons (1 to 5). After many attempts, the number of hidden layers was 2 with 4 and 3 neurons each. The number of output layer neurons was one and the output data of the model represent the predicted values (pulp dryness). The maximum number of epochs was 100. The diagram of the designed ANN is shown in Figure 2.

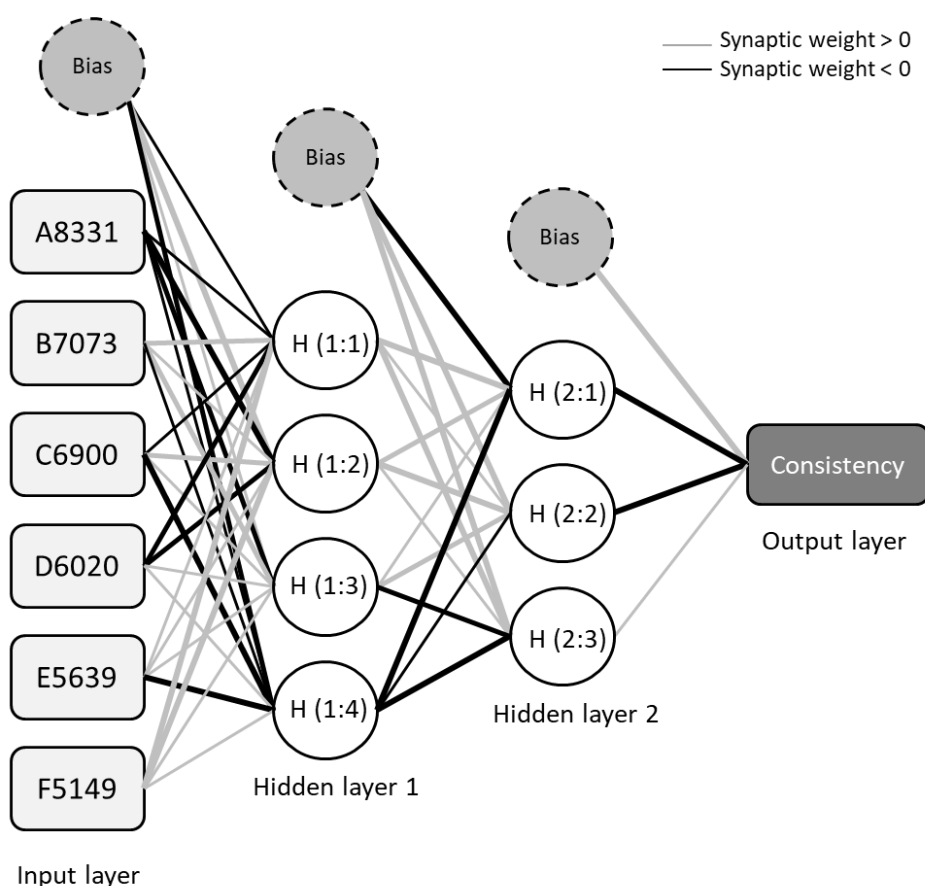


Figure 2 – Network Diagram for estimating pulp dryness values from NIR spectra.

Legend: A8331 - model input (covariate 1) referring to wavenumber $8,831\text{ cm}^{-1}$; B7073 - model input (covariate 2) referring to wavenumber $7,073\text{ cm}^{-1}$; C6900 - model input (covariate 3) referring to wavenumber $6,900\text{ cm}^{-1}$; D6020 - model input (covariate 4) referring to wavenumber $6,020\text{ cm}^{-1}$; E5639 - model input (covariate 5) referring to wavenumber $5,639\text{ cm}^{-1}$; F5149 - model input (covariate 5) referring to wavenumber $5,149\text{ cm}^{-1}$; H (1:1) - 1st neuron of the 1st hidden layer; H (1:2) - 2nd neuron of the 1st hidden layer; H (1:3) - 3rd neuron of the 1st hidden layer; H (1:4) - 4th neuron of the 1st

hidden layer; H (2:1) - 1st neuron of the 2nd hidden layer; H (2:2) - 2nd neuron of the 2nd hidden layer; H (2:3) - 3rd neuron of the 2nd hidden layer.

Every neuron in hidden layer and output layer represents an activation function. In this study, a hyperbolic tangent sigmoid function was used as the activation function in the hidden layers while the output layer activation function was identity type. Cui et al. (2019) presented the formulas for calculating the output of each neuron in hidden layer and the output of the model. General information on the artificial neural network for estimating pulp dryness based on NIR reflectance wavenumbers are listed in Table 1.

Table 1 – Artificial neural network information for estimating and classifying pulp dryness based on NIR reflectance wavenumbers

Layer	Variable	Information
Input	Covariate 1 (wavenumber 8,831 cm ⁻¹)	A8331
	Covariate 2 (wavenumber 7,073 cm ⁻¹)	B7073
	Covariate 3 (wavenumber 6,900 cm ⁻¹)	C6900
	Covariate 4 (wavenumber 6,020 cm ⁻¹)	D6020
	Covariate 5 (wavenumber 5,639 cm ⁻¹)	E5639
	Covariate 6 (wavenumber 5,149 cm ⁻¹)	F5149
	Number of Units	6
	Rescaling Method for Covariates	Standardized
Hidden	Number of Hidden Layers	2
	Number of Units in Hidden Layer 1 st	4
	Number of Units in Hidden Layer 2 nd	3
	Activation Function	Hyperbolic tangent
Output	Dependent Variables	Pulp dryness values
	Number of Units	1
	Rescaling Method for Scale Dependents	Standardized
	Activation Function	Identity
	Error Function	Sum of Squares

2.6 Covariate sets for ANN

The model inputs (covariables) were NIR absorbance values at selected wavenumbers recorded from pulp pads at different drying stages (or consistencies) and the output of the model was pulp dryness values determined by gravimetric measurements. For ANN, six explanatory variables (A8331, B7073, C6900, D6020, E5639 and F5149, hereafter called covariates) were considered for training the ANN to predict pulp dryness (Table 1). The numbers of each covariate indicate the selected wavenumber from NIR signatures. As the activation function does not generally map into the real numbers, the data set was standardized to a mean of 0 and a variance of 1.

2.7 Defining calibration and validation sets

PLS-R and ANN models were validated by full cross validation (leave one out) and test set validation. To guarantee homogeneity between calibration/cross-validation and validation sets, the selection of the samples of each subset was made manually. The sample set (384 observations) was ranked in ascending order in terms of pulp dryness (varying from 13.1% to 98.3%) and the data set was split into two uniformly distributed subsets. This procedure allowed higher control of the variability within each subset: the calibration set was composed of 256 NIR spectra taken from pulp pads at different drying steps while test set had 128 pairs of NIR spectra and pulp dryness information.

In this study, only calibrations and validations based on untreated NIR spectra were presented and discussed. Models were also developed based on NIR spectra treated by first derivative (1D) and second derivative (2D), normalization, multiplicative scatter correction (MSC), normal standard variate (SNV) and combinations of these treatments. However, none of these treatments reduced the prediction errors.

2.8 Comparing models performance

The selection of PLS-R and ANN models was based on the following statistics: coefficient of determination of cross validation (R^2_{cv}) and test set validation (R^2_p); root mean standard of cross-validation error (RMSECV) and test set error (RMSEP), and ratio performance to deviation (RPD).

The precision of the PLS-R and ANN models was evaluated by the coefficient of determination (R^2) between the predicted and observed values and the accuracy of models

was calculated based on the root of mean square error in cross-validations (RMSECV) or test set validation (RMSEP), according to the formula given in Ferreira et al. (2018). The RMSE equation consists of the square root of mean square error prediction (RMSEP), where RMSEP is the sum of the squared difference between observed values and model-predicted values divided by the number of data points (Dórea, Rosa, Weld, & Armentano, 2018). The ratio of performance to deviation (RPD) is a way to identify the accuracy of the calibration and is the ratio between the standard deviation of the reference values and RMSE (E. V. S. Costa et al., 2018).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 NIR spectra

Figure 3 presents the averaged raw NIR spectra measured on cellulose pads with averaged dryness values. The content of solids ranged from 13.1% to 98.3% and were grouped as follows according to mean consistency values: 10%, 30%, 50%, 70% and 90%. Several mathematical treatments (normalization, first derivative, second derivative, multiplicative scatter correction, standard normal variate) were applied to the spectra (not shown), but only slightly improved the quality of the cellulose pads spectra investigated in this study.

According to Schwanninger et al. (2011), water is represented by several bands and plays an important role in the NIR spectrum of cellulosic materials, such as wood and pulp pads. C-H, C-C, C-O and O-H bonds in the cellulose structure were responsible for the absorption bands in the NIR spectra, due to the overtones and combinations of stretching and bending modes of these bonds. However, water bands are also observed in NIR spectra of cellulose pulp pads (Figure 3).

Bands between $7,000$ and $6,800\text{ cm}^{-1}$ ($1,420$ to $1,470\text{ nm}$) can be attributed to variations in the amount of water, cellulose, hemicelluloses and even lignin (Schwanninger et al. 2011). The bands between $5,600\text{ cm}^{-1}$ and $5,400\text{ cm}^{-1}$ ($1,760$ to $1,820\text{ nm}$) are assigned to O-H water bonds and to O-H/C-H bonds, typical of water and cellulosic materials, respectively. The band at $5,150\text{ cm}^{-1}$ ($\sim 1,940\text{ nm}$) is related to O-H stretching and HOH bending combination. The band between $4,800$ and $4,600\text{ cm}^{-1}$ ($\sim 2,100\text{ nm}$) is stronger in the samples with lower moisture and is related to O-H deformation bonds in alcohols

or water. The band at $4,405\text{ cm}^{-1}$ ($\sim 2,270\text{ nm}$) is attributed to the combination of O-H and C-O bond stretching typical of cellulose (Workman & Weyer, 2007).

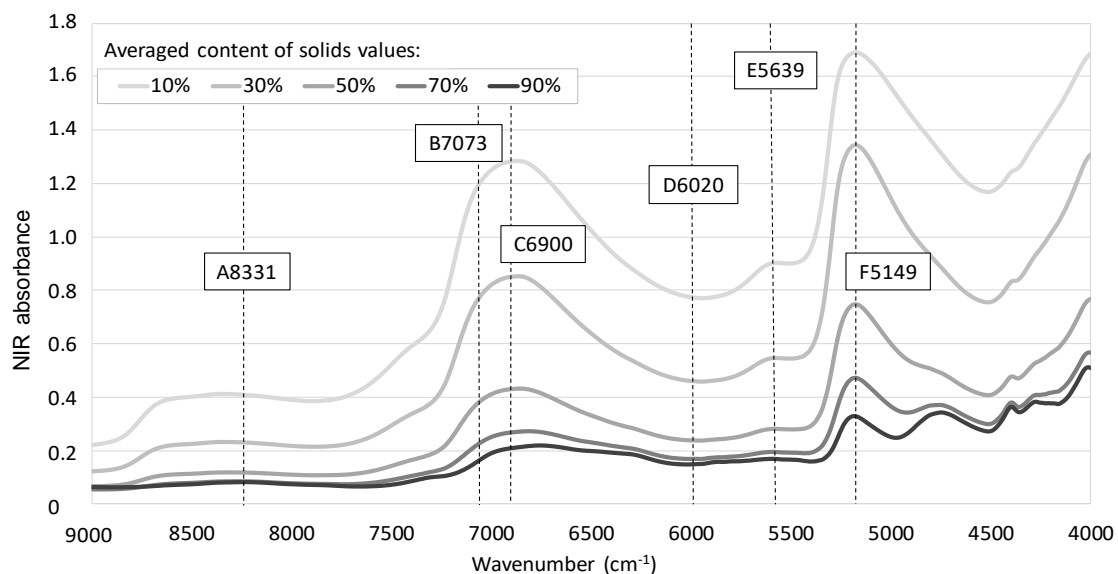


Figure 3 – Typical NIR spectra of cellulose pulp pads with different content of solids values (10%, 30%, 50%, 70% and 90%) and the six selected bands ($8,331\text{ cm}^{-1}$, $7,073\text{ cm}^{-1}$, $6,900\text{ cm}^{-1}$, $6,020\text{ cm}^{-1}$, $5,639\text{ cm}^{-1}$ and $5,149\text{ cm}^{-1}$) of the spectra used for the analysis (PLS-R and ANN)

Previous studies have shown that the NIR radiation absorbance intensity in cellulosic materials varies as a function of their moisture content. Fardim et al. (2002) applied NIR spectroscopy in unbleached Kraft pulps of *Eucalyptus* fibers and reported characteristic bands of OH of water ($1,930\text{ nm}$ or $5,181\text{ cm}^{-1}$), OH of alcohol ($2,100\text{ nm}$ or $4,761\text{ cm}^{-1}$) and OH of phenol ($1,490\text{ nm}$ or $6,711\text{ cm}^{-1}$) and other overlapping peaks at different intensities, but the complex nature of the pulp chemical composition addresses difficult spectral interpretation if a conventional approach is used. Santos et al. (2010) have evaluated cellulose papers by NIR and assigned the bands in the $1,200 - 1,700\text{ nm}$ ($8,333 - 5,882\text{ cm}^{-1}$) region to the first and second overtones of the C-H stretch vibrations, the bands between $1,400$ and $1,600\text{ nm}$ ($7,142$ and $6,250\text{ cm}^{-1}$) to the first harmonics of the O-H stretching modes of cellulose and intramolecular hydrogen bonds, as well as of the adsorbed water. According to them, bands around $1,900\text{ nm}$ ($5,263\text{ cm}^{-1}$) are due to combinations of O-H deformation and stretching of adsorbed water vibrations.

3.2 PLS-R x ANN for estimating pulp dryness from NIR spectra

In this study, PLS-R and ANN models were separately developed based on NIR spectroscopic data for estimating pulp content of solids values ranging from 13.1% to 98.3%. Table 2 lists the statistics associated with the cross-validation and test set validation models employed to estimate the pulp dryness from the NIR spectra of cellulose pads from PLS-R and ANN models.

All NIR-based models for pulp dryness yielded determination coefficients for cross-validation (R^2_{cv}) and test set validation (R^2_p) higher than 0.97 and a root mean square error varying from 2 to 4%. Pre-processing was applied to the NIR spectroscopic data before carrying out the models in an attempt to improve the statistics associated to the pulp dryness models; however, there was no effect of mathematical treatments on the models performance (not shown).

Table 2 - Statistics of the cross- and test set validations of the partial least square regressions (PLS-R) models for estimating pulp dryness based on NIR spectra.

Model	Analysis method	Number of independent variables	Cross-validation		Test set validation	
			R^2_{cv}	RMSECV	R^2_p	RMSEP
1	PLS-R	1300	0.993	2.204	0.990	2.515
2	PLS-R	6	0.989	2.836	0.976	3.986
3	ANN	6	0.994	2.142	0.990	2.546

PLS - partial least square regressions; ANN - artificial neural network; R^2_{cv} - coefficient of determination for cross validation; RMSECV - mean square error for cross validation; R^2_p - coefficient of determination for test set validation; RMSEP - mean square error for test set validation.

3.3 Performance of partial least square regressions (PLS-R)

The test set validation statistics (Figure 4B, 4D and 4F) were similar to those of the full cross-validation (Figures 4A, 4C and 4E) PLS regressions. Figure 4 displays a strong association between the pulp dryness values determined in laboratory and those predicted by the PLS-R models based on NIR spectroscopic data.

Models 1 and 3 (Table 2) can satisfactorily predict pulp dryness in pulp pads. The PLS-R based on the entire NIR signature (PLS 1300) provided better estimates with an RMSEP of 2.52% (Figure 4B) while the error of the PLS-R based on six variables (model 2) was 4% (Figure 4D). It is important to notice that the number of latent variables of the PLS-R 1300 model was 6 (six) for allowing fair comparisons. Both models indicated the potential of this approach for estimating the pulp dryness in unknown samples.

Tham et al. (2019) developed novel predictive models by combining capacitance data and the NIR absorbance data at two informative wavelengths for the prediction of water content in woods. The authors chose the calibration method and wavelength selection with the aims of improving accuracy and removing uninformative wavelengths. This new calibration improved the accuracy from green wood until fiber saturation point (30%).

To the best of our knowledge, there is no PLS-R model for estimating pulp dryness from NIR spectra reported in the literature. Thus, this study was conducted with the aim of becoming a reference for the development of NIR industrial applications in the characterization of cellulose pulp materials.

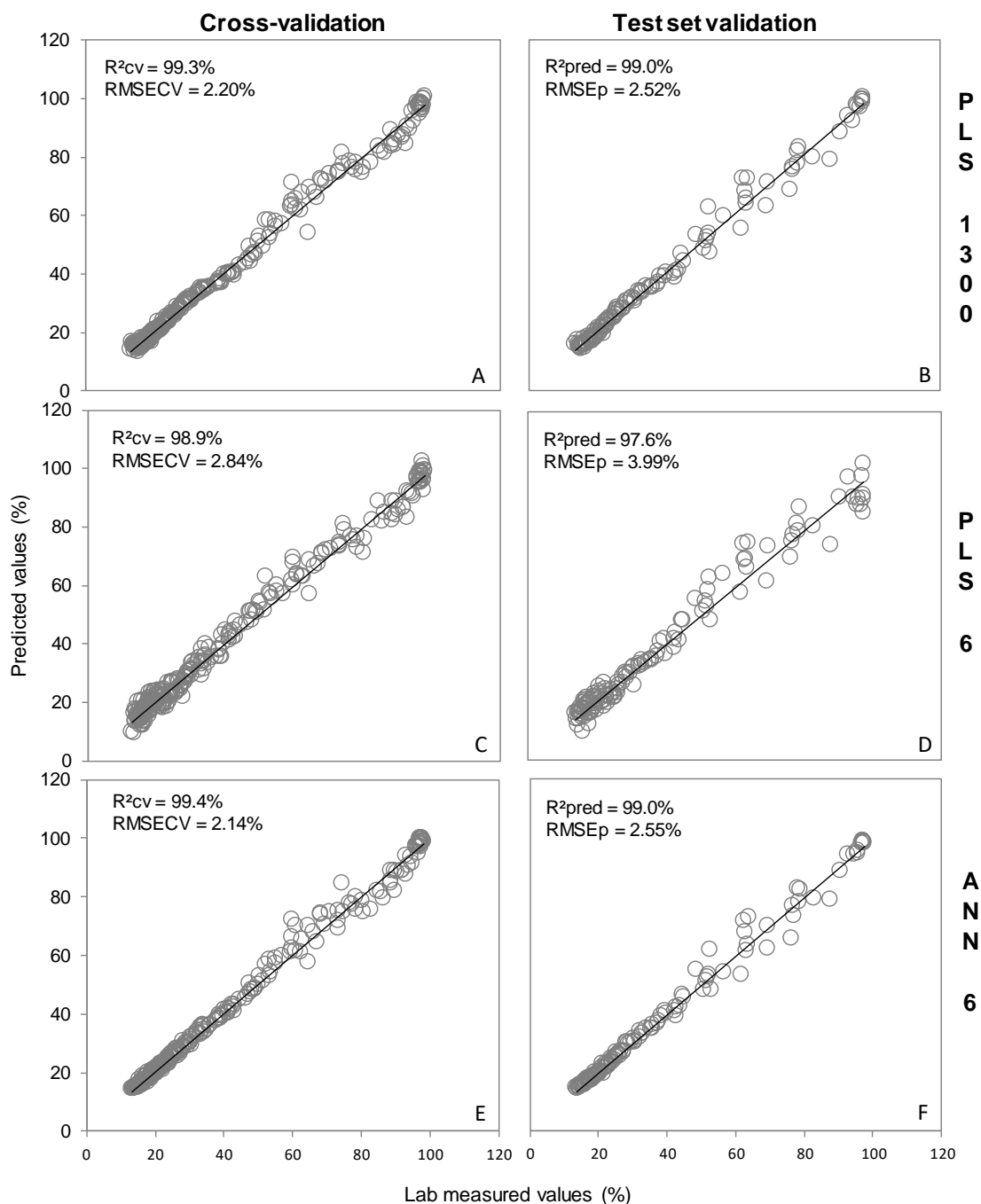


Figure 4 - Pulp dryness values determined in laboratory by gravimetry and estimated based on NIR for the three models generated (PLS1300, PLS6 and ANN6) by cross-validation and test set validation

3.4 Artificial neural network (ANN) performance

In this study, an ANN was developed for estimating pulp dryness in cellulose pulp pads based on six covariates selected from NIR spectra (Table 1). The ANN diagram for

estimating pulp dryness values from covariates taken from NIR spectra are presented in Figure 2. High synaptic weights are indicated by thick lines, while low synaptic weights are represented by thin lines. The synaptic weights above zero are shown in gray while synaptic weights below zero are shown in black (Figure 2).

Figure 4E and 4F depict the plot of pulp dryness values determined in laboratory by gravimetry and those estimated by the developed ANN model (Table 3 and Figure 2). This ANN model is able to predict pulp dryness values with high precision: the coefficient of determination is higher than 99% and the root mean standard error was of 2.55% in pulp pad samples of the test set validation. The statistics associated to ANN (model 3) are similar to those of the PLS-R (model 1), which was based on 1,300 variables. However, when comparing the statistics of the ANN and PLS-R developed from the same data (models 2 and 3, Table 2 and Figures 4C and 4E or 4D and 4F), the ANN approach yielded much better predictions: the error of PLS-R (model 2) estimates was 56% higher than that from ANN model. This means that ANN, based only on six NIR variables, present the same performance as the PLS-R models developed from the entire range.

The ANN for estimating pulp dryness was obtained by using 6 input neurons and 2 hidden layers (with 4 and 3 neurons, respectively) as shown in Figure 2. According to Chai et al. (2019) when compared to a single hidden layer, a multiple hidden layer has a stronger generalization ability and higher prediction accuracy, but the training time is longer. The selection of hidden layers should be considered comprehensively based on the network accuracy and training time. The ANN model parameters of for estimating pulp dryness based on NIR spectroscopic data are presented in Table 3.

Table 3 - Training parameters of artificial neural network (ANN) used for estimating pulp dryness based on NIR spectroscopic data.

Predictor	Predicted							Output Layer Dryness
	Hidden Layer 1				Hidden Layer 2			
	H(1:1)	H(1:2)	H(1:3)	H(1:4)	H(2:1)	H(2:2)	H(2:3)	
Input Layer	Bias	-0.091	1.22	0.018	-0.240			
	A8331	-0.042	-0.769	-0.224	-0.043			
	B7752	0.389	0.150	0.338	-0.103			
	C6900	-0.100	0.434	0.132	-0.476			
	D6020	-0.301	-0.323	0.284	0.099			
	E5639	0.245	0.237	0.009	-0.351			
	F5149	0.44	1.042	0.046	0.091			
Hidden Layer 1	Bias				-0.417	0.461	0.510	
	H(1:1)				0.568	0.204	0.472	
	H(1:2)				0.396	1.601	0.257	
	H(1:3)				0.300	0.384	-0.329	
	H(1:4)				-0.456	-0.019	-0.446	
Hidden Layer 2	Bias							0.919
	H(2:1)							-0.697
	H(2:2)							-1.496
	H(2:3)							0.198

ANN has been employed as a modeling tool for solving various problems in many applications, including those in the forestry sector (Blanco et al. 2012; Miguel et al. 2018; Chai et al. 2019; Nasir et al. 2019; Cui et al. 2019). Studies involving ANN and wood specimens have shown promising results. For instance, Miguel et al. (2018) applied ANN for estimating mechanical properties of *Eucalyptus* wood. They reported correlation between observed and estimated hardness, modulus of elasticity and modulus of rupture values of 0.95, 0.96 and 0.97 (R^2) with the root-mean-square error in percentage (RMSE%) of 7.52%; 3.43% and 2.56%, respectively. Nasir et al. (2019) developed models based on ANN and support vector machine for classifying *Tsuga heterophylla*

wood specimens thermally modified based on different wood physical and mechanical features. According to their results, taking in to account the high number of parameters in a multilayer perceptron neural network it seems difficult to optimize small training-data set. Chai et al. (2019) developed a back propagation neural network algorithm for predicting the change in moisture content of *Pinus sylvestris* wood specimens during the drying process. They reported that the error between the predicted and the experimental values was about 2% and that the model could well simulate the change trend of wood moisture content during the drying process. Cui et al. (2019) applied laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with ANN for classifying four species of wood samples. They compared the correct classification rate obtained by ANN and partial least-squares discriminant analysis (PLS-DA) and found that CCRs of ANN was 100% while the PLS-DA correctly classified 82.5% of the wood samples.

In regard to studies involving ANN and NIR data on wood specimens few ones have been done. Li and Li (2012) associated neural network and principal component analysis of NIR spectra for modeling water content of larch wood. They reported prediction correlation coefficient (R) of 0.95 while the mean square error of prediction (MSEP) was 38%. The water content of their data set varied from 9% to 85%.

Several studies reporting the use of NIR (Hein et al., 2017; Tsuchikawa, 2007; Tsuchikawa & Kobori, 2015; Tsuchikawa & Schwanninger, 2013), ANN (Blanco et al. 2012; Miguel et al. 2018; Chai et al. 2019; Nasir et al. 2019; Cui et al. 2019) and the association of the NIR spectra and ANN (Ding et al., 2009; Li & Li, 2012; Yang et al., 2008) to evaluate lignocellulosic material were found in literature. However, to our knowledge, there is no study reporting association between ANN and NIR spectra for estimating cellulose pulp properties.

3.5 Application of NIR-based models in pulp industry

All of the wood polymers, including pulp, are hygroscopic and thus readily absorb moisture from the surrounding air in relation to its relative humidity. The extent of moisture sorbed is directly associated with the number of free hydrophilic sites, i.e. the hydroxyl and the carboxylic COOH-acid groups (Salmén, 2009). Variation in cellulose and paper moisture can be a problem at various industry stages. The models for predicting pulp dryness developed in the present study could be applied to: refining/beating stages, quantification of reagent mass required for delignification and bleaching, xylan

extraction, soluble pulp production, blending with other polymers and drying stages of the pulp and paper preparation and commercialization.

However, our models present technical limitations for industrial application: the range of dryness used in this study is much wider (~10 to 90%) than the variation that normally occurs in commercial pulps, in which consistency varies from 5% to 15%. Moreover, the roughness of the pulp pads evaluated in this study is different from the roughness of industrial pulp sheets. Our pulp pads were experimentally produced in laboratory, providing specimens with uneven surface, while the commercial pulps are produced under constant pressure on a forming screen which leaves tread marks on the product surface. Nonetheless, the present predictive models can be successfully used in laboratory scale, taking into account the need to know the level of the cellulose material dryness quickly and reliably

According to Tsuchikawa and Schwanninger (2013) a goal for the pulp and paper industry is to develop a fast and reliable characterization method for raw materials such as wood and pulp. Several studies have shown that NIR spectroscopy has been widely and successfully applied to estimate many pulp traits. In this context, the findings of this study show that only 6 (six) NIR variables are enough to generate reliable ANN or PLS-R models for predicting pulp dryness in pulp industries. In the future, simpler and cheaper equipment could be used to record only certain wavelengths in the NIR, making spectral acquisition even faster.

3.6 Further studies on low consistency pulps

This study showed promising results for estimating dryness from NIR data using both PLS-R and ANN models. However, the pulps analyzed in this study had medium to high dryness values (13.1% to 98.3% content of solids) and further studies should be conducted with pulps at lower consistencies. Considering that below 10% dryness there is a lot of water in the mixture, it will be necessary to collect spectra in transmission mode, and not in diffuse reflection, as was the case in this experiment. The challenge of new studies is that the fibrous fraction of low consistency pulp tends to deposit in the container and the NIR radiation cannot capture the spectra of the material, since the fibers move during the analysis in the spectrometer cuvette.

The applications of this approach in different types of pulp such as hardwood fiber, pulp reinforced with nanofibers and bleached/unbleached pulp from different raw materials would be useful for inline monitoring in pulp and paper mills.

4. CONCLUSIONS

Artificial neural network models satisfactorily predict dryness values in cellulose pulp pad specimens from only six NIR variables and partial least square regressions (PLS-R) models also showed good predictions. The PLS-R model based on 1,300 spectroscopic variables estimates pulp dryness values better than PLS-R model based on 6 (six) NIR variables. PLS-R model (1300) presented R^2 of 0.99 and RMSEP of 2.52% and PLS-R model (6) presented R^2 of 0.98 and RMSEP of 3.99% while the ANN model was based on the same 6 (six) NIR variables and yielded predictions with high R^2 (0.99) and lower RMSEP (2.54%). NIR spectroscopy coupled to multivariate analysis and artificial neural networks are promising tools for monitoring the pulp dryness variation in real time.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the Wood Science and Technology Graduation Program (DCF/UFLA, Brazil) for all the support for this study. Thanks to Ms Bruna Moreira Andrade for technical support. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001, by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq: grants n. 405085/2016-8; 312108/2015-0) and by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG). P.R.G. Hein and G.H.D Tonoli were supported by CNPq grants (process no. 303675/2017-9 and 314203/2018-4 respectively).

6. REFERENCES

- Alves, A., Santos, A., da Silva Perez, D., Rodrigues, J., Pereira, H., Simões, R., & Schwanninger, M. (2007). NIR PLSR model selection for Kappa number prediction of maritime pine Kraft pulps. *Wood Science and Technology*, 41(6), 491–499. <https://doi.org/10.1007/s00226-007-0130-0>
- Antti, H., Sjöström, M., & Wallbäcks, L. (1996). Multivariate calibration models using NIR spectroscopy on pulp and paper industrial applications. *Journal of Chemometrics*, 10(5–6), 591–603. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-)

128X(199609)10:5/6<591::AID-CEM474>3.0.CO;2-L

- Balabin, R. M., & Lomakina, E. I. (2011). Support vector machine regression (LS-SVM)—an alternative to artificial neural networks (ANNs) for the analysis of quantum chemistry data? *Physical Chemistry Chemical Physics*, *13*(24), 11710. <https://doi.org/10.1039/c1cp00051a>
- Bardak, S., Tiryaki, S., Bardak, T., & Aydin, A. (2016). Predictive Performance of Artificial Neural Network and Multiple Linear Regression Models in Predicting Adhesive Bonding Strength of Wood. *Strength of Materials*, *48*(6), 811–824. <https://doi.org/10.1007/s11223-017-9828-x>
- Blanco, A. M., Sotto, A., & Castellanos, A. (2012). Prediction of the Amount of Wood Using Neural Networks. *Journal of Mathematical Modelling and Algorithms*, *11*(3), 295–307. <https://doi.org/10.1007/s10852-012-9186-4>
- Chai, H., Chen, X., Cai, Y., & Zhao, J. (2018). Artificial Neural Network Modeling for Predicting Wood Moisture Content in High Frequency Vacuum Drying Process. *Forests*, *10*(1), 16. <https://doi.org/10.3390/f10010016>
- Costa, E. V. S., Rocha, M. F. V., Hein, P. R. G., Amaral, E. A., Santos, L. M. dos, Brandão, L. E. V. de S., & Trugilho, P. F. (2018). Influence of spectral acquisition technique and wood anisotropy on the statistics of predictive near infrared-based models for wood density. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, *26*(2), 106–116. <https://doi.org/10.1177/0967033518757070>
- Costa, L. R., Trugilho, P. F., & Hein, P. R. G. (2018). Evaluation and classification of eucalypt charcoal quality by near infrared spectroscopy. *Biomass and Bioenergy*, *112*, 85–92. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2018.02.017>
- Cui, X., Wang, Q., Zhao, Y., Qiao, X., & Teng, G. (2019). Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for classification of wood species integrated with artificial neural network (ANN). *Applied Physics B*, *125*(4), 56. <https://doi.org/10.1007/s00340-019-7166-3>
- Defo, M., Bond, B., & Taylor, A. (2007). Determination of moisture content and density of fresh-sawn red oak lumber by near infrared spectroscopy. *Forest Products Journal*, *57*(5), 68–72. Retrieved from

https://www.researchgate.net/publication/279584239_Determination_of_moisture_content_and_density_of_fresh-sawn_red_oak_lumber_by_near_infrared_spectroscopy

Ding, L., Xiang, Y.-H., Huang, A.-M., & Zhang, Z.-Y. (2009). Quantitative prediction of holocellulose, lignin, and microfibril angle of Chinese fir by BP-ANN and NIR spectrometry. *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi = Guang Pu*, 29(7), 1784–1787. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19798940>

Dórea, J. R. R., Rosa, G. J. M., Weld, K. A., & Armentano, L. E. (2018). Mining data from milk infrared spectroscopy to improve feed intake predictions in lactating dairy cows. *Journal of Dairy Science*, 101(7), 5878–5889. <https://doi.org/10.3168/JDS.2017-13997>

dos Santos, E. O., Silva, A. M. S., Fragoso, W. D., Pasquini, C., & Pimentel, M. F. (2010). Determination of degree of polymerization of insulating paper using near infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Vibrational Spectroscopy*, 52(2), 154–157. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2009.12.004>

Downes, G. M., Meder, R., Ebdon, N., Bond, H., Evans, R., Joyce, K., & Southerton, S. (2010). Radial Variation in Cellulose Content and Kraft Pulp Yield in *Eucalyptus Nitens* using Near-Infrared Spectral Analysis of Air-Dry Wood Surfaces. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 18(2), 147–154. <https://doi.org/10.1255/jnirs.875>

Downes, G., Meder, R., Hicks, C., & Ebdon, N. (2009). Developing and evaluating a multisite and multispecies NIR calibration for the prediction of Kraft pulp yield in eucalypts. *Southern Forests: A Journal of Forest Science*, 71(2), 155–164. <https://doi.org/10.2989/SF.2009.71.2.11.826>

Fardim, P., Ferreira, M. M. C., & Durán, N. (2002). Multivariate calibration for quantitative analysis of eucalypt kraft pulp by nir spectrometry. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 22(1), 67–81. <https://doi.org/10.1081/WCT-120004435>

Fardim, P., Ferreira, M. M. C., & Durán, N. (2005). Determination of Mechanical and Optical Properties of Eucalyptus Kraft Pulp by NIR Spectrometry and Multivariate Calibration. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 25(4), 267–279.

<https://doi.org/10.1080/02773810500366748>

- Fausett, L. V., & Laurene. (1994). *Fundamentals of neural networks : architectures, algorithms, and applications*. Prentice-Hall. Retrieved from <https://dl.acm.org/citation.cfm?id=197023>
- Ferreira, G. W. D., Roque, J. V., Soares, E. M. B., Silva, I. R., Silva, E. F., A. Vasconcelos, A., & Teófilo, R. F. (2018). Temporal decomposition sampling and chemical characterization of eucalyptus harvest residues using NIR spectroscopy and chemometric methods. *Talanta*, *188*, 168–177. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2018.05.073>
- Gharehkhani, S., Sadeghinezhad, E., Kazi, S. N., Yarmand, H., Badarudin, A., Safaei, M. R., & Zubir, M. N. M. (2015). Basic effects of pulp refining on fiber properties—A review. *Carbohydrate Polymers*, *115*, 785–803. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.047>
- Gianola, D., Okut, H., Weigel, K. A., & Rosa, G. J. (2011). Predicting complex quantitative traits with Bayesian neural networks: a case study with Jersey cows and wheat. *BMC Genetics*, *12*, 87. <https://doi.org/10.1186/1471-2156-12-87>
- Haykin, S. S. (1999). *Neural networks : a comprehensive foundation*. Prentice Hall.
- He, T., Liu, M., & Tian, X. (2018). Kinetics of Ozone Bleaching of Eucalyptus Kraft Pulp and Factors Affecting the Properties of the Bleached Pulp. *BioResources*, *13*(1). <https://doi.org/10.15376/biores.13.1.425-436>
- Hein, P. R. G., Pakkanen, H. K., & Dos Santos, A. A. (2017). Challenges in the use of Near Infrared Spectroscopy for improving wood quality: A review. *Forest Systems*, *26*(3), eR03. <https://doi.org/10.5424/fs/2017263-11892>
- Kipuputwa, C., Grzeskowiak, V., & Louw, J. H. (2010). The use of near-infrared scanning for the prediction of pulp yield and chemical properties of *Pinus patula* in the Mpumalanga escarpment area of South Africa. *Southern Forests*, *72*(3), 181–189. <https://doi.org/10.2989/20702620.2010.547270>
- Li, P., & Li, Y. X. (2012). NIR-Based Wood Water Content Prediction with an Integration of ANN and PCA. *Advanced Materials Research*, *502*, 253–257.

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.502.253>

Miguel, E. P., Melo, R. R. de, Serenini Junior, L., Menezzi, C. H. S. Del, Miguel, E. P., Melo, R. R. de, ... Menezzi, C. H. S. Del. (2018). Using artificial neural networks in estimating wood resistance. *Maderas. Ciencia y Tecnología*, 20(4).

<https://doi.org/10.4067/S0718-221X2018005004101>

Monrroy, M., Mendonça, R., Maeza, J., Ruiz, J., Ferraz, A., & Freer, J. (2008).

Estimation of Hexenuronic Acids and Kappa Number in Kraft Pulps of Eucalyptus Globulus by Fourier Transform near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis. Journal of Near Infrared Spectroscopy, Vol. 16, Issue 2, pp. 121-128 (Vol. 16). SAGE Publishing. Retrieved from

<https://www.osapublishing.org/jnirs/abstract.cfm?uri=jnirs-16-2-121>

Mora, C. R., Schimleck, L. R., Clark, A., & Daniels, R. F. (2011). Determination of Basic Density and Moisture Content of Merchantable Loblolly Pine Logs by near Infrared Spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 19(5), 391–399.

<https://doi.org/10.1255/jnirs.947>

Nasir, V., Nourian, S., Avramidis, S., & Cool, J. (2019). Classification of thermally treated wood using machine learning techniques. *Wood Science and Technology*, 53(1), 275–288. <https://doi.org/10.1007/s00226-018-1073-3>

Nunes, C. A., Freitas, M. P., Pinheiro, A. C. M., & Bastos, S. C. (2012). Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(11), 2003–2010. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012005000073>

Pu, Y., Ragauskas, A., Lucia, L., Naithani, V., & Jameel, H. (2008). Near-Infrared Spectroscopy and Chemometric Analysis for Determining Oxygen Delignification Yield. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 28(2), 122–136.

<https://doi.org/10.1080/02773810802125008>

Ramadevi, P., Meder, R., & Varghese, M. (2010). Rapid estimation of kraft pulp yield and lignin in *Eucalyptus camaldulensis* and *Leucaena leucocephala* by diffuse reflectance near-infrared spectroscopy (NIRS). *Southern Forests: A Journal of Forest Science*, 72(2), 107–111. <https://doi.org/10.2989/20702620.2010.507462>

- Salmén, L. (2009). 2. Structure and Properties of Fibres. In M. Ek, G. Gellerstedt, & G. Henriksson (Eds.), *Paper Chemistry and Technology* (pp. 15–38). Berlin, New York: Walter de Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110213447.15>
- Santos, A. J. A., Anjos, O., & Pereira, H. (2015). Estimation of Acacia melanoxylon unbleached Kraft pulp brightness by NIR spectroscopy. *Forest Systems*, *24*(2), eRC03. <https://doi.org/10.5424/fs/2015242-07580>
- Schimleck, L. R., Kube, P. D., Raymond, C. A., Michell, A. J., & French, J. (2006). Extending Near Infrared Reflectance(NIR) Pulp Yield Calibrations to New Sites and Species. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, *26*(4), 299–311. <https://doi.org/10.1080/02773810601076683>
- Schwanninger, M., Rodrigues, J. C., & Fackler, K. (2011). A Review of Band Assignments in near Infrared Spectra of Wood and Wood Components. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, *19*(5), 287–308. <https://doi.org/10.1255/jnirs.955>
- Tham, V. T. H., Inagaki, T., & Tsuchikawa, S. (2019). A new approach based on a combination of capacitance and near-infrared spectroscopy for estimating the moisture content of timber. *Wood Science and Technology*. <https://doi.org/10.1007/s00226-019-01077-0>
- Thygesen, L. G., & Lundqvist, S.-O. (2000). NIR Measurement of Moisture Content in Wood under Unstable Temperature Conditions. Part 2. Handling Temperature Fluctuations. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, *8*(3), 191–199. <https://doi.org/10.1255/jnirs.278>
- Tiryaki, S., & Hamzaçebi, C. (2014). Predicting modulus of rupture (MOR) and modulus of elasticity (MOE) of heat treated woods by artificial neural networks. *Measurement*, *49*, 266–274. <https://doi.org/10.1016/J.MEASUREMENT.2013.12.004>
- Tsuchikawa, S. (2007). A Review of Recent Near Infrared Research for Wood and Paper. *Applied Spectroscopy Reviews*, *42*(1), 43–71. <https://doi.org/10.1080/05704920601036707>
- Tsuchikawa, S., & Kobori, H. (2015). A review of recent application of near infrared spectroscopy to wood science and technology. *Journal of Wood Science*, *61*(3),

213–220. <https://doi.org/10.1007/s10086-015-1467-x>

Tsuchikawa, S., & Schwanninger, M. (2013). A Review of Recent Near-Infrared Research for Wood and Paper (Part 2). *Applied Spectroscopy Reviews*, 48(7), 560–587. <https://doi.org/10.1080/05704928.2011.621079>

White, D. E., Courchene, C., McDonough, T., Schimleck, L., Jones, D., Peter, G., ... Goyal, G. (2009). Effects of specific gravity and wood chemical content on the pulp yield of loblolly pine. *Tappi Journal*, 8(4), 31–36.

Workman, J., & Weyer, L. (2007). *Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy*. CRC Press. Retrieved from <https://dl.acm.org/citation.cfm?id=1554903>

Yang, C., He, C., & Song, Z. (2008). The online measurement for pulp Kappa number based on near infrared spectroscopy and support vector machine. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 28(8), 1795–1798. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18975805>

ARTIGO 2

NOVO MÉTODO BASEADO EM ESPECTROSCOPIA NO NIR PARA A PREDIÇÃO DA QUALIDADE DAS NANOFIBRILAS DE CELULOSE

Resumo: A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) tem sido aplicada com sucesso na estimativa de propriedades de materiais biológicos, permitindo a classificação de materiais desconhecidos em tempo real. Não há estudo que relata a aplicação da técnica para avaliar a qualidade das nanofibrilas de celulose (NFC) em suspensão. Assim, o objetivo deste estudo foi desenvolver modelos multivariados para classificar a qualidade das NFC a partir de espectros no NIR. Polpas comerciais de *Eucalyptus* spp. foram utilizadas para a produção de nanofibrilas de celulose por meio de um moinho fibrilador. Durante a fibrilação foram coletadas amostras em diferentes estágios de processamento de forma a garantir variação do gasto energético requerido para produção e conseqüentemente variação de qualidade. Nanofibrilas de celulose oxidadas com reagente TEMPO foram utilizadas como fonte de referência para nanofibrilas com alto grau de fibrilação. Espectros no NIR medidos diretamente sobre as amostras de nanofibrilas de celulose em várias concentrações foram associadas aos valores de índice de qualidade determinado por análises convencionais em laboratório. Análise de componentes principais (PCA) e análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA) foram aplicadas nas informações espectrais e experimentais. A fibrilação mecânica para obtenção de NFC foi eficiente, havendo formação de gel na terceira passagem. As análises convencionais em laboratório como a avaliação da morfologia, turbidez, espectroscopia no visível, propriedades mecânicas, difração de raio-X e índice de qualidade confirmaram a eficiência do processo de fibrilação. A espectroscopia no NIR aliado a PLS-DA foi capaz de acertar a classe de qualidade da NFC de 96% das amostras a partir dos espectros obtidos por absorção nas amostras a 3% (m/m). Os resultados mostram que a espectroscopia no NIR é uma tecnologia promissora para estimar o índice de qualidade de NFC em suspensão. Esse modelo tem potencial para ser aplicado industrialmente em situações que requerem a estimativas seguras e em tempo real da qualidade de NFC.

Palavras-chave: nanocelulose, nanofibras de celulose, celulose microfibrilada, espectroscopia no infravermelho próximo, NIRS, grau de fibrilação.

1. INTRODUÇÃO

As microfibrilas ou nanofibrilas de celulose (NFC) são materiais a base de celulose que possuem alguma de suas dimensões na escala nanométrica ($< 100\text{nm}$) (ISO/TC 229:2005). Por serem provenientes de celulose, possuem as vantagens de serem renováveis, biodegradáveis e biocompatíveis. Além disso as NFC, por estarem na escala nanométrica, possuem como elevada superfície específica, transparência, alta rigidez (módulo de Young), resistência a tração e grupos hidroxilas disponíveis para formar ligações com outros materiais (WANG; LI; ZHANG 2013). O interesse nesses materiais aumentou ao longo das últimas décadas com a finalidade de produzir novos materiais com propriedades superiores (MOSER; LINDSTROM; HENRIKSSON, 2015).

No entanto, ainda há necessidade de melhoria no processo de fabricação das nanofibras de celulose pois é necessário grandes gastos energéticos para a sua produção (TONOLI et al. 2012; DIAS et al. 2019). Além disso, há dificuldade de avaliação da qualidade desses materiais de maneira rápida, confiável e eficaz. Balea et al. (2021) destacam que a ausência de tecnologias de caracterização rápidas e confiáveis de NFC acarreta uma série de problemas que dificultam a implantação em nível industrial.

Alguns estudos propuseram avaliar e comparar diversos métodos de avaliação das nanofibrilas (MOSER; LINDSTROM; HENRIKSSON, 2015; BALEA et al. 2021), utilizaram métodos mais simples baseados em análises ópticas (CHINGA-CARRASCO, 2013) e também propuseram um "índice de qualidade" (IQ) multifatorial para caracterizar as suspensões de NFC (DESMAISONS et al. 2017).

A espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) é uma técnica não destrutiva que tem sido aplicada com sucesso para estimativa de características de materiais orgânicos que contenha em suas moléculas ligações C-H, O-H, N-H ou S-H. Essa técnica permite análises em tempo real de forma rápida e confiável, fundamental para tomada de decisões e gestão nos processos produtivos das indústrias.

Vários trabalhos podem ser encontrados na literatura utilizando essa técnica aplicada à madeira (TSUCHIKAWA 2007; TSUCHIKAWA e SCHWANNINGER 2013; TSUCHIKAWA e KOBORI 2015) e seus produtos como carvão vegetal (RAMALHO et al. 2017, COSTA; TRUGILHO; HEIN 2018, COSTA et al. 2019), painéis (HEIN et al., 2011) e polpa celulósica (FARDIM; FERREIRA; DURÁN 2002, SANTOS et al. 2010; SANTOS et al. 2014, COSTA et al. 2019). Em relação à nanofibrilas de celulose, apenas Viana et al. (2016) aplicaram a espectroscopia no NIR para estimar índice de

crystalinidade, resistência à tração e ao estouro em nanofibrilas no formato de filmes. Não há na literatura trabalhos que avaliaram as nanofibrilas de celulose em suspensão com a finalidade de prever a qualidade desses materiais.

Diante do exposto, o objetivo deste estudo foi desenvolver modelos multivariados para estimar a qualidade de nanofibrilas de celulose em suspensão a partir da assinatura espectral no NIR. Além disso, este estudo visa investigar a relação entre consumo de energia requerido para processamento, número de passagens pelo microprocessador e a qualidade das nanofibrilas de celulose.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Obtenção das nanofibrilas de celulose

O material utilizado no trabalho foram polpas comerciais Kraft branqueadas de *Eucalyptus* spp. Antes da fibrilação mecânica, água destilada foi adicionada as polpas/fibras na proporção de 2% (m/m) e submetidas a agitação mecânica a cada 12hrs por 30 min durante 72 horas, a fim retirar a latência das fibras.

Após o inchaço e individualização, as fibras foram fibriladas mecanicamente em Microprocessador SuperMassColloider (Masuko Sangyo MKCA6-2) composto por um disco giratório a 1.500 rpm e um disco fixo com uma abertura ajustável entre eles (40 – 50 μ m), para que através de forças de cisalhamento entre as fibras e os discos ocorra a fibrilação e obtenção das nanofibrilas de celulose. A corrente elétrica consumida durante cada passagem foi medida e mantida em torno de 4 - 6 A.

A cada passagens pelo microprocessador foram retiradas alíquotas de aproximadamente 500 mL até a quinta passagem, totalizando 6 amostras (0, 1, 2, 3, 4 e 5 passagens). As amostras em suspensão foram armazenadas em geladeiras em temperatura de 5°C (\pm 1°C) para evitar possível degradação por microrganismos e posteriormente foram ajustadas as suas concentrações para as devidas análises.

Parte das amostras em suspensão foram ajustadas à uma concentração de 1% (m/m) com a finalidade de produzir os filmes de nanofibrilas. 40 mL das suspensões de nanofibrilas foram vertidas em placas de petri e submetidas a secagem ao ar livre para a formação dos filmes de nanofibrilas de celulose.

De acordo com Osong et al. (2016), o método de oxidação mediada por 2,2,6,6-tetrametipiperidina-1-oxil (TEMPO) é um dos métodos mais confiáveis de pré-tratamento químico. Assim, as nanofibrilas foram pré-tratadas com o reagente TEMPO como

referência para fibras bem fibriladas. O pré-tratamento da oxidação mediado por TEMPO foi realizado segundo a metodologia de Saito et al. (2007). Para isso, foram utilizados 60 g de polpa de celulose a 2% (m/m) com 0,96 g de TEMPO e 6 g de NaBr. A oxidação mediada por TEMPO ocorreu com a adição de 10% de NaClO (3,1 g a 5,0 mmol) à temperatura ambiente sob agitação de 750 rpm. O pH foi mantido a 10 por meio da adição de NaOH a 0,5 mol/L. Após a estabilização do pH, a reação ocorreu por 3h. Em seguida, o pH foi ajustado para 7 adicionando solução de HCl a 0,5 mol/L e a suspensão foi cuidadosamente lavada com água deionizada. As polpas foram secas em estufa para posterior diluição a 2% (m/m) e fibrilação no Microprocessador SuperMassColloider (Masuko Sangyo MKCA6-2), sendo necessário apenas uma passagem pelo equipamento.

2.2. Caracterizações tradicionais das nanofibrilas

2.2.1. Consumo energético

O consumo energético por tonelada necessário para a produção das nanofibrilas foi calculado levando em consideração a tensão do equipamento, a amperagem média exigida durante a moagem e o tempo gasto a cada passagem. Para este cálculo utilizou-se a Equação 1:

$$CE = \frac{P \cdot T}{m} \quad (1)$$

Em que CE é o consumo energético em (kW.h/Ton); P é a potência do equipamento (kW) calculado pela multiplicação entre a voltagem e a amperagem, T é o tempo em horas gasto em cada passagem, e M é a massa do material em toneladas.

2.2.2. Microscopia óptica

Microscópio óptico de luz composta (Olympus BX51) foi utilizado para averiguação preliminar do material. Para tal, as suspensões foram diluídas em água deionizada (1% m/m) e coradas com uma gota de solução de etanol-safranina (1% v/v) a fim de aumentar o contraste e facilitar a observação das fibras e nanofibrilas.

2.2.3. Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das fibras e das nanofibrilas foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo JEOL JSM-7900F (FE-SEM) ajustado para

operar em 2,0 kV e 10 $\mu\text{Å}$. As amostras secas foram montadas com fitas de carbono revestidas com platina em um aplicador de pulverização Desk II de Denton (Moorestown, NJ) por 60 s em um vácuo de 100 mTorr. O eixo Z foi ajustado para 20 mm para melhor visualização da superfície, produzindo uma distância de trabalho entre 21,0 e 21,4 mm. Essa etapa foi realizada em cooperação com o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA, Albany, CA, EUA).

2.2.4. Microscopia de eletrônica de transmissão

A morfologia das nanofibrilas de celulose após a última passagem pelo microprocessador (sem tratamento) foi investigada utilizando um instrumento Tecnai G2-12 e uma voltagem acelerada de 80 kV. As medições de diâmetro foram feitas com o auxílio do software ImageJ, medindo 100 estruturas por imagem. A preparação da amostra e as configurações da MET seguiram as recomendações descritas por Tonoli et al. (2016).

2.2.5. Propriedades mecânicas

A espessuras dos filmes com dimensões de 10 x 100 mm foram previamente adquiridas e levadas para câmara climatizada por 24 h para posterior análise. As amostras foram então submetidas à ensaios mecânicos de resistência à tração segundo a norma D828-12 (ASTM, 2012) utilizando um analisador de textura (Stable Microsystems, modelo TA.XTplus, Inglaterra), com distância entre garras de 50 mm e velocidade de 1 mm/min.

A resistência a tração foi calculada dividindo a carga máxima pela área da seção transversal do filme e o módulo de elasticidade foi calculado pela inclinação da parte linear do diagrama tensão-deformação. Foram realizadas 15 repetições por tratamento.

2.2.6. Fração nanométrica

A metodologia de Desmaisons et al. (2017) foi utilizada para a determinação da quantidade de partículas na escala nanométrica pelo método gravimétrico. As suspensões de fibras/NFC foram previamente diluídas para 0,02% em massa. Posteriormente as suspensões foram centrifugadas em 1000 G por 15 min para remover os componentes maiores. As concentrações antes e depois centrifugação (na parte do sobrenadante) foram medidas e a fração nanométrica da suspensão foi calculado usando a seguinte Equação (2):

$$NF (\%) = \frac{C_{dc}}{C_{ac}} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde C_{ac} e C_{dc} correspondem à concentração de massa antes e depois da centrifugação, respectivamente. Quatro análises por amostra foram realizadas. Segundo Desmaisons et al. (2017) a NF (%) corresponde não apenas a NFCs e agregados de nanofibrilas, mas também agregados maiores e mais grosseiros que apresentam resistência à separação de fases por meio da força centrífuga.

2.2.7. Tamanho macroscópico

A parte macroscópica da suspensão foi caracterizada segundo a metodologia de Desmaisons et al. (2017) com adaptações. As suspensões foram previamente diluídas a 0,1% m/m, agitadas durante 3 min em sonicador ultrassônico (Ultronique QR 500, Ecosonics, Indaiatuba, Brasil) para promover a dispersão. Posteriormente, foram capturadas seis imagens por amostra com a lente objetiva de 10 em uma janela de 1280 x 1024 pixels, utilizando um microscópio óptico e analisadas com o software ImageJ (Fiji). Três imagens por amostra foram consideradas.

No software ImageJ Fiji software as imagens foram processadas e subtraídas o “*background*” com uma amostra em branco (imagem sem amostra), depois as imagens foram transformadas em formato de 8 bytes e ajustadas usando o modo “*thresholded*”. O tamanho médio das partículas visíveis foi extraído por meio da opção “*analyse particles*”. Mais precisamente, o software conta o número de partículas totais e soma a superfície de cada elemento. A área total média (μm^2) foi obtida pela média da área ocupada pelas partículas nas imagens. O tamanho médio das partículas (μm^2) foi obtido pela divisão da área total (μm^2) pelo número de partículas.

2.2.8. Turbidez

A turbidez das suspensões de NFC foi medida com um turbidímetro portátil Alfakit operando em comprimento de onda 860 nm. As amostras que foram previamente diluídas para 0,1% (m/m) e agitadas durante 10 min em homogeneizador Ultra Turrax. Em seguida, as amostras em suspensão foram submetidas à análise da turbidez. A unidade de turbidez é NTU, referente a unidade de turbidez nefelométricas. Três leituras por amostras foram consideradas.

O equipamento é construído de um nefelômetro, no qual mede a luz difusa em um ângulo de 90° em relação à luz incidente e está diretamente ligado à forma, tamanho e o índice de refração da matéria em suspensão (CHINGA-CARRASCO 2013). Se a suspensão é composta apenas de materiais em nanoescala, o valor da turbidez é próximo de zero. No entanto, a presença de fibras pouco fibriladas na suspensão resulta num aumento da turbidez. A presença de detritos e materiais grosseiros em suspensão (e.g. fibras) que se depositam rapidamente podem interferir no valor de turbidez, que resultará em valores inferiores de turbidez.

2.2.9. Espectroscopia no visível

O equipamento utilizado para a coleta dos espectros no visível foi um espectrofotômetro, marca AJ Micronal, ref. AJX-3000 PC. A absorvância foi medida na faixa de aquisição do visível (400 a 800 nm) com resolução espectral de 1 nm. As amostras foram diluídas para 1% (m/m) e transferidas para cubetas de quartzo a fim de adquirir os espectros.

2.2.10. Difração de raio-X

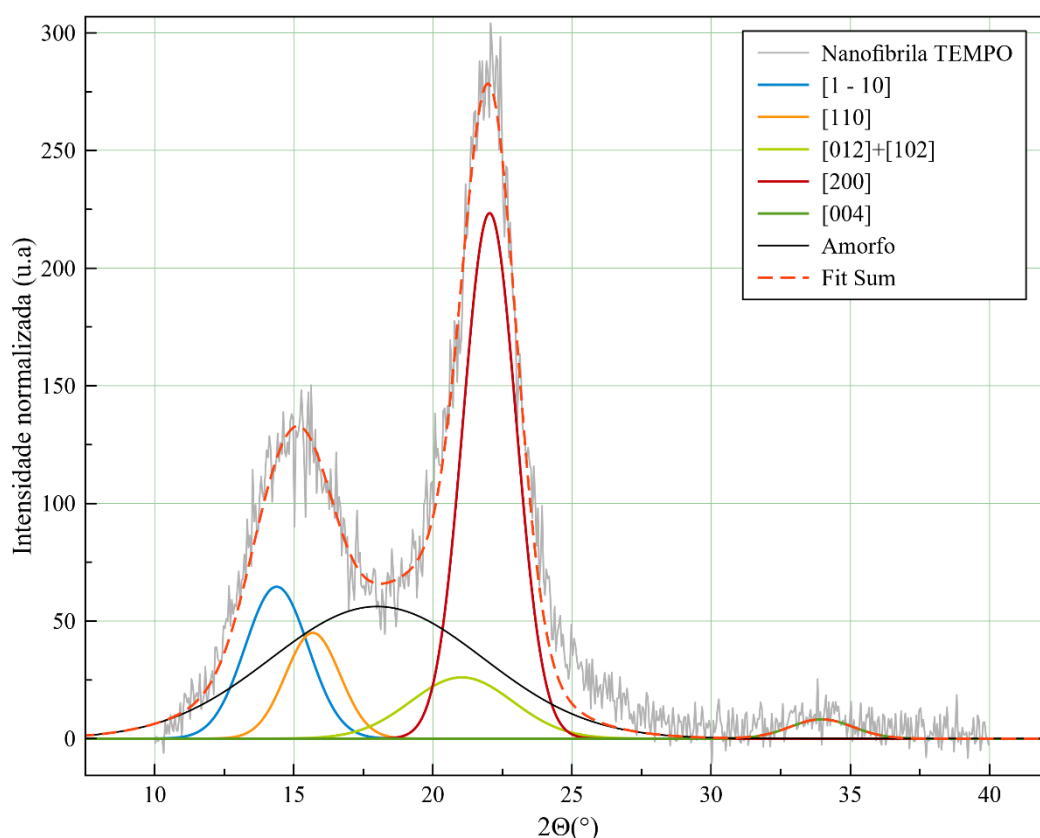
Os padrões de difração de raios X (DRX) foram medidos utilizando o difratômetro de raios X (Philips DY971) com radiação CuK α a 45 kV e 40 mA. A radiação dispersa foi detectada na faixa de $2\theta = 10\text{--}40^\circ$, a uma taxa de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

A quantificação da cristalinidade a partir de DRX proposto utilizará as áreas sob os picos. Os difratogramas serão combinados usando o software Magic Plot Pro 1.5, ajustando picos cristalinos e um amorfo usando informações de picos de French (2014) para cada curva por deconvolução gaussiana (FIGURA 1). A fração cristalina (CF) em porcentagem será calculada pela Equação 3.

$$CF (\%) = \frac{A_c}{A_t} \cdot 100 \quad (3)$$

Onde A_c é a soma das áreas sob a curva correspondente à porção cristalina e A_t é a área total do padrão.

Figura 1 – Padrões típicos de difração de Raio-X para nanofibrilas de celulose.



O tamanho do cristalito (CS) foi estimado pela equação de Scherrer (Equação 4).

$$CS = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (4)$$

Onde CS é o tamanho do cristalito em nanômetros representado pelo pico 200; K é a constante de Scherrer que varia de acordo com a simetria do cristal ($K = 0,89$); λ é o comprimento de onda do raio X incidente ($1,5425 \text{ \AA}$); e β é a largura a meia altura do pico de difração (FWHM) em radianos, θ é o ângulo de Bragg correspondente ao pico 200 (isto é, metade do valor 2θ na posição do pico).

2.3. Índice de qualidade

Considerando a dificuldade e as diversas formas de caracterizações das nanofibrilas que podem ser redundantes ou levar a interpretações semelhantes. Tornou-se necessário a simplificação dessas caracterizações em apenas um único valor para a realização das calibrações dos modelos utilizando os espectros no NIR.

Sendo assim foi calculado o índice de qualidade (IQ) das nanofibrilas segundo o método proposto por Desmaisons et al. (2017). Os autores propuseram um método de múltiplos critérios para obter o índice de qualidade das suspensões de nanofibrilas de celulose sob a forma de uma nota quantitativa única. A Equação 5 foi utilizada para o cálculo do índice de qualidade.

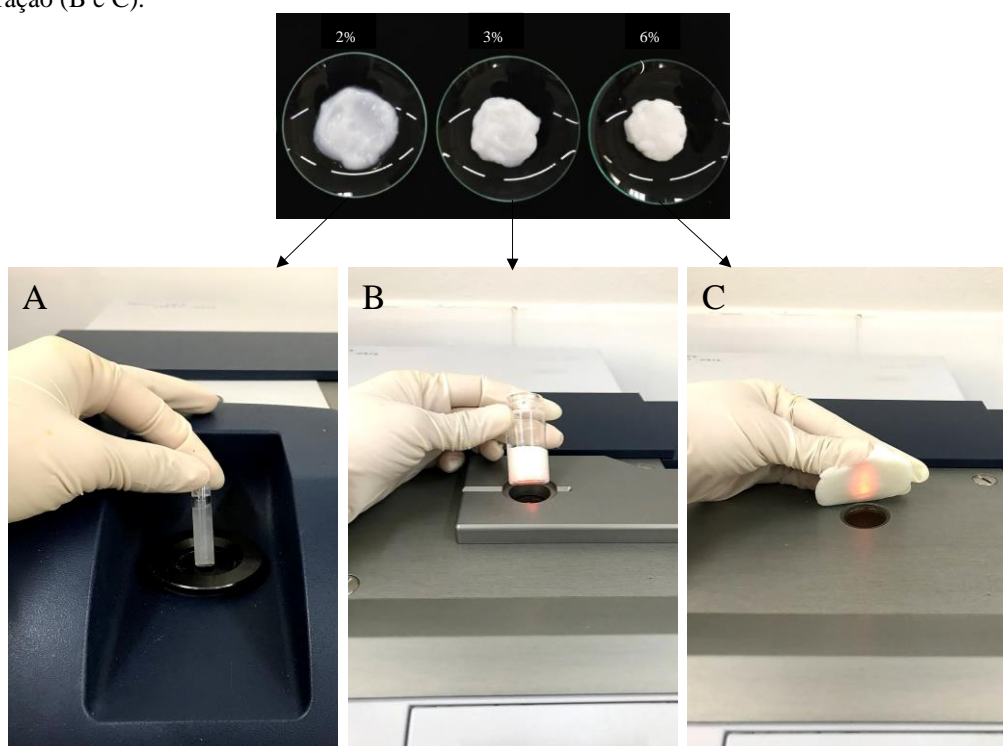
$$IQ = 0,3 \cdot x_1 - 0,03 \cdot x_2 - 0,071 \cdot x_3^2 + 2,54 \cdot x_3 - 5,35 \cdot \ln(x_4) + 59,9 \quad (5)$$

No qual IQ é o índice de qualidade, x_1 é a fração na escala nanométrica (%), x_2 é a turbidez (NTU), x_3 o módulo de Young (GPa) e x_4 é o tamanho das partículas na escala macro (μm^2).

2.4. Espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)

As amostras de fibras/nanofibrilas em suspensão foram testadas em diferentes concentrações (2, 3 e 6% m/m) (FIGURA 2). O equipamento utilizado para a coleta dos espectros foi espectrômetro da marca Bruker modelo MPA em conjunto a um programa computacional Opus versão 7.5.

Figura 2 - Amostras de nanofibrilas de celulose em diferentes concentrações e seus diferentes modos de aquisição espectral no espectrômetro FT-NIR: módulo de transmissão (A) e reflexão difusa pela esfera de integração (B e C).



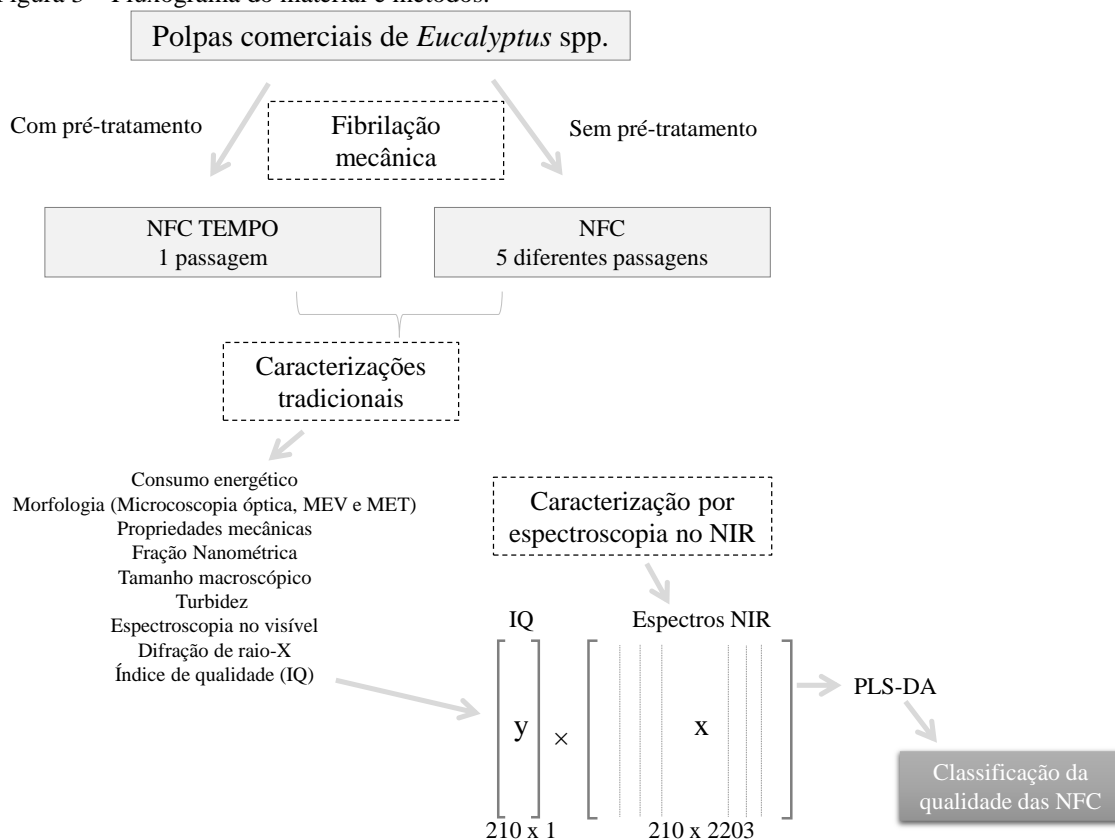
A aquisição espectral foi realizada pelo módulo de transmissão (FIGURA 2A) nas amostras com concentração de 2 % e pela esfera de integração em modo de reflexão difusa nas amostras de 3 e 6%, dispostas em vidrarias (FIGURA 2B) e em contato direto com o equipamento (FIGURA 2C), respectivamente. A faixa de aquisição espectral foi de 800 a 2.850 nm (12.500 a 4.000 cm^{-1}) com resolução de 2 nm. O espectro de cada amostra foi obtido por meio da média de 16 varreduras, sendo coletado 30 espectros por tratamento (qualidade).

O software *Chemoface* foi utilizado para as análises multivariada dos dados (NUNES et al. 2012). A análise de componentes principais (PCA) foi realizada como uma ferramenta para análise exploratória dos dados e avaliação da dependência dos dados por meio dos agrupamentos (clusters). Essa análise objetivou a redução e eliminação de sobreposições dos dados espectrais. A PCA foi realizada nos espectros das fibras/nanofibrilas com diferentes índices de qualidade.

Outra análise multivariada realizada foi a análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA). Ela foi realizada para classificar as fibras/nanofibrilas de acordo com o índice de qualidade. O número de variáveis latentes foi determinado com base na maximização do número de classificações corretas da validação cruzada e validação independente. Os modelos foram validados pelo método da validação cruzada completa (*leave one out*) e validação independente e avaliados pelo número e porcentagem de acertos. A validação independente/externa/predição é uma etapa importante para a avaliação do empenho do modelo pois utiliza-se amostras/dados diferentes do conjunto de calibração para avaliar o erro de previsão. As análises multivariadas (PCA e PLS-DA) foram feitas a partir de espectros originais e de espectros tratados matematicamente.

A Figura 3 apresenta um fluxograma resumido da metodologia desse trabalho.

Figura 3 – Fluxograma do material e métodos.



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterizações das tradicionais das nanofibrilas

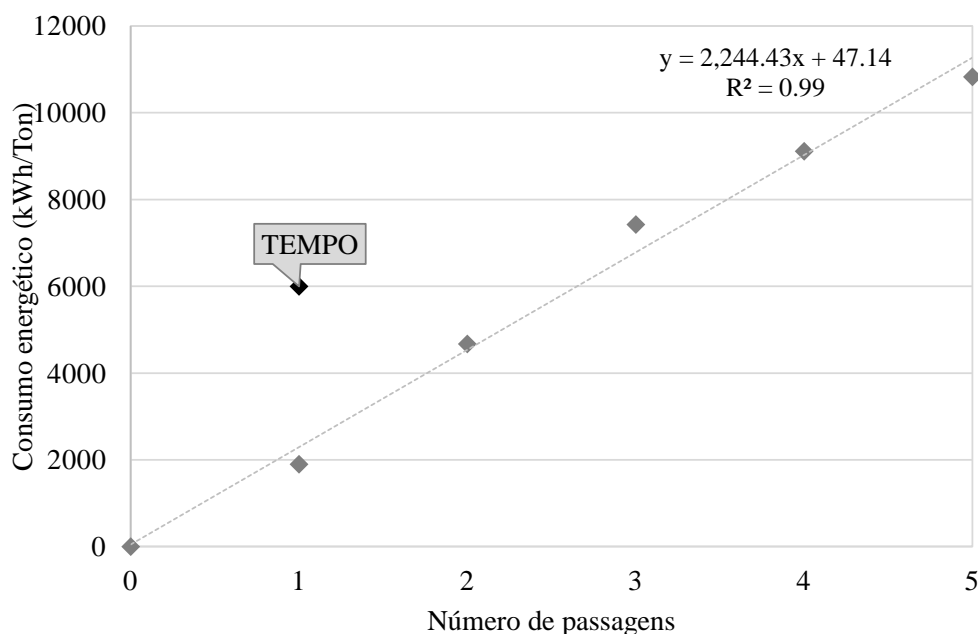
3.1.1. Consumo energético

A Figura 4 apresenta o consumo energético gasto em cada passagem pelo equipamento. A energia de ligação de hidrogênio inter-fibrilar deve ser superada para a produção das nanofibrilas de celulose. Neste trabalho, a produção das nanofibrilas de celulose a partir de polpas comerciais de eucalipto (consistência de 2%) usando um moedor de pedras comercial (SuperMassCollider) consumiu aproximadamente 10.800 kWh/Ton, na última passagem pelo equipamento (FIGURA 4). As nanofibrilas pré-tratadas com o reagente TEMPO consumiu aproximadamente 6.000 kWh/ton, sendo necessário apenas uma passagem.

Vários tipos de pré-tratamentos estão sendo estudados (HENRIKSSON et al. 2007; ISOGAI et al. 2011; TONOLI et al. 2016; DIAS et al. 2019; FONSECA et al. 2019), novas máquinas/equipamentos estão em desenvolvimento (PAAKKO et al. 2007 ; IOTTI et al. 2011, NADERI et al. 2014), sempre com o propósito de reduzir o consumo

de energia. Além dessas alternativas, avaliar a qualidade das nanofibrilas de maneira rápida e eficiente em cada passagem é um fator importante pois evitaria uma má fibrilação ou também uma fibrilação excessiva, e conseqüentemente, reduziria o consumo energético.

Figura 4 - Relação entre o número de passagens pelo equipamento e o consumo de energia durante o processo de fibrilação sem pré-tratamento (marcadores cinzas) e pré-tratada com TEMPO (marcador preto).



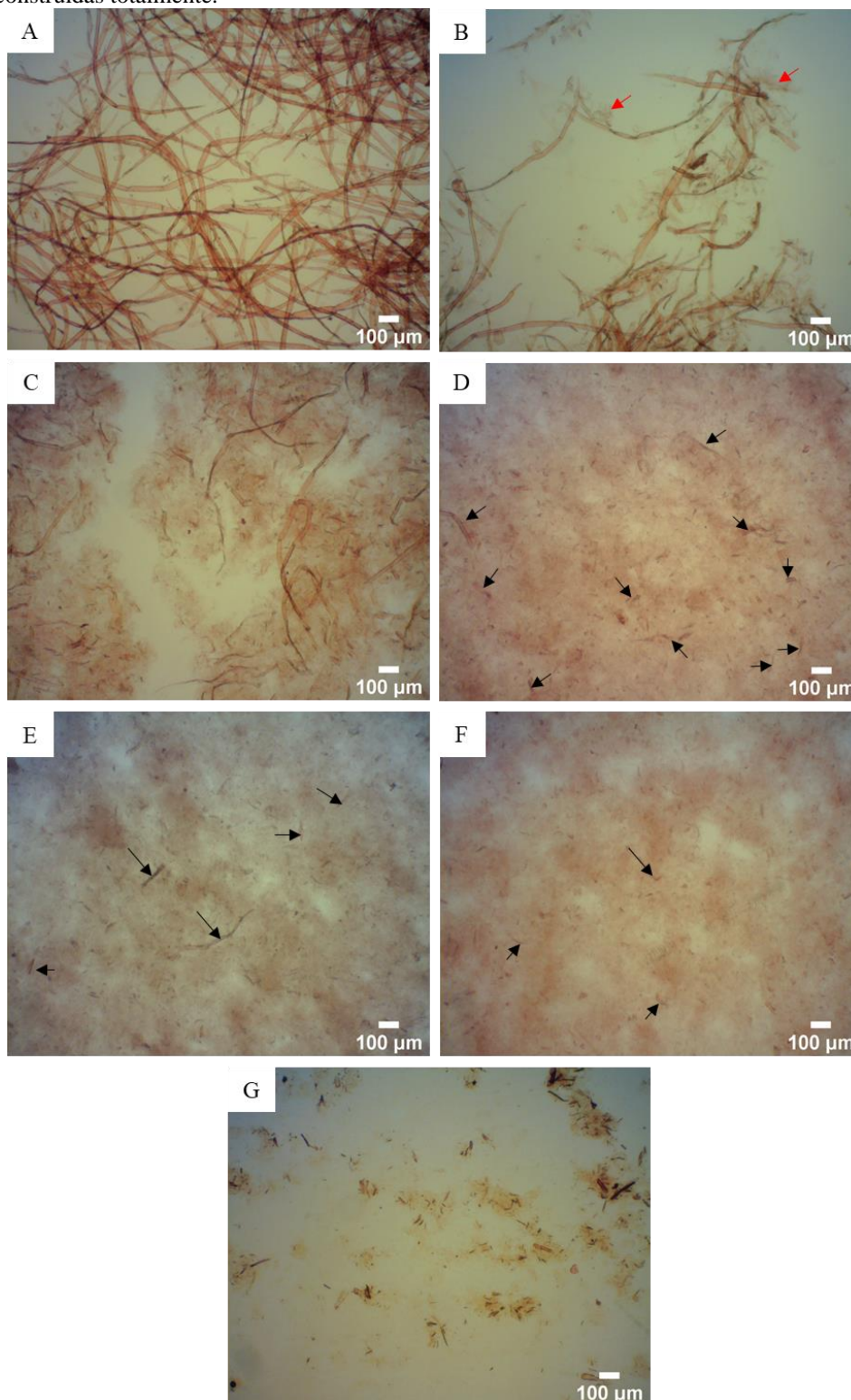
3.1.2. Morfologia

A Figura 5 apresenta as micrografias obtidas por microscopia óptica das nanofibrilas de celulose em suspensão nas diferentes passagens pelo equipamento. Observa-se a desintegração gradual das amostras à medida que o número de passagens pelo microprocessador aumentou ficando aparente a fibrilação das fibras e a redução do tamanho das estruturas (setas vermelhas). No entanto, ainda há fibras com relativa baixa intensidade de fibrilação (setas pretas).

Ao comparar a Figura 5C com a Figura 5D é possível observar que houve uma mudança relevante entre elas, isso se deve ao fato de que a Figura 5D corresponde a 3ª passagem (7.400 KWh/Ton), a passagem que houve a formação do gel. As nanofibrilas pré-tratadas como oxidação mediada por TEMPO (FIGURA 5G) apresentaram formação de gel na primeira passagem, porém podemos observar que existem algumas estruturas que não foram totalmente desfibriladas além de apresentarem maior aglomeração. A oxidação mediada por TEMPO é comumente utilizada para reduzir o consumo de energia

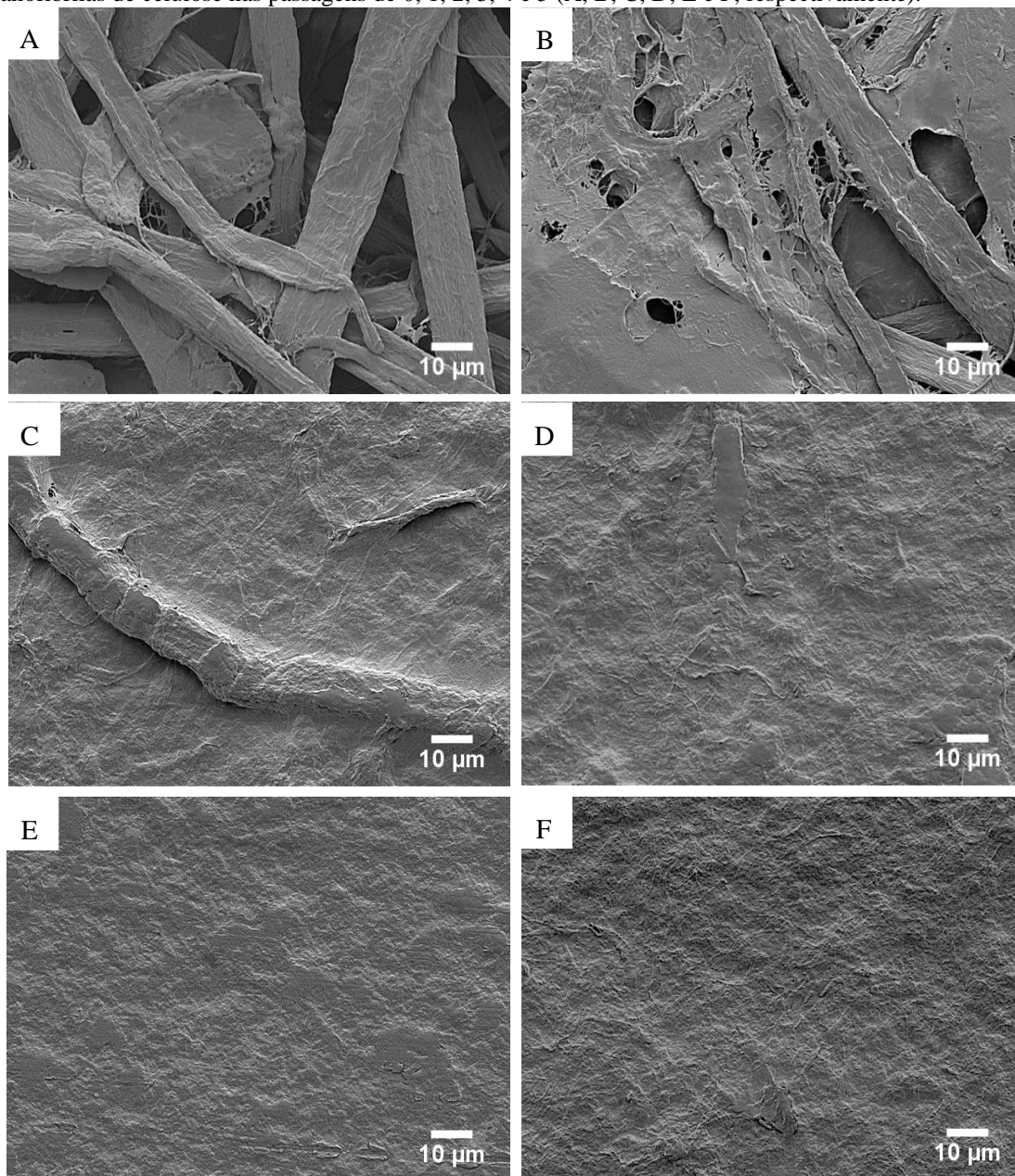
resultando em bons resultados para a produção de nanofibrilas apesar do alto custo e toxicidade (OSONG et al. 2016).

Figura 5 - Micrografia obtida por microscopia óptica da suspensão de fibras (A), nanofibrilas de celulose sem tratamento após 1 (B), 2 (C), 3 (D), 4 (E) e 5 (F) passagens e nanofibrilas pré-tratadas com TEMPO e 1 passagem (G), as setas vermelhas indicam as nanofibrilas se desprendendo das fibras e as pretas as fibras não desconstruídas totalmente.



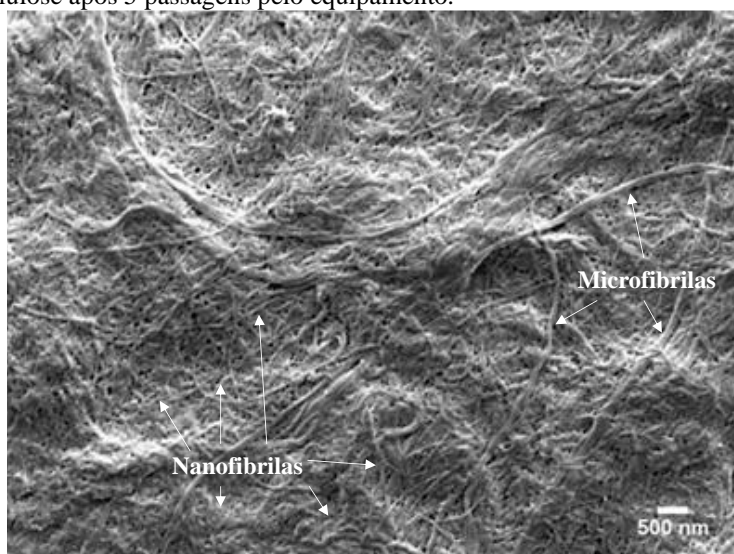
Moser, Lindstrom e Henriksson (2015) elucidam que a detecção direta do processo de desintegração das fibras requer alguma forma de microscopia, porém como as nanofibrilas estão na escala micro/nanométrica fica desfavorável a sua visualização em microscopia de luz normal e, em vez disso, requerem microscopia eletrônica ou de força atômica. Assim sendo, a Figura 6 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das nanofibrilas de celulose secas, nas diferentes passagens com aumento de 1.000x. Houve aumento gradual na desintegração das fibras à medida que se passou mais vezes pelo equipamento, e conseqüentemente, consumindo mais energia. Essa diferença foi relativamente imperceptível ao observar as micrografias obtidas por MEV da 3, 4 e 5 passagem (FIGURA 6D, E e F).

Figura 6 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da superfície dos filmes de nanofibrilas de celulose nas passagens de 0, 1, 2, 3, 4 e 5 (A, B, C, D, E e F, respectivamente).



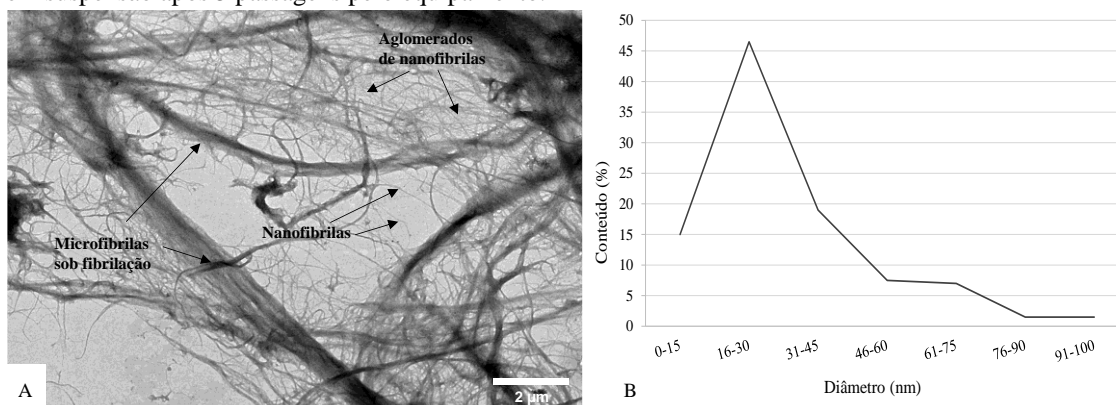
A Figura 7 é possível observar as estruturas produzidas em escala nanométrica após a fibrilação mecânica (5^a passagem), resultando em nanofibrilas com diâmetro médio de 39 ± 10 nm. Também são observadas estruturas com diâmetro maior que 100 nm, dessa forma são chamadas de microfibrilas de celulose. O alto cisalhamento aplicado às fibras através de um fibrilador comercial (SuperMasscolloider) foi eficaz na desintegração das amostras de fibras em fragmentos e na separação de microfibrilas, como relatado por Fonseca et al. (2019), que encontraram diâmetro médio de 66 nm.

Figura 7 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da superfície dos filmes de nanofibrilas de celulose após 5 passagens pelo equipamento.



A Figura 8A apresenta a micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanofibrilas de celulose de eucalipto sem tratamento após cinco ciclos em desfibrilador mecânico e a Figura 8B apresenta a distribuição diamétrica dessa amostra estimada utilizando as micrografias MET. A distribuição do diâmetro da nanofibrila é influenciada pelas características do processo de fabricação e pela natureza da fonte de celulose (FONSECA et al. 2019). Aproximadamente 61% das nanofibrilas apresentaram diâmetro médio inferior e igual a 30 nm quando produzidas utilizando polpas comerciais de eucalipto sem tratamento após cinco ciclos pelo microprocessador. Esses dados estão de acordo com a literatura quando utilizaram a desfibrilação mecânica para produzir nanofibrilas de celulose de eucalipto sem tratamento (TONOLI et al. 2012; DIAS et al. 2019; FONSECA et al. 2019).

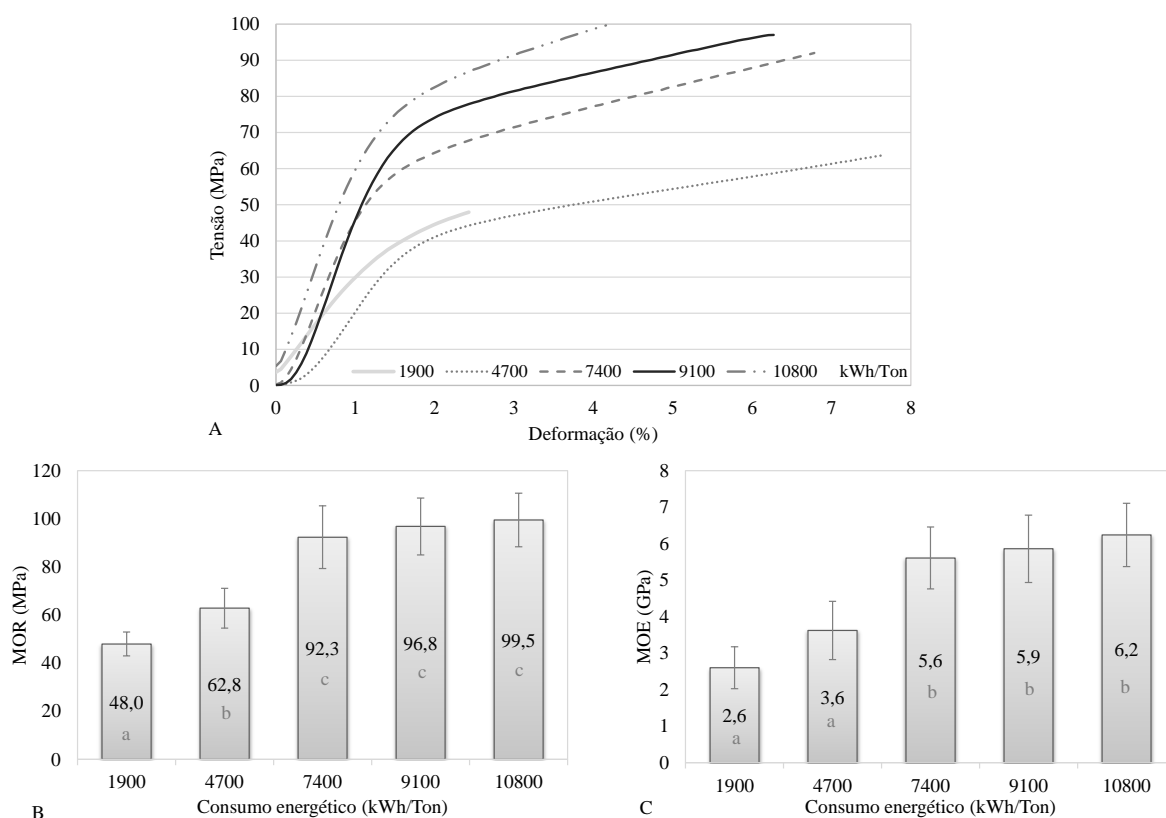
Figura 8 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanofibrilas de celulose em suspensão após 5 passagens pelo equipamento.



3.1.3. Propriedades mecânicas

Diagramas de tensão-deformação dos filmes em diferentes passagens pelo equipamento são exibidos na Figura 9A. Não foi possível a formação de filmes a 1% (m/m) com a polpa de celulose pura (0 passagens pelo equipamento) e, conseqüentemente, não foram realizados os testes mecânicos para essas amostras. As amostras que passaram uma vez pelo equipamento (gasto energético de 1.900 KWh/Ton) apresentaram a menor resistência à tração (47,9 MPa). A partir da segunda passagem (gasto energético de 4.700 KWh/Ton) a resistência à tração aumentou em relação a primeira passagem. Houve uma tendência de aumento resistência à tração à medida que se intensifica o tratamento mecânico, que pode ser mensurado pelo aumento do consumo de energia (aumento de passagens) para a formação da NFC, a maior resistência à tração foi de 99,6 MPa, na quinta passagem (gasto energético de 10.800 KWh/Ton).

Figura 9 - Diagramas de tensão-deformação dos filmes de NFC produzidas por diferentes gastos energéticos (A), módulo de ruptura (B) e módulo de elasticidade (C) em função do gasto energético para produção das NFC, com barras de desvio padrão.



Como é evidente, uma passagem através do moinho leva a propriedades mecânicas inferiores, porém à medida que mais gasto energético é necessário para produzir as NFC, melhores são suas propriedades mecânicas (FIGURA 9).

A Figura 9 (B e C) apresenta o módulo de ruptura (MOR) e o módulo de elasticidade (MOE) médio para as amostras em relação ao número de passagens pelo equipamento, com intervalo de confiança de 95%. As nanofibrilas com maior refinamento (5 passagens) exibiram MOR e MOE aproximadamente duas vezes mais alto do que o material com apenas 1 passagem pelo equipamento. Os valores encontrados no presente trabalho corroboram com Siró e Plackett (2010) que ao realizarem uma revisão na literatura encontraram valores de MOE variando de 2,5 a 17,5 GPa e valores de MOR variando de 67 a 312 MPa, isso para diferentes matérias-primas, diferentes formas de obtenção das nanofibrilas e diferentes procedimentos de preparação dos filmes.

As amostras com pré-tratamento oxidado pelo reagente TEMPO apresentaram MOR de $35,0 \pm 7,0$ MPa e MOE de $2,7 \pm 0,6$ GPa. As nanofibrilas pré-tratadas com TEMPO são consideradas as melhores em termos de eficiência na fibrilação, porém a resistência mecânica (MOR e MOE) dos filmes desses materiais apresentou valores inferiores as amostras sem tratamento. O pior desempenho dessas amostras é devido à perda de cristalinidade da nanofibrila e a transformação em celulose II após a oxidação da celulose, reduzindo a resistência à tração das fibrilas (BARNES et al. 2019). Barnes et al (2019) utilizaram NFC sem tratamento e NFC oxidados com o TEMPO como agentes de reforço e observaram que as propriedades mecânicas dos filmes com o TEMPO eram inferiores aos com NFC sem tratamento, principalmente em maiores concentrações. Isso ocorreu pois as nanofibrilas tratadas com TEMPO são menores e mais amorfas do que as NFC sem tratamento, com isso provavelmente se rompem ou arrancam mais facilmente.

A partir da terceira passagem (gasto energético de 7.400 KWh/Ton) não houve diferença significativa do MOR (FIGURA 9B) e também do MOE (FIGURA 9C). Houve um acréscimo no gasto energético de 3.400 KWh/Ton para produzir nanofibrilas da 3 para a 5 passagem, porém não havendo diferença significativa nas propriedades mecânicas estudadas. Esses resultados confirmam que houve um pequeno benefício, porém não significativo, em termos de resistência mecânica utilizando quantidades elevadas de energia para produzir tais nanofibrilas.

Ang et al. (2019) estudaram o efeito do tratamento mecânico para produção de nanofibrilas na sua qualidade e nas propriedades mecânicas dos filmes e correlacionaram esses resultados com o consumo de energia. Os autores observaram que a amostra mais

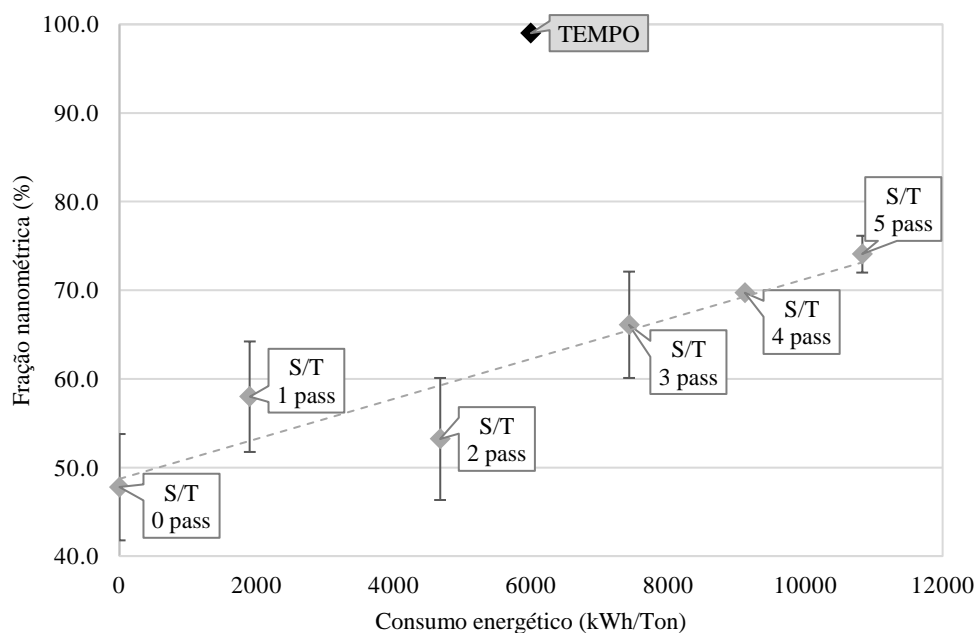
tratada (50.000 revoluções de PFI e 3 passagens de homogeneização a 1.000 bar) teve poucas melhorias (aumento de 20%) de resistência mecânica em relação à amostra menos tratada (10.000 revoluções de PFI), mas exigiu um aumento de mais de dez vezes (3.542 para 39.309 KWh/Ton) no consumo de energia.

Dessa forma, embora o aumento no número de passagens (aumento no consumo energético) pelo equipamento possa ser usado para produzir nanofibrilas com diâmetros cada vez menores, filmes de NFC com resistência mecânica favorável podem ser produzidos a partir de fibras altamente fibriladas com energia significativamente menor. Não é necessário um consumo de energia muito alto para uma boa resistência dos filmes de nanocelulose (ANG et al. 2019).

3.1.4. Fração nanométrica

Na Figura 10 estão apresentados os valores da fração nanométrica para as amostras de NFC sem tratamento utilizando diferentes passagens pelo microprocessador (diferentes gastos energéticos) e a amostra de NFC oxidada com o reagente TEMPO. Essa caracterização é utilizada para quantificação das partículas que estão em nanoescala. Podemos observar que há uma tendência de aumento da fração nanométrica à medida que há aumento no gasto energético para a formação da NFC. A fração nanométrica da amostra com 5 passagens foi 1,6 vezes maior do que as amostras de fibras (0 pass). A amostra tratada com reagente TEMPO obteve o maior valor de fração nanométrica ($99,0 \pm 0,1\%$), vale ressaltar que esse é um dos melhores tratamentos para obtenção de nanofibrilas, porém o reagente é caro e prejudicial ao meio ambiente (YI et al., 2020).

Figura 10 - Relação entre a fração nanométrica (%) e o consumo de energia durante o processo de fibrilação sem pré-tratamento (marcadores cinzas) e pré-tratada com TEMPO (marcador preto).



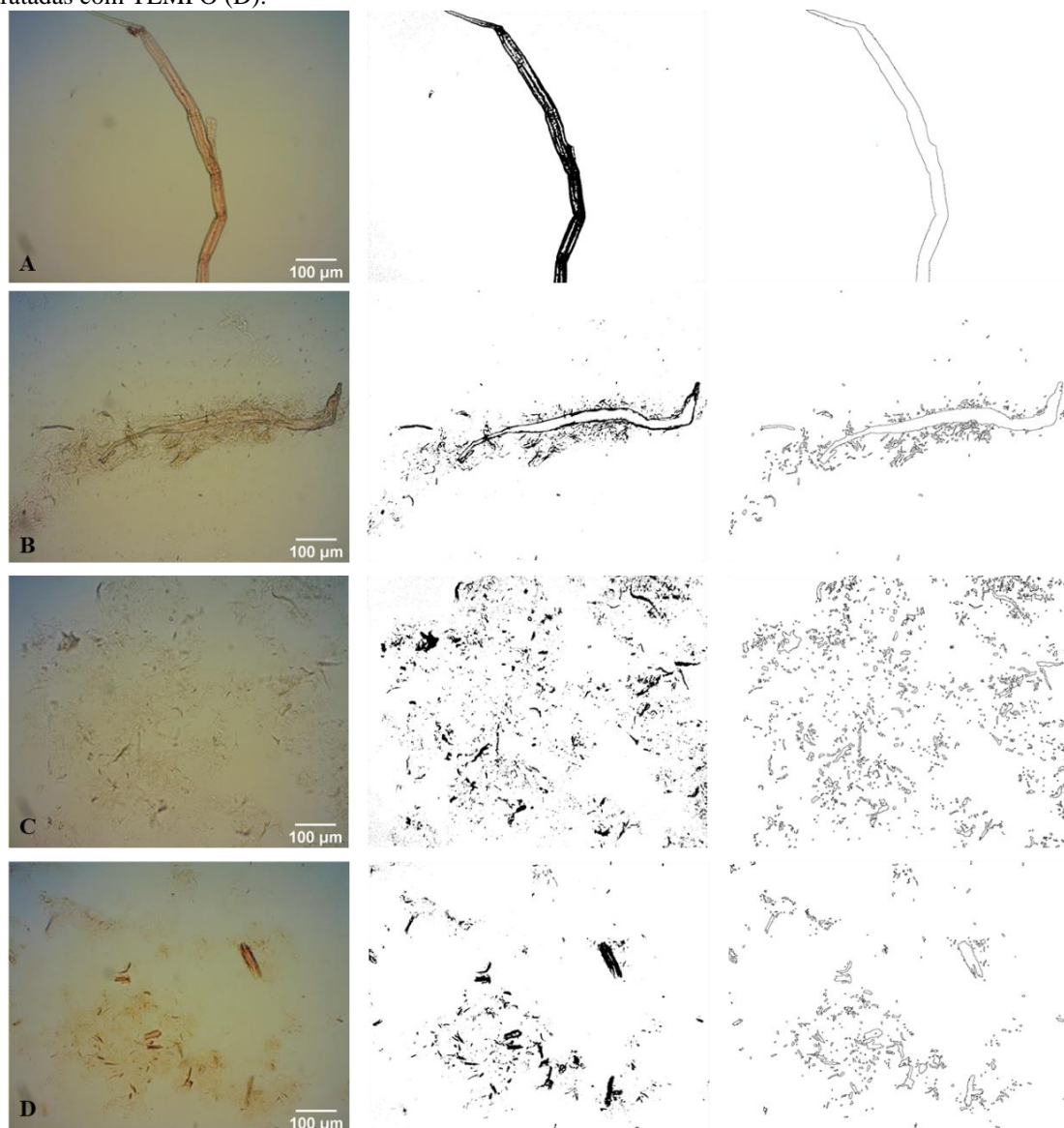
Esses valores encontrados para fração nanométrica (FIGURA 10) estão de acordo com a literatura. Desmaisons et al. (2017) utilizando a mesma metodologia encontraram valor de $67,7 \pm 13,5\%$ para NFC de polpas de eucalipto obtidas após refino, tratamento enzimático e desfibrilação em microprocessador (2.500 rpm em recirculação por 2,5 horas). Em metodologia semelhante, Naderi et al. (2015) encontraram valor de 72% para NFC de polpas de pinus obtidas após tratamento (carboximetilação) e desfibrilação por homogeneização a 1.700 bar utilizando um fluidificador de alta pressão.

3.1.5. Tamanho macroscópico

O teste do tamanho macroscópico utiliza como base as micrografias de microscopia ótica por isso não caracteriza as regiões em nanoescala das suspensões, mas sim as regiões em micro e macroescala. As suspensões de nanofibrilas são compostas de estruturas nas dimensões nano, micro e macro, e seria limitante evitar a caracterização de dimensões maiores (DESMAISONS et al. 2017).

A Figura 11, primeira coluna, é apresentado as micrografias de microscopia ótica e nas demais colunas, as etapas de transformação dessas imagens no software, com a finalidade de quantificar a fração macro/micro das amostras.

Figura 11 – Micrografias obtida por microscopia óptica das suspensões e as etapas realizadas no software para quantificação *macrosize* do material sem tratamento (A), com 2 passagens (B), 4 passagens (C) e pré-tratadas com TEMPO (D).



Como já observado anteriormente, as partículas se transformam, de macro-escala para micro-escala e também nano-escala, com o aumento do número de passagens pelo o equipamento, sendo necessário gasto energético. Por esse motivo, a área total média e o tamanho médio das partículas são reduzidos com o aumento do número de passagens (TABELA 1). Quanto menor o valor do tamanho macro, maior a desintegração mecânica das fibras. O tamanho médio das partículas com 5 passagens foi aproximadamente 2.000 vezes menor do que as fibras sem tratamento (0 passagem). Os dados da Tabela 1 mostram que houve um gasto energético de 1.700 KWh/ton da quarta para a quinta passagem, ocorrendo uma redução de $20,7 \mu\text{m}^2$ para $16,1 \mu\text{m}^2$ do tamanho médio das

partículas. Esse gasto energético poderia ser evitado uma vez que a redução no tamanho das partículas foi irrelevante da quarta para a quinta passagem.

A Figura 11D apresenta as nanofibrilas pré-tratadas com o reagente TEMPO, apesar de ser considerado o tratamento mais eficiente para a produção de nanofibrilas, podemos observar algumas estruturas não fibriladas totalmente, esse fato reflete diretamente na área total média e o tamanho médio das partículas. O tamanho médio das partículas pré-tratadas com TEMPO foram de $38,8 \mu\text{m}^2$ com gasto energético de 6.000 KWh/Ton. Para comparação, ao gastar 7.400 KWh/Ton (3 passagens) foram produzidas partículas com tamanho médio de $58,3 \mu\text{m}^2$.

Desmaisons et al. (2017), ao utilizar essa metodologia, encontraram $5,9 \mu\text{m}^2 \pm 1,0$ para o tamanho médio das micropartículas das suspensões de NFC após pré-refino, tratamento enzimático e fibrilação em um *grinder* de fricção ultrafino (2.500 rpm por 2,5 h) de polpas de eucalipto. Por ser uma metodologia nova, não existe outros trabalhos que utilizaram essa técnica, assim, é necessário mais estudos e o aprimoramento dessa quantificação do tamanho macro das suspensões de nanofibrilas.

Tabela 1 – Área total média e tamanho médio das partículas produzidas em diferentes intensidades de tratamento mecânicos (0 a 5 passagens pelo equipamento) e pré-tratadas com reagente TEMPO.

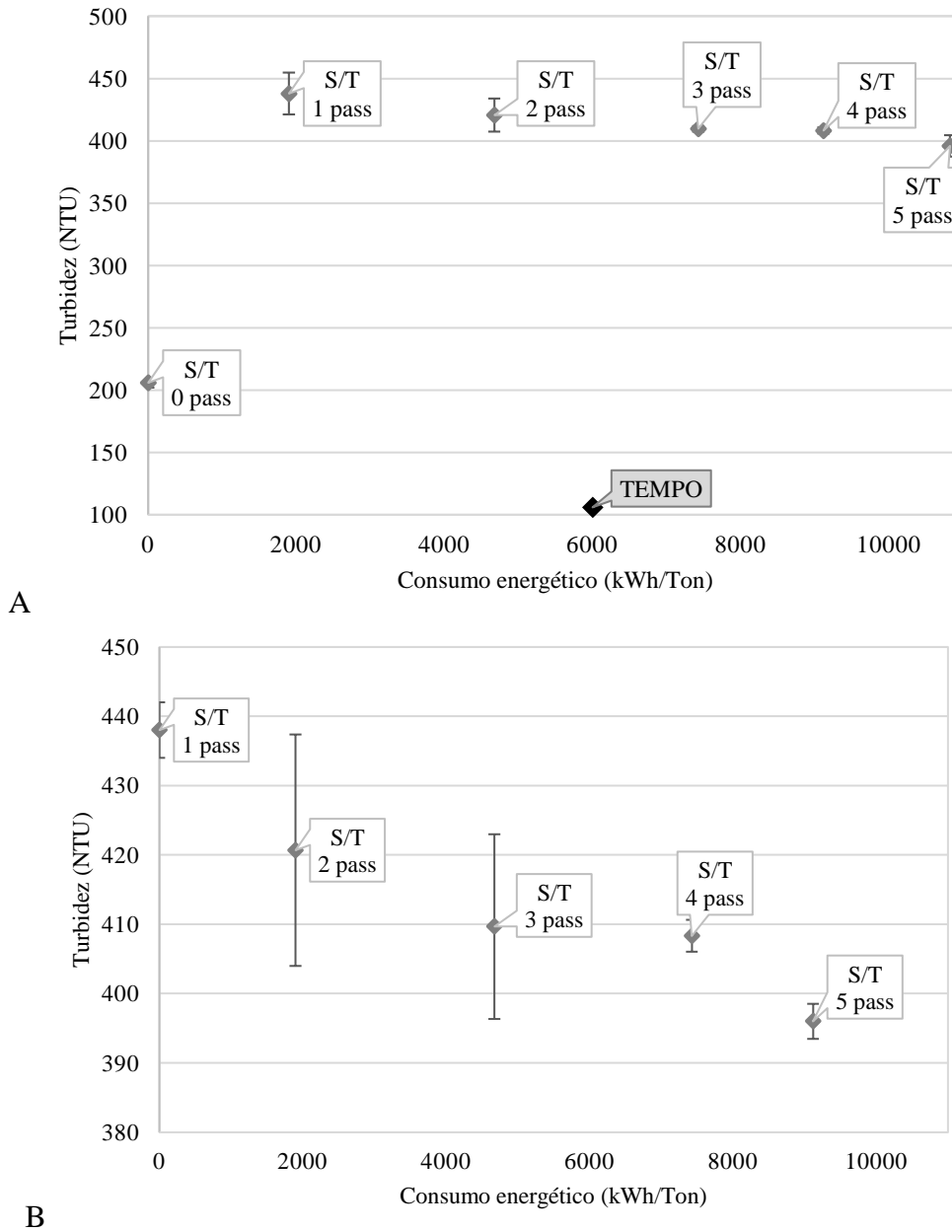
Passagem/ Amostra	Gasto energético (kWh/Ton)	Área total média (μm^2)	Tamanho médio das partículas (μm^2)
0p	0	$49379,4 \pm 23352,5$	$30416,6 \pm 13742,1$
1p	1.900	$34927,2 \pm 12772,4$	$1020,2 \pm 644,1$
2p	4.700	$34122,9 \pm 14528,2$	$92,0 \pm 26,3$
3p	7.400	$31544,5 \pm 11263,1$	$58,3 \pm 25,2$
4p	9100	$25837,3 \pm 6911,8$	$20,7 \pm 3,9$
5p	10800	$21070,5 \pm 3585,5$	$16,1 \pm 1,0$
Tempo	6000	$18826,7 \pm 6169,9$	$38,8 \pm 6,4$

3.1.6. Turbidez

Na Figura 12A e B apresentada a turbidez (NTU) das suspensões de nanofibrilas (0,1% m/m) de acordo com o gasto energético necessário para produzi-las. Os resultados são apresentados em unidades de turbidez nefelométrica (NTU) e quanto mais partículas em dispersão, maior o valor de NTU. É possível observar que quanto mais energia foi gasta (mais passagens pelo equipamento) menor a turbidez do material.

Chinga-Carrasco (2013) explica que quanto mais fibras residuais forem encontradas nas suspensões, maior a turbidez correspondente. Porém o material sem nenhuma passagem pelo fibrilador apresentou a menor turbidez (FIGURA 12A), isso ocorreu, pois, materiais grosseiros sedimentam rapidamente, o que resultou no valor de turbidez menor. As nanofibrilas pré-tratadas com oxidação mediada por TEMPO apresentaram valores de turbidez de 106 NTU, bem abaixo de todas as amostras sem pré-tratamentos, isso ocorreu, pois, amostras oxidadas por TEMPO são altamente fibriladas não dispersando efetivamente a luz incidente; portanto, contribuindo para os baixos valores de turbidez (CHINGA-CARRASCO 2013).

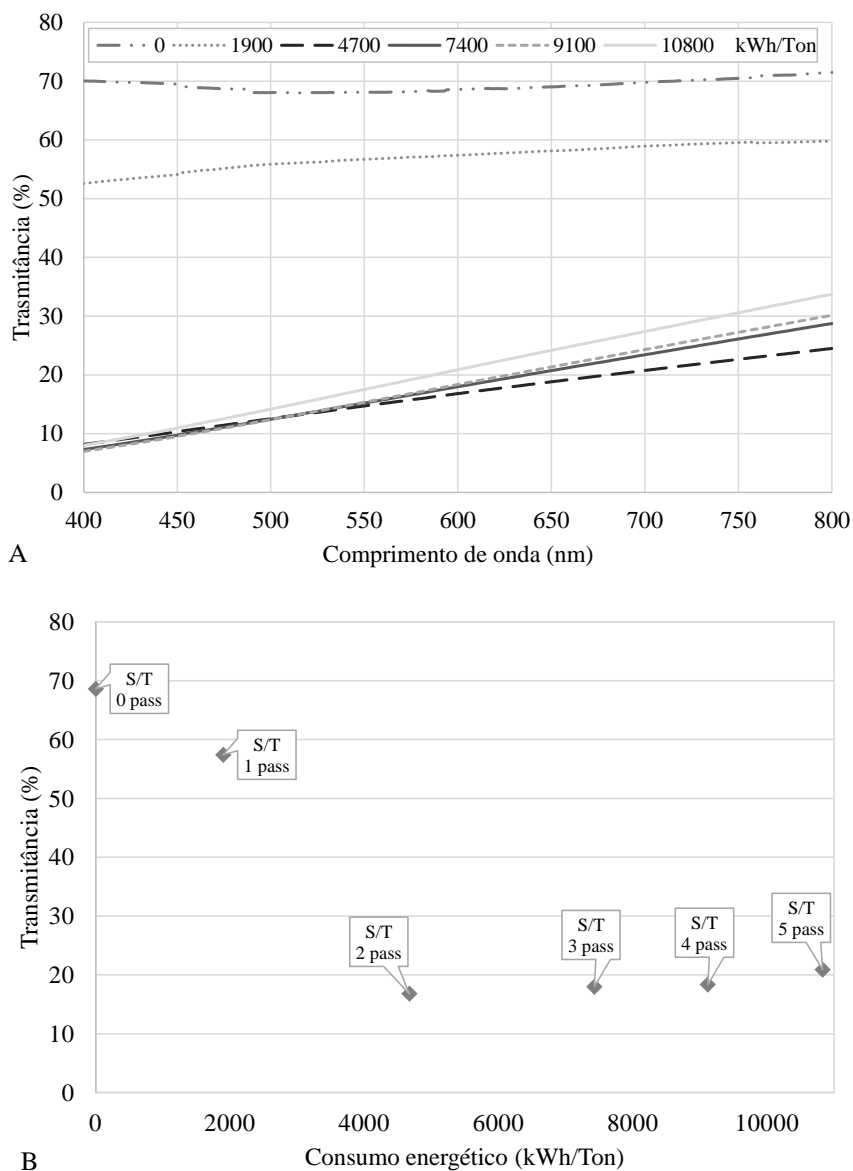
Figura 12 – Relação entre a turbidez e o consumo de energia durante o processo de fibrilação sem pré-tratamento (marcadores cinzas) e pré-tratada com TEMPO (marcador preto) (A) com enfoque nas amostras de 1 a 5 passagens (B).



3.1.7. Espectroscopia no visível

A espectroscopia no visível pode ser utilizada para avaliação das propriedades ópticas e conseqüentemente do grau de fibrilação (IWAMOTO; NAKAGAITO; YANO, 2007; FUKUZUMI et al., 2009; BESBES; VILAR; BOUFI, 2011; CHINGA-CARRASCO, 2013). Na Figura 13A estão apresentados os espectros no visível das amostras em diferentes níveis de fibrilação e na Figura 13B a transmitância no visível da suspensão, mais precisamente a 600 nm (BERTO; ARANTES, 2019) para melhor visualização.

Figura 13 - Espectros de transmitância no visível da suspensão de NFC após 0, 1, 2, 3, 4 e 5 passagens (0, 1.900, 4.700, 7.400, 9.100 e 10.800 kWh/Ton, respectivamente) (A) e a relação entre a transmitância no visível a 600 nm e o consumo de energia durante o processo de fibrilação sem pré-tratamento (B).



Quanto maior a desfibrilação, maior a transmitância da luz em função da maior quantidade de nanofibrilas, isso se os filmes de nanofibrilas forem fabricados com a mesma gramatura. As nanofibrilas têm menor potencial de dispersão de luz por causa da pequena dimensão (largura inferior a 100 nm), que, por sua vez, reduz a opacidade dos filmes e, assim, aumenta a transmitância da luz (CHINGA-CARRASCO, 2013).

Assim, podemos inferir que a desfibrilação começou a ocorrer a partir da 2ª passagem (4.700 kWh/Ton), passagem em que houve uma redução brusca da transmitância (FIGURA 13B), aumentando gradativamente até a última passagem (5).

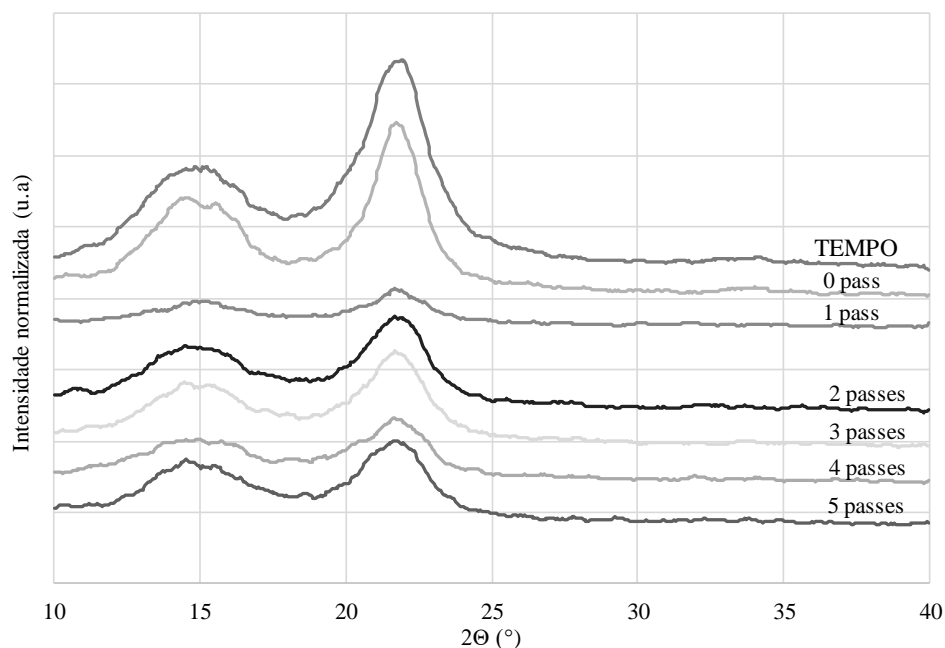
Vale destacar que os valores de transmitância nas amostras que consumiram menos energia (0 e 2.000 kWh/Ton) são os maiores. Esse fato possivelmente ocorreu pelo mesmo motivo da turbidez (FIGURA 12), em que suspensões com partículas na escala macro sedimentaram rapidamente afetando os resultados de transmitância, ou seja, as partículas foram suficientemente grandes para se depositar pela ação da gravidade.

Os valores de turbidez (FIGURA 12) são inversamente proporcionais as medidas de transmitância no UV-Vis (FIGURA 13B), pois quanto mais fibras residuais, maior a turbidez e, portanto, menor a transmitância da luz (CHINGA-CARRASCO, 2013; MOSER; LINDSTROM; HENRIKSSON, 2015).

3.1.8. Difração de raio-X

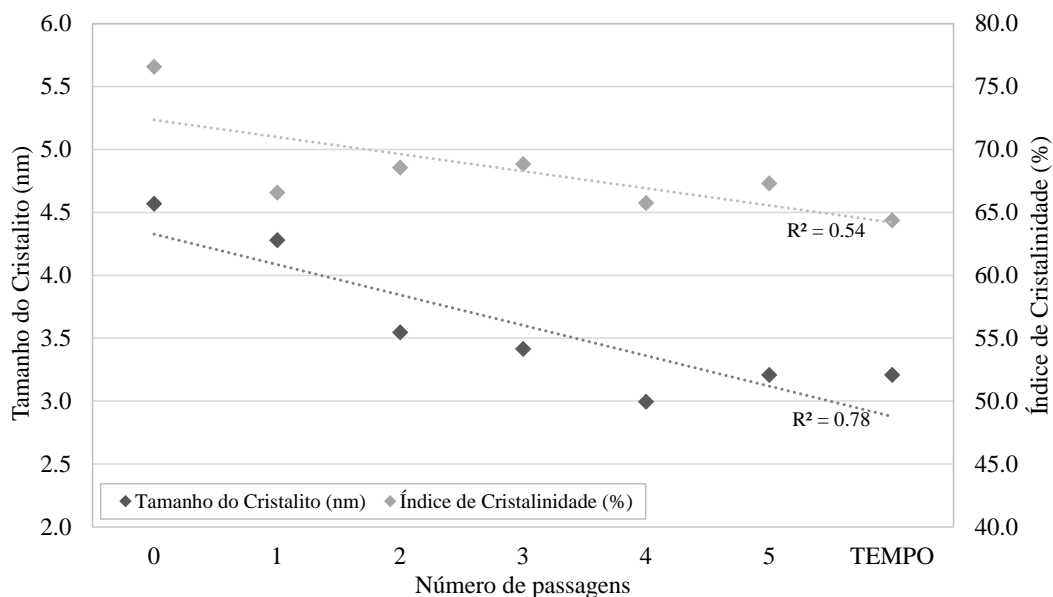
Na Figura 14 é possível observar os difratogramas de raio-X das amostras de fibras/micro/nanofibrilas nos diferentes números de passagens requeridas para sua fabricação e das nanofibrilas obtidas por pré-tratamento com reagente TEMPO. Os difratogramas obtidos possuem dois picos principais ($15,0^\circ$ e $22,5^\circ$) característicos das fibras de celulose que passaram por algum processo de degradação (SEGAL; CONRAD, 1957). Esses picos correspondem aos planos de rede (1-10), (110) e (200) da celulose I a $14,88^\circ 2\theta$, $16,68^\circ 2\theta$ e $22,80^\circ 2\theta$, respectivamente (FRENCH 2014).

Figura 14 - Difratogramas de raios-X das fibras e nanofibrilas de celulose em diferentes passagens e pré-tratadas com reagente TEMPO.



A Figura 15 apresenta o índice de cristalinidade (IC) e tamanho do cristalito (TC) calculados a partir dos difratogramas de raios-X das fibras e nanofibrilas de celulose em diferentes passagens e pré-tratadas com reagente TEMPO. O valor médio obtido para o índice de cristalinidade e tamanho do cristalito das nanofibrilas produzidas com maior gasto energético (5 passagens) foi de 67,3% e 3,2 nm, respectivamente, valor inferior ao observado para as fibras antes do processo de fibrilação mecânica (IC = 76,6% e TC = 4,6 nm). O IC e o TC tendem a diminuir com o aumento do número de passes, este fato ocorre pois o processo de obtenção das nanofibrilas degradam as fibras de celulose e modificam sua cristalinidade (KEPA et al. 2019).

Figura 15 - Índice de cristalinidade (IC) e tamanho do cristalito (TC) das nanofibrilas de celulose sem tratamento com diferentes passagens pelo equipamento e das nanofibrilas pré-tratadas com reagente TEMPO.



Resultados semelhantes foram relatados por outros autores (IWAMOTO; NAKAGAITO; YANO, 2007; GUIMARÃES JUNIOR et al. 2015; LEKHA et al. 2016). Iwamoto, Nakagaito e Yano (2007) observaram a mesma tendência de redução do grau de cristalinidade com o aumento do número de passes, o que pôde ser explicado pela hornificação das nanofibrilas de celulose quando submetidas a cortes em alta velocidade. Guimarães Junior et al. (2015) observaram que o aumento no número de passes (de 5x a 30x) resultou em maiores taxas de fibrilação o que causou diminuição do IC das nanofibrilas em aproximadamente 13%. Lekha et al. (2016) relataram redução da cristalinidade após a fibrilação com grinder em fibras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp. Os IC encontrados para polpas kraft de *Eucalyptus* foram de 63,3%, 56,3%, 57,5% e 60,3% após 0, 40, 120 e 200 passes pelo grinder, respectivamente. Os autores observaram que houve uma diferença percentual desprezível dos valores do índice de cristalinidade após as várias passagens pelo equipamento.

Tonoli et al. (2016) ao estudarem micro/nanofibrilas de celulose obtidas com digerido anaeróbico seguida de alto cisalhamento, observaram que as amostras obtidas por fibrilação no grinder apresentaram menor índice de cristalinidade (IC = 57%) e tamanho de cristalito (CS = 2,9 nm) em comparação as outras amostras avaliadas. Os autores atrelaram esse fato à ação de forças hidrodinâmicas associadas a altas forças de cisalhamento durante o isolamento do micro/nanofibrilas.

3.1.9. Índice de qualidade

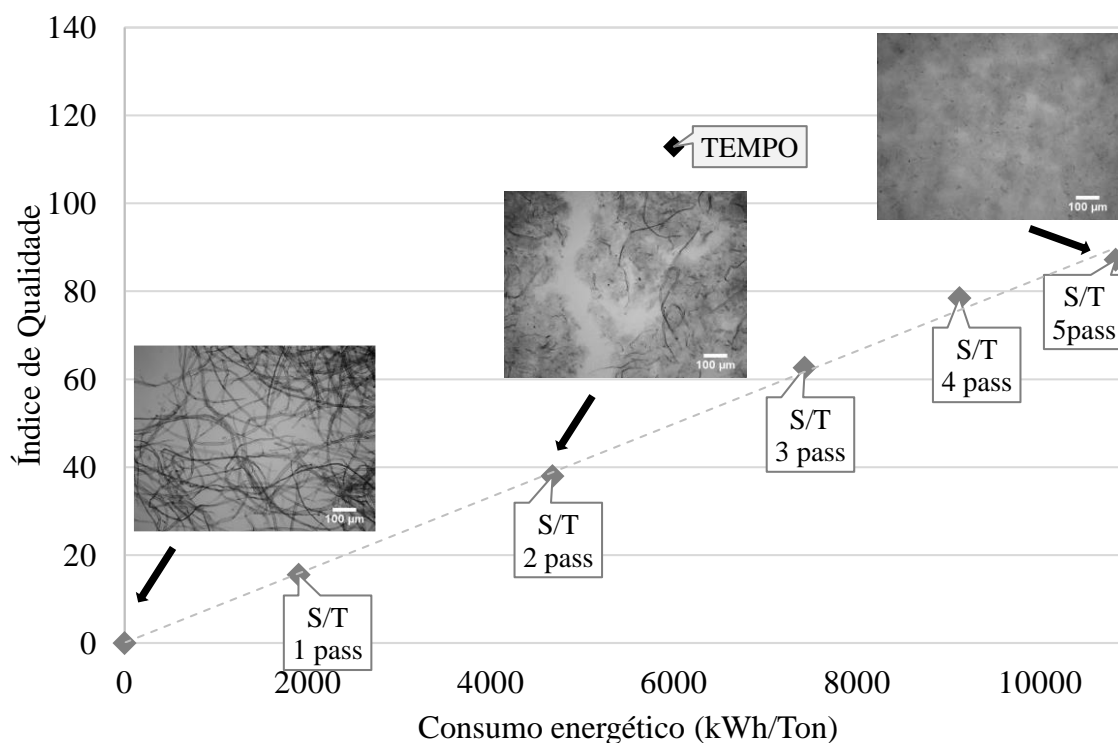
A Figura 16 apresenta o índice de qualidade (IQ) das amostras quando submetidas a diferentes gastos energéticos para a produção de NFC e também da amostra tratada quimicamente com o reagente TEMPO. O índice de qualidade aumentou com o aumento do gasto energético. Houve um aumento de 65%, 25% e 11% no índice de qualidade da 2ª passagem pra 3ª passagem, da 3ª para a 4ª passagem e da 4ª para a 5ª, respectivamente. Levando em consideração essa porcentagem de aumento de apenas 11% na qualidade da nanofibrilas versus o gasto energético (1.700 KWh/ton), esse gasto energético poderia ser evitado ao realizar a quinta passagem. Porém como podemos observar, só foi possível chegar a essa conclusão após a realização da caracterização do índice de qualidade que depende de várias outras caracterizações. Com isso vemos a importância de uma caracterização mais rápida e confiável como foi proposta nesse trabalho e os seus resultados estão apresentados no próximo tópico (3.2).

O tratamento das fibras com o reagente TEMPO facilita o processo de fibrilação gerando repulsão entre as fibras e conseqüentemente enfraquecendo a sua estrutura (ISOGAI et al. 2011). Isso faz com que ocorra um menor gasto energético para produzir nanofibrilas com melhor qualidade. O que pode ser observado no alto valor de IQ nas amostras de TEMPO em relação as outras amostras sem pré-tratamento. Isso estava previsto pois esse tratamento é considerado o melhor tratamento para produção de nanofibrilas.

Nesse estudo o índice de qualidade encontrado para nanofibrilas tratadas com TEMPO foi de 112,9, esses dados corroboraram com os valores encontrados por Desmaisons et al. (2017) de $110 \pm 4,3$ para amostras tratadas com TEMPO e de $73,1 \pm 3,1$ para amostras de nanofibrilas comerciais com tratamento enzimático.

Essa é uma metodologia inovadora e por isso necessita de alguns ajustes. Desmaisons et al. (2017) aponta que o índice de qualidade deve ser desenvolvido em função do campo de aplicação. Com isso, sugere-se para futuros trabalhos desenvolver uma metodologia específica realizando os devidos ajustes na equação de acordo com a aplicação e as caracterizações avaliadas.

Figura 16 - Relação entre o índice de qualidade e o consumo de energia durante o processo de fibrilação sem pré-tratamento (marcadores cinzas) e pré-tratada com TEMPO (marcador preto).



3.2. Caracterização por espectroscopia no NIR

A coleta dos espectros no NIR foi realizada com as amostras de nanofibrilas em suspensão com diferentes concentrações (0,05; 0,10; 0,25; 0,50; 1,00; 2,00; 3,00 e 6,00%) e em duas formas de aquisição espectral (absorção ou transmissão) disponíveis no equipamento. A transparência das amostras interfere no espalhamento do feixe de luz incidido por isso as amostras com menores concentrações foram analisadas apenas por transmissão (0,05; 0,10; 0,25; 0,50; 1,00; 2,00%) e as com maiores concentrações (3,00 e 6,00%) apenas por absorção.

Após os testes e as análises preliminares de todos os espectros, observou-se que concentrações menores que 2,00% apresentaram interferências que inviabilizaram a análise dos espectros, isso devido a perda de sinal devido a grande quantidade de água na amostra, havendo perda de sinal espectral e dispersão da luz incidida na amostra. Assim serão apresentados a seguir os resultados obtidos para as amostras com concentração de 2,00% por transmissão, 3,00% e 6,00% obtidos por absorção.

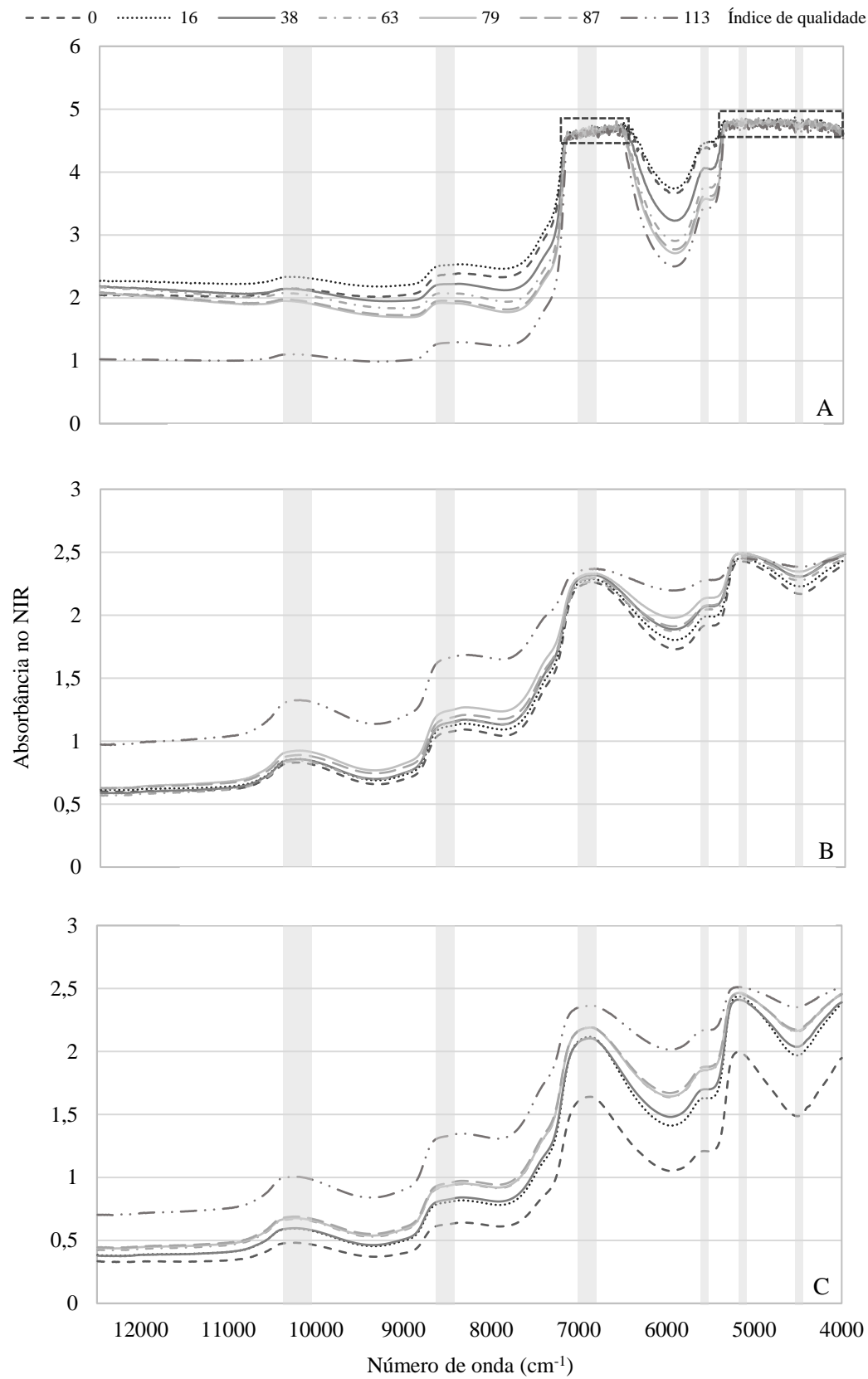
Na Figura 17 estão apresentados os espectros NIR das fibras e NFC com diferentes qualidades e em diferentes concentrações (quantidade de água na amostra). Segundo Pasquini (2003) devido a diferença na constituição química, cada material apresenta uma

resposta característica a radiação incidida. Por esse motivo, é possível observar uma tendência na separação dos espectros de acordo com o índice de qualidade das fibras/NFC (FIGURA 17). Viana et al. (2016) e Fardim, Ferreira e Durán (2005) sugerem que o processo de fibrilação gera alterações ao nível molecular devido à dissolução de carboidratos ou à agregação de nanofibrilas de celulose. Com isso os espectros no NIR poderão ser sensíveis a essa variação e assim obter respostas quanto a qualidade desse material.

O destaque em cinza na Figura 17 são bandas características presentes em todas as amostras independente da concentração, da forma de aquisição espectral e da qualidade da NFC. Bandas entre 7.000 e 6.800 cm^{-1} são atribuídas a variações na quantidade de água, celulose, hemiceluloses e até mesmo lignina (Schwanninger et al. 2011). Nas bandas entre 7.100 a 6.500 cm^{-1} e 5.300 a 4.000 cm^{-1} dos espectros adquiridos nas amostras com 2% (FIGURA 17A) houve um excesso de ruído (destaque tracejado no gráfico) o que pode ter interferido negativamente nas análises.

As bandas entre 5.600 cm^{-1} e 5.400 cm^{-1} são atribuídas a ligações de água O-H e ligações O-H/C-H, típicas de água e materiais celulósicos, respectivamente. A banda em 5.150 cm^{-1} está relacionada ao alongamento O-H e combinação de flexão HOH. A banda entre 4.800 e 4.600 cm^{-1} é mais forte nas amostras com menor umidade e está relacionada às ligações de deformação O-H em álcoois ou água (Workman & Weyer, 2007). Por esse motivo, essa banda é mais evidente nas amostras com concentração de 6% (FIGURA 17C).

Figura 17 - Espectros NIR típicos de fibras/nanofibrilas de celulose com diferentes valores de índices de qualidade (0, 16, 38, 63, 79, 87 e 113) coletados em diferentes concentrações: 2% (A) pelo módulo de transmissão, 3% (B) e 6% (C) por reflexão difusa.



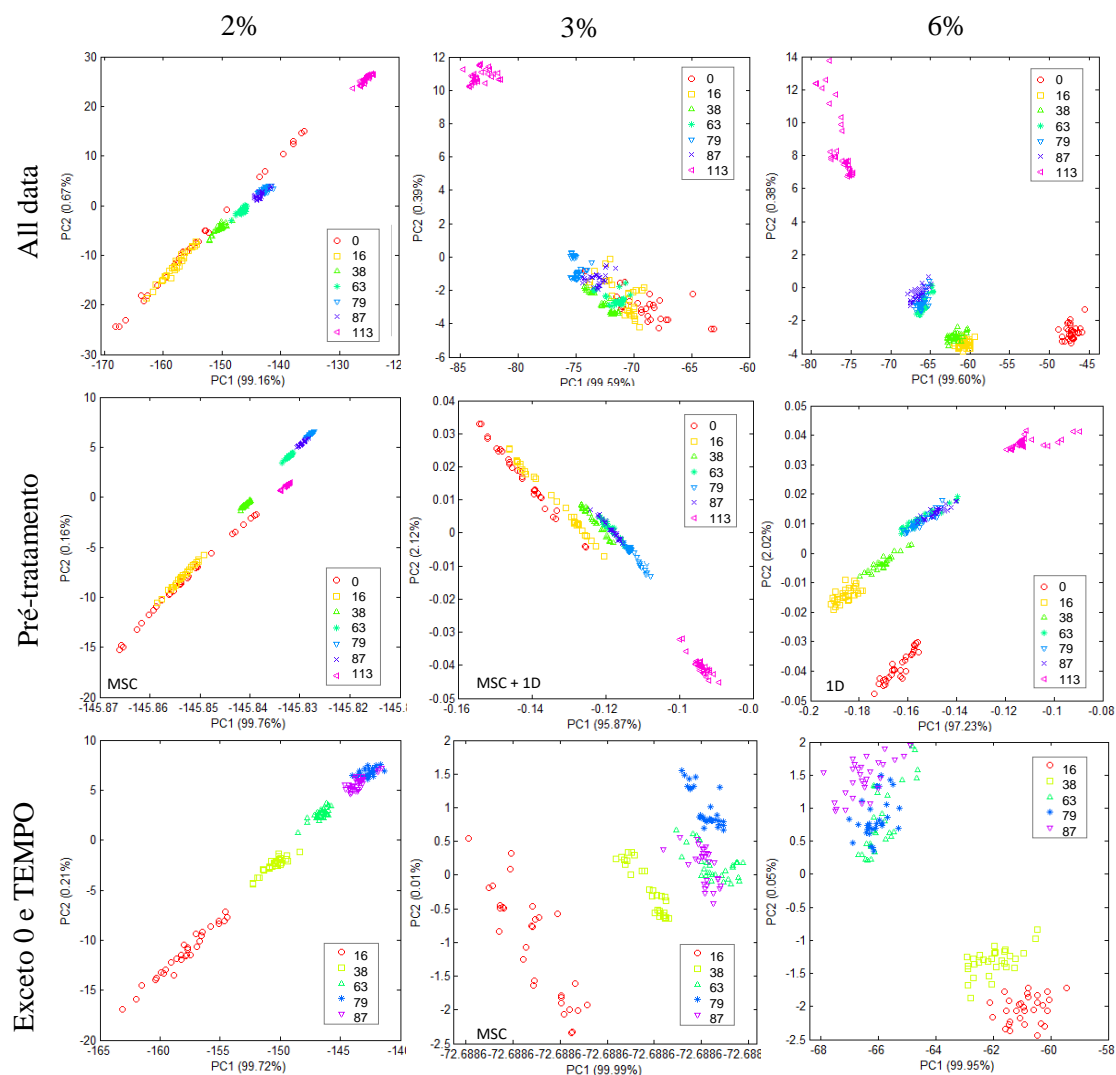
A análise de componentes principais (PCA) foi realizada para uma prévia avaliação do comportamento dos espectros e possível separação das amostras. Na Figura 18 observa-se os scores da PCA dos espectros das fibras e NFC com diferentes índices de qualidade, em diferentes concentrações, com pré-tratamentos e exclusão de amostras. Foram realizados outros pré-tratamentos matemáticos nos dados espectrais, porém optou-se por apresentar os melhores resultados.

Ao realizar a análise de componentes principais (PCA) das amostras com concentração de 2% com todas as amostras (all data) e também com o tratamento de correção de espalhamento de luz (MSC) podemos observar que a amostra de fibras (0 passagem) se confunde com todas as outras amostras, provavelmente por causa da sua heterogeneidade na dimensão das fibras. Esse fato também ocorreu na PCA com concentração de 3%. Observa-se também que a amostra TEMPO na maioria das PCA apresentam-se separadas das demais amostras.

A partir desta primeira abordagem, as amostras de 0 passagem e as amostras TEMPO foram excluídas, já que essas amostras poderiam interferir nessa análise. Com isso, observou-se que houve uma melhor separação das amostras após a exclusão de tais. Visualmente a melhor separação ocorreu nas amostras de 6% de concentração, excluindo as amostras 0 e TEMPO. Porém as amostras com índice de qualidade de 63, 79 e 87 (3ª, 4ª e 5ª passagem, respectivamente) não foi possível separá-las, indicando que são amostras mais parecidas quimicamente. Outras análises multivariadas, como a análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA), foram realizadas afim de obter uma melhor classificação dessas amostras que visualmente não foram separadas pela PCA.

A componente principal 1 de todas as PCA realizadas explicou acima de 95% da variabilidade dos dados espectrais e a componente principal 2 explicou acima de 2%, que juntas conseguiram explicar acima de 97% de toda a variância.

Figura 18 - Scores da PCA aplicado aos espectros NIR originais e tratados matematicamente registrados em fibras/nanofibrilas de celulose em diferentes índices de qualidade (0, 16, 38, 63, 79, 87 e 113) e em diferentes concentrações (2, 3 e 6%).



Como mencionado anteriormente, análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA) é uma técnica para determinar em qual grupo uma amostra pertence (BRERETON e LLOYD, 2014). Neste estudo, a PLS-DA foi realizada para prever as classes de qualidade das NFC com base na assinatura espectral.

A Tabela 2 exibe o resumo das classificações por PLS-DA para a qualidade das NFC, incluindo a porcentagem de classificações corretas da calibração, validação cruzada e predição baseados nos espectros NIR. Os espectros foram adquiridos de amostras em diferentes concentrações e tratamentos matemáticos.

O modelo PLS-DA para qualidade das nanofibrilas de celulose adquirido em amostra de suspensão com 2% de concentração foram capazes de classificar corretamente

mais de 67% das amostras de NFC (modelo 4, Tabela 2) por validação cruzada e predição, principalmente após excluir as amostras 0 e TEMPO. As classificações de qualidade das NFC são ainda melhores para as maiores concentrações (3% e 6%), com mais de 86% de classificação correta e chegando a 100% de classificação correta na predição (modelo 8, Tabela 2). Nesse tipo de validação (predição ou validação externa), um conjunto de amostras diferente das amostras de calibração é utilizado para realizar a predição, ou seja, são utilizadas amostras testes para validar o modelo.

Estudos anteriores mostraram que a intensidade de absorbância da radiação NIR em materiais celulósicos varia em função de seu teor de umidade (FARDIM; FERREIRA; DURÁN 2002, et al. 2002 e SANTOS et al. 2010). Porém como o foco do trabalho era utilizar as NFC em meio aquoso e com a mínima preparação de amostra possível, optou-se por utilizar concentrações de no máximo 6%. Contudo, podemos perceber que houve sucesso na classificação da qualidade das NFC utilizando dados espectrais em amostras em suspensão principalmente com 3 e 6% de concentração. Essas descobertas indicaram que com a concentração de 3% de nanofibrilas nas amostras já é possível obter ótimos resultados para as classificações por qualidade das NFC utilizando dados espectrais.

Os tratamentos matemáticos dos espectros não melhoraram as classificações para a qualidade das nanofibrilas de celulose. Esse fato já foi observado em outros trabalhos utilizando dados espectrais para materiais biológicos, como madeira, carvão e polpas (RAMALHO et al. 2017; COSTA et al. 2018; COSTA et al. 2019).

Tabela 2 - Resumo das classificações para qualidade das fibras/nanofibrilas de celulose pelos modelos PLS-DA desenvolvidos a partir de assinaturas NIR medidas pelo módulo de transmissão em concentração de 2% e por reflexão difusa com 3% e 6% de concentração.

Modelo	Conc.	Via aquisição	Data	Trat. Mat.	% Classif. correta (c)	% Classif. correta (cv) (cv)	% Classif. correta (p) (p)	LV	LV
1			all	-	47.1	35.7	2	45.7	2
2	2%	Transmissão	all	MSC	72.4	29.5	3	50.0	2
3			Exceto 0	-	98.9	65.0	6	60.0	3
4			Exceto 0 e T	-	98.7	67.3	4	68.0	3
5			all	-	46.7	31.9	2	48.6	2
6	3%	Reflexão difusa	all	MSC + 1D	28.6	28.6	1	51.4	2
7			Exceto 0	-	97.2	95.6	6	96.7	6
8			Exceto 0 e T	-	100.0	99.3	5	100.0	5
9			all	-	64.3	28.6	2	58.6	2
10	6%	Reflexão difusa	all	1D	49.0	21.0	2	48.6	2
11			Exceto 0	-	99.0	86.8	10	90.0	8
12			Exceto 0 e T	-	98.7	92.0	8	90.0	8

Conc. – concentração da suspensão de NFC; all – todas as amostras foram utilizadas para gerar os modelos; 0 – celulose pura (0 passagens); T – amostras de nanofibrilas pré-tratadas com reagente TEMPO; Trat. Mat. – tratamento matemático; MSC – correção multiplicativa de sinal; 1D – primeira derivada; c – calibração; cv - validação cruzada; p – predição; LV – variáveis latentes.

A matriz de confusão dos melhores modelos (modelo 4, 8 e 12 da TABELA 2) estão apresentados nas Tabela 3, incluindo o número de classificações corretas para cada classe de qualidade e suas respectivas porcentagens de acertos. Esses modelos foram validados por validação interna (validação cruzada) e validação externa (predição).

O modelo 4 (TABELA 3) apresentou menor porcentagem de acerto e praticamente houve erros em todas as classes de qualidade das NFC. O modelo 8 (TABELA 3) apresentou maior porcentagem de acerto, errando apenas uma amostra da classe de IQ de 16, sendo essa classificada como da classe de IQ igual a 38, isso para validação cruzada. Já na validação externa houve 100% de acerto. No modelo 12 (TABELA 3) houve algumas classificações incorretas, principalmente nas amostras com IQ de 63, 79 e 87, tanto na validação cruzada quanto na predição. Esse mesmo fato já havia sido constatado na PCA (Figura 18), porém na PLS-DA podemos observar o número de classificações incorretas.

Essas classificações incorretas entre as amostras de IQ 79 e 87 (4ª e 5ª passagem) reforçam ainda mais o pressuposto de que o gasto energético para produzir nanofibrilas

na quinta passagem poderia ser evitado. Com isso verificamos a eficiência que os espectros no NIR possuem para prever a classe de qualidade das nanofibrilas de celulose de uma maneira mais rápida e confiável.

Tabela 3 – Detalhamento do número de acertos dos melhores modelos PLS-DA encontrados para classificar as fibras/nanofibrilas de celulose por índice de qualidade com validação cruzada e externa.

Modelo	IQ	IQ estimado pelo NIR por validação cruzada (cv)					% Classif. correta (cv)	IQ estimado pelo NIR por predição (p)					% Classif. correta (p)	
		16	38	63	79	87		16	38	63	79	87		
4	16	27	3				90.0	10					100.0	
	38	9	18	1		2	60.0	6	3	1			30.0	
	63			24	3	3	80.0			10			100.0	
	79			2	19	9	63.3			1	7	2	70.0	
	87		2		15	13	43.3				6	4	40.0	
8	16	29	1				96.7	10					100.0	
	38		30				100.0		10				100.0	
	63			30			100.0			10			100.0	
	79				30		100.0				10		100.0	
	87					30	100.0					10	100.0	
12	16	30					100.0	10					100.0	
	38		30				100.0		10				100.0	
	63			30			100.0			10			100.0	
	79				1	25	4	83.3				8	2	80.0
	87				2	5	23	76.7			1	2	7	70.0

Balea et al. (2021) afirmaram que as principais causas que dificultam a implantação comercial de NFC está na falta de ferramentas de medição adaptadas ao processo, capazes de caracterizar NFC com velocidade e confiabilidade aceitáveis para atender às demandas industriais.

Assim, os resultados do presente trabalho são promissores e compatíveis com as dores que o mercado de nanofibrilas de celulose enfrenta atualmente. Contudo ainda são estudos preliminares que necessitam de aprimoramento e avaliação para a sua eficiente utilização em escala comercial.

Esse estudo poderá ser capaz de caracterizar as NFC à medida que fluem pela linha de produção, facilitando a otimização, gerenciando erros, minimizando resultados

imprevisíveis e proporcionando confiança ao processo, como apontado por Balea et al. (2021).

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método utilizado para a obtenção das nanofibrilas foi eficiente com a formação de gel a partir da terceira passagem (7.400 kWh/Ton). A análise da morfologia, propriedades mecânicas dos filmes, fração nanométrica e macroscópica, análises de turbidez, espectroscopia no visível, índice de cristalinidade e tamanho do cristalito confirmaram a eficiência no processo de fibrilação. As micrografias mostram que fibrilação foi eficiente e com qualidade a partir da terceira passagem, pois haviam poucas fibras não desconstruídas totalmente. A espectroscopia no visível mostrou redução acentuada da transmitância da primeira para a segunda passagem. Não houve diferença significativa no MOE e MOR nas amostras com 3, 4 e 5 passagens pelo equipamento.

Além disso esse estudo propôs avaliar a qualidade e/ou a eficiência da fibrilação das nanofibrilas de forma mais rápida e eficiente. A estimativa do índice de qualidade foi feita utilizando espectros no infravermelho próximo. A obtenção dos espectros no NIR em suspensão é dificultada pela presença da água, assim as suspensões de NFC com mais de 2% de concentração são mais eficientes.

Modelos matemáticos foram capazes de prever o índice de qualidade das nanofibrilas com 95,6% de classificação correta ao coletar espectros em amostras de nanofibrilas com 3% de concentração. 96,7% de acerto foi encontrado quando se realizou a validação externa (predição), ou seja, a validação é feita com amostras desconhecidas das contidas do modelo de calibração. As amostras com 3% de concentração tiveram melhores resultados (96,7% acertos na predição) em comparação às com 6% de concentração (90,0%). Os erros de classificação ocorreram principalmente entre as amostras da 4ª e 5ª passagem, indicando que são amostras parecidas quimicamente e com isso poderia ser evitado o gasto energético de 1.700 KWh/ton para produzir as nanofibrilas na quinta passagem.

Os pré-tratamentos matemáticos dos espectros não melhoraram as estimativas, porém a exclusão de algumas classes, por exemplo as fibras (0 passagens) e a amostras TEMPO contribuíram para o sucesso dos modelos. A aquisição dos espectros pelo modo de transmissão não foi eficiente, os melhores modelos foram obtidos via esfera de integração.

A avaliação das nanofibrilas por espectroscopia no NIR pode ser considerada uma opção viável para controlar a qualidade das nanofibrilas. A tecnologia NIR se mostrou um método rápido e confiável para otimizar e aumentar da eficiência do processo de produção do material nanofibrilado.

REFERÊNCIAS

- ANG, S.; HARITOS, V.; BATCHELOR, W. Effect of refining and homogenization on nanocellulose fiber development, sheet strength and energy consumption. **Cellulose**, v. 26, p. 4767–4786, 2019.
- ASTM. D882-12: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting, 2012.
- AULIN, C., NETRVAL, J., WAGBERG, L., LINDSTROM, T. Aerogels from nanofibrillated cellulose with tunable oleophobicity. **Soft Matter**, v. 6, n. 14, p. 3298–3305, 2010.
- BALEA, A.; BLANCO, A.; DELGADO-AGUILAR, M.; MONTE, M. C.; TARRES, Q.; FUENTE, E.; MUTJE, P.; NEGRO, C. Nanocellulose characterization challenges. **BioResources**, v. 16, n. 2, p. 4382-4410, 2021.
- BARNES, E., JEFcoat, J.A., ALBERTS, E.M., MCKECHNIE, M.A., PEEL, H.R., BUCHANAN, J.P., WEISS, C.A. JR., KLAUS, K.L., MIMUN, L.C., WARNER, C.M. Effect of Cellulose Nanofibrils and TEMPO-mediated Oxidized Cellulose Nanofibrils on the Physical and Mechanical Properties of Poly(vinylidene fluoride)/Cellulose Nanofibril Composites. **Polymers (Basel)**, v. 11, n. 7, p. 1091, 2019.
- BERTO, G. L., ARANTES, V. Kinetic changes in cellulose properties during defibrillation into microfibrillated cellulose and cellulose nanofibrils by ultra-refining. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 127, n. 15, p. 637-648, 2019.
- 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.
- BRERETON, R.G.; LLOYD, G.R. Partial least squares discriminant analysis: taking the magic away, **J. Chemom.** v. 28, p. 213–225, 2014.
- CHINGA-CARRASCO, G. Optical methods for the quantification of the fibrillation degree of bleached MFC materials. **Micron**, v. 48, p. 42-48, 2013.
- COSTA, L. R., TRUGILHO, P. F., HEIN, P. R. G. Evaluation and classification of eucalypt charcoal quality by near infrared spectroscopy. **Biomass and Bioenergy**, v. 112, p. 85–92, 2018.
- COSTA, L. R.; TONONI, G. H. D; MILAGRES, F. R.; HEIN, P. R. G. Artificial neural network and partial least square regressions for rapid estimation of cellulosic pulp consistency based on near infrared spectroscopic data. **Carbohydrate Polymers**, v.224, 2019.
- DESMAISONS, J.; MARTINE, E. B.; DUFRESNE, R. A.; BRAS, J. A new quality index for benchmarking of different cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymer**, v. 15, n. 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 hemicellulose content of *Eucalyptus* and *Pinus* fibers on the grinding process for obtaining cellulose micro/nanofibrils. **Holzforschung**, v. x, p. 1-12, 2019.

FARDIM, P., FERREIRA, M. M. C., DURÁN, N. Determination of Mechanical and Optical Properties of Eucalyptus Kraft Pulp by NIR Spectrometry and Multivariate Calibration. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 25, n. 4, p. 267–279, 2005.

FARDIM, P., FERREIRA, M. M. C., DURÁN, N. Multivariate calibration for quantitative analysis of eucalypt kraft pulp by nir spectrometry. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 22, n.1, p. 67–81, 2002.

FONSECA, A. S. ; PANTHAPULAKKAL, S. ; KONAR, S. K. ; SAIN, M.; BUFALINO, L.; RAABE, J.; MIRANDA, I. P. A. ; MARTINS, M. A.; TONOLI, G. H. D. Improving cellulose nanofibrillation of non-wood fiber using alkaline and bleaching pre-treatments. **Industrial Crops and Products**, v. 131, p. 203-212, 2019.

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

FUKUZUMI, H., SAITO, T., IWATA, T., KUMAMOTO, Y., ISOGAI, A. Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 1, p. 162–165, 2009.

GUIMARÃES JUNIOR, M.; BOTARO, V. R.; NOVACK, K. M.; TEIXEIRA, F. G.; TONOLI, G. H. D. Starch/PVA based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 72–83, 2015.

HEIN, P. R. G.; CAMPOS, A. C. M.; MENDES, R. F.; MENDES, L. M; CHAIX, G. Estimation of physical and mechanical properties of agro-based particleboards by near infrared spectroscopy. **Eur. J. Wood Prod**, v. 69, p. 431–442, 2011.

HENRIKSSON, M.; HENRIKSSON, G.; BERGLUND, L. A.; LINDSTRÖM, T. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. **European Polymer Journal**, p.43, v.8, p. 3434-3441, 2007.

IOTTI, M.; GREGERSEN, M. S.; LENES, M. Rheological studies of microfibrillar cellulose water dispersions. **J Polym Environ**, v. 19, n. 1, p. 137–145, 2011.

ISO. ISO – Technical Committees – ISO/TC 229 – Nanotechnologies. ISO standards development, [S.l.], [s.d.], 2005.

ISOGAI, A.; SAITO, T.; FUKUZUMI, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. **Nanoscale**, v. 3, n. 1, p. 71-85, 2011.

IWAMOTO, S., ABE, K., YANO, H. The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 1022–1026, 2008.

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.

- KEPA, K.; CHALÉAT, C.M.; AMIRALIAN, N. BATCHELOR, W.; GRONDAHL, L.; MARTIN, D. J. Evaluation of properties and specific energy consumption of spinifex-derived lignocellulose fibers produced using different mechanical processes. **Cellulose**, v. 26, p. 6555–6569, 2019.
- LEKHA, P.; MTIBE, A.; MOTAUNG, T.E.; ANDREW, J.; SITHOLÉ, B.; GIBRIL, M.E. Effect of mechanical treatment on properties of cellulose nanofibrils produced from bleached hardwood and softwood pulps. **Maderas-ciencia Y Tecnologia**, v. 18, p. 457-466, 2016.
- MOSER, C.; LINDSTROM, M. E.; HENRIKSSON, G. Toward industrially feasible methods for following the process of manufacturing cellulose nanofibers. **BioResources**, v. 10, n. 2, p. 2360-2375, 2015.
- NADERI, A.; LINDSTROM, T.; SUNDSTROM, J. Carboxymethylated nanofibrillated cellulose: rheological studies. **Cellulose**, v. 21, n. 3, p. 1561–1571, 2014.
- NADERI, A.; LINDSTROM, T.; SUNDSTROM, J. Repeated homogenization, a route for decreasing the energy consumption in the manufacturing process of carboxymethylated nanofibrillated cellulose?. **Cellulose**, v. 22, p. 1147–1157, 2015.
- NUNES, C. A.; FREITAS, M. P.; PINHEIRO, A. C. M.; BASTOS, S. C. Chemoface: A novel free user-friendly interface for chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 11, p. 2003–2010, 2012.
- OSONG, S. H.; NORNGREN, S.; ENGSTRAND, P. Processing of woodbased microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review. **Cellulose**, v. 23, p. 93–123, 2016.
- PAAKKO, 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.
- PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 198-219, Mar./Abr. 2003.
- QING, Y., SABOB, R., ZHUB, J. Y., CAI, Z., WU, Y. Comparative study of cellulose nanofibrils: Disintegrated from different approaches. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 783–788, 2013.
- RAMALHO, F. M. G.; ANDRADE, J. M. A.; NAPOLI, A.; HEIN, P. R. G. Potential of Near-Infrared Spectroscopy for Distinguishing Charcoal Produced from Planted and Native Wood for Energy Purpose. **Energy Fuels**, v. 31, p. 1593-1599, 2017.
- SANTOS, A. J. A.; ANJOS, O.; SIMÕES, R.; RODRIGUES, J.; PEREIRA, H. Kappa Number Prediction of Acacia melanoxyton Unbleached Kraft Pulps using NIR-PLSR Models with a Narrow interval of Variation. **BioResources**, v. 9, n. 4, p. 6735-6744, 2014.
- SANTOS, E. O.; SILVA, A. M. S.; FRAGOSO, W. D.; PASQUINI, C.; PIMENTEL, M. F. Determination of degree of polymerization of insulating paper using near infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Vibrational Spectroscopy**, v. 52, n. 2, p. 154–157, 2010.
- SCHWANNINGER, M.; RODRIGUES, J. C.; FACKLER, K. A Review of Band Assignments

in near Infrared Spectra of Wood and Wood Components. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 19, n. 5, p. 287–308, 2011.

SEGAL, L.; CONRAD, C. M. The characterization of cellulose derivatives by means of the X-ray diffractometer. **American Dyestuff Reporter**, p. 637-642, 1957.

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

TONOLI, G. H. D.; HOLTMAN, K. M.; GLENN, GREGORY; FONSECA, A. S.; WOOD, D.; WILLIAMS T; SA, V. A.; TORRES, L.; KLAMCZYNSKI, A.; ORTS, W. J. Properties of cellulose micro/nanofibers obtained from eucalyptus pulp fiber treated with anaerobic digestate and high shear mixing. **Cellulose**, v. 23, p. 1-18, 2016.

TONOLI, G. H. D.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; CAIXETA, L. A.; SILVA, M. A. P.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 1, p. 80–88, 2012.
TSUCHIKAWA, S. A review of recent near infrared research for wood and paper. **Appl Spectrosc Rev**. v. 42, p. 43-71, 2007.

TSUCHIKAWA, S.; KOBORI, H. A review of recent application of near infrared spectroscopy to wood science and technology. **J Wood Sci**, v. 61, p. 213-220, 2015.

TSUCHIKAWA, S.; SCHWANNINGER, M. A review of recent near-infrared research for wood and paper (Part 2). **Appl Spectrosc Rev**, 48: 560-587, 2013.

VIANA, L. C. et al. NIR spectroscopy can evaluate the crystallinity and the tensile and burst strengths of nanocellulosic films. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 18, n. 3, p. 493-504, 2016.

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

WORKMAN, J.; WEYER, L. **Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy**. CRC Press. 2007.

YI, T., ZHAO, H., MO, Q., PAN, D., LIU, Y., HUANG, L., XU, H., HU, B., SONG, H. From cellulose to cellulose nanofibrils - a comprehensive review of the preparation and modification of cellulose nanofibrils. **Materials (Basel)**, v.13, n.22, p. 5062, 2020.

ARTIGO 3**CELLULOSE NANOFIBRILS AS REINFORCEMENT IN THE PROCESS
MANUFACTURE OF PAPER HANDSHEETS**

Publicado na revista Journal of Natural Fibers, 2021.

doi.org/10.1080/15440478.2021.1958415

(APÊNDICE A – versão original publicada)

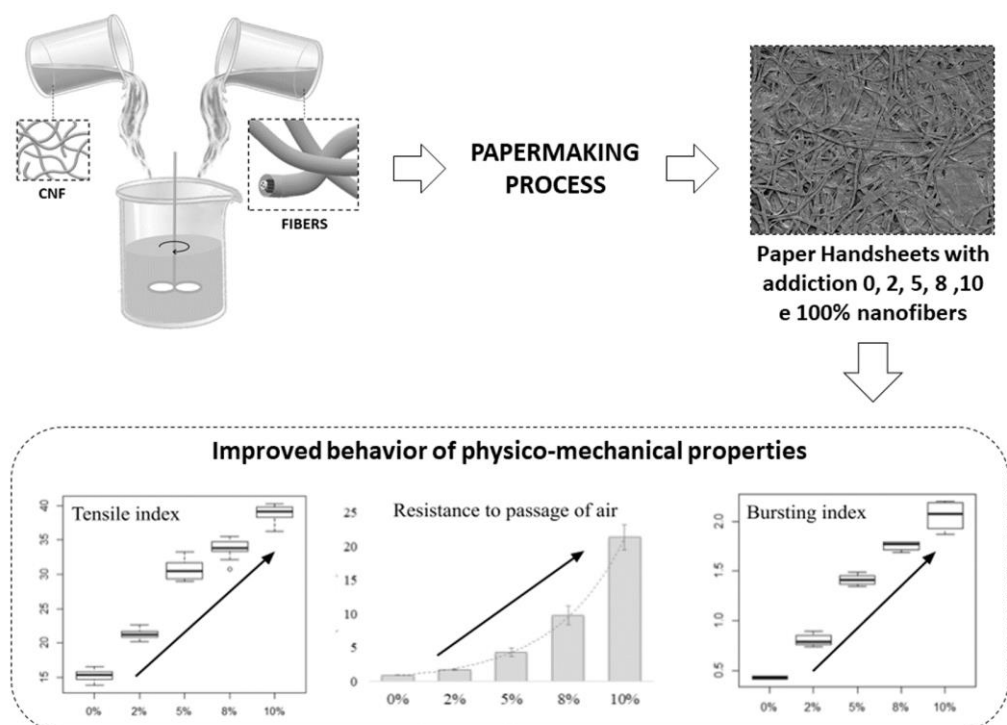
ABSTRACT

The objective of this study was to better understand the effect of micro/nanofibrils added as reinforcement on paper handsheets, their physical-mechanical performance and barrier properties, and to determine the ideal cellulose nanofibrils (CNF) proportion to increase such paper properties. Mechanically produced CNF were added at increasing amounts (0%, 2%, 5%, 8% and 10%) to commercial Eucalyptus pulp to produce paper handsheet samples. Morphology, crystallinity, physical-mechanical and air barrier properties of the paper handsheets were evaluated. The results suggested that adding CNF has decreased the presence of empty spaces inside and on the surface of the paper handsheets by up to 61% due to the interaction between fibers and nanofibrils. The paper handsheets became denser, more compact and resistant to passage of air, as well as with greater mechanical performance with higher CNF content (10%). The bursting index is approximately 5 times higher on paper with addition of 10% of CNF compared to control paper handsheets. There were significant gains in the studied properties without any change in CNF/fibers surface charge or the use of any cationic polymer to assist the retention of nanofibrils and fibers. This study highlights the potential of CNF as additives in papermaking process, increasing its properties.

KEYWORDS

Composite fibers; Kraft paper; Mechanical properties; Cellulose microfibrils (CMF); Nanocellulose; Papermaking.

Graphical abstract.



INTRODUCTION

Cellulose nanofibrils (CNF) or cellulose microfibrils (CMF) are known to present unique properties such as high strength and stiffness and to enable numerous applications such as reinforcement material in composites and paper (Osong, Norgren, and Engstrand 2016). In addition to having the potential to improve mechanical strength in papers, CNFs in the form of films or applied as a coating are able to improve barrier properties (to air, oxygen and oil) of papers (Lavoine et al. 2012; Matos et al. 2019).

Zambrano et al. (2020) suggests that nanofibrils can also be applied in paper production to reduce fiber content and, at the same time, provide the strength performance that the market requires, being able to reduce up to 20% of fibers without adverse effects on the paper.

The formation of hydrogen bonds between the fibers is necessary during the papermaking process. However, the fibers shape makes it difficult to form such bonds on lightly fibrillated paper. Therefore, CNF can be added to the paper composition to fill the gaps between fibers and improve the contact between them (Boufi et al. 2016).

Several studies have shown that nanofibrils can be used in paper manufacturing as additives to improve its mechanical strength (Mashkour, Afra, and Resalati 2019; Potulski et al. 2014; Taipale et al. 2010) and in food packaging to improve barrier properties to oil and oxygen (Hubbe and Pruszynski 2020; Lavoine et al. 2012; Mashkour, Afra, and Resalati 2019). CNF also can be used to improve the paper brightness and whiteness (Kasmani and Samariha 2019), and water absorption (Guan, An, and Liu 2019). There are reports in the literature of the modification of papers reinforced with CNF using the esterification process to improve the water barrier properties (Mashkour, Afra, and Resalati 2019). Studies report that adding CNF to paper reduces its porosity and improve printability (Tanpichai et al. 2019), being a promising option for smart and sustainable packaging (Hubbe and Pruszynski 2020). The widespread use and technological application of CNF has been reported in several literature reviews (Boufi et al. 2016; Brodin, Gregersen, and Syverud 2014; Osong, Norgren, and Engstrand 2016; Samyn et al. 2018; Zambrano et al. 2020). However, CNF applications on an industrial scale are still scarce.

Adding CNF in paper can increase up to 15% tensile strength while using less the 10% of CNF in the mixture (Guan, An, and Liu 2019; Kasmani and Samariha 2019). CNF addition can raise water absorption capacity, water retention value (Guan, An, and Liu 2019) and promote a higher barrier to air with a denser paper (Kasmani and Samariha 2019) when compared to papers without CNF addition. The use of higher CNF content,

such as 50%, can also produce paper with 10 times higher tensile strength, while decreasing paper porosity when mixing with bamboo fibers (Tanpichai et al. 2019).

However, regarding CNF reinforced papers, studies are still needed to better understand the effect of adding fast-growing wood micro/nanofibers on the properties of papers reinforced with them. It is known that cellulose micro/nanofibrils are important in the performance of papers, but it is necessary to study them for a more rational use of the final product. The optimal proportion of micro/nanofibrils to be added in the paper production so that inter-fiber bonds are enhanced has not yet been satisfactorily established. Therefore, the objective of this study was to better understand the effect of adding nanofibrils as reinforcement on the physical-mechanical performance and barrier properties of reinforced handsheets and to define the ideal CNF proportion to increase such paper properties.

MATERIAL AND METHODS

CNF production

Commercial bleached pulp of *Eucalyptus* were mechanically fibrillated in a SuperMassColloider grinder (Masuko Sangyo MKCA6-2) composed of a rotating disk at 1500 rpm and a fixed disk (Dias et al. 2019). The gap between disks was kept around 40 to 50 μm , to increase shear forces, causing fibrillation, leading to cellulose micro/nanofibrils production. The electric current consumed during each passage was measured and maintained at around 4 - 6 A. The micro/nanofibrils were obtained after 5 passes in the grinder.

Preparation of paper handsheets (fiber/CNF)

CNF were added directly to the cellulose pulp at 0, 2, 5, 8 and 10 wt% proportion before forming the paper handsheets. The suspensions were not refined, to prevent further fibrillation of cellulose micro/nanofibrils.

From the homogenized suspension, 1000 mL aliquots were taken for Shopper-Rigler grade ($^{\circ}$ SR) analysis, according to the standard T248 sp-15 (Tappi 2015). The paper handsheets were made according to T205 sp-02 (Tappi 2006a) standard, in a Rapid-Köethen forming station with an area of 0.0201 m². The nominal weight of the handsheets was approximately 60 g m⁻². The paper handsheets were pressed and stored in a controlled environment (temperature: 23 ± 1°C and RH: 50 ± 2%) for at least 24 h before testing.

Scanning electron microscopy (SEM)

The CNF reinforced handsheets morphology was analyzed using a JEOL JSM-7900F (FE-SEM) electron microscope, adjusted to operate at 2.0 kV and 10 μÅ. Prior to imaging, the samples were assembled with adhesive coated carbon tabs in a Denton Desk II spray-coating device (Moorestown, NJ) for 60 s in a 100 mTorr vacuum. The images were taken from both the surface and cross section of the paper handsheets. At the microscope, Z axes was adjusted to 20 mm for better visualization of the surface, producing a working distance between 21.0 and 21.4 mm. Each sample were also cut with a sharp razor to present a clean view of the cross section.

Porosity of the paper handsheets

The porosity of the paper handsheets was estimated using scanning electron microscopy images with the aid of the Fiji software (Schindelin et al. 2012). Magnifications of 100x and 1000x were used for surface and cross-section, respectively. The images were processed using the subtract background feature, transformed into 8-bits, and, then, adjusted to the threshold mode. The images were also processed using the fill holes command to fill the background elements, giving emphasis to the superficial pores. Finally, the images were analyzed by analyze particles mode, delimiting a minimum size for the quantification of the average pore size (μm) and percentage of the image area occupied by pores.

Physical-mechanical tests of the paper handsheets

The physical and mechanical properties were determined in the cellulose paper handsheets reinforced with micro/nanofibrils according to the standards described in Table 1.

Table 1 Standards for physical-mechanical characterization of the paper handsheets

Physical-mechanical tests	Standards
Grammage	T410 om-08 (Tappi 2008)
Thickness	T551 om-06 (Tappi 2006b)
Resistance to passage of air	T536 om-07 (Tappi 2007)
Apparent Density and Bulk	T220 sp-06 (Tappi 2006c)
Bursting strength	T403 om-02 (Tappi 2002)
Tearing resistance	T414 om-04 (Tappi 2004)
Tensile index, Modulus of elasticity (MOE) and Stretch	T494 om-06 (Tappi 2006d)

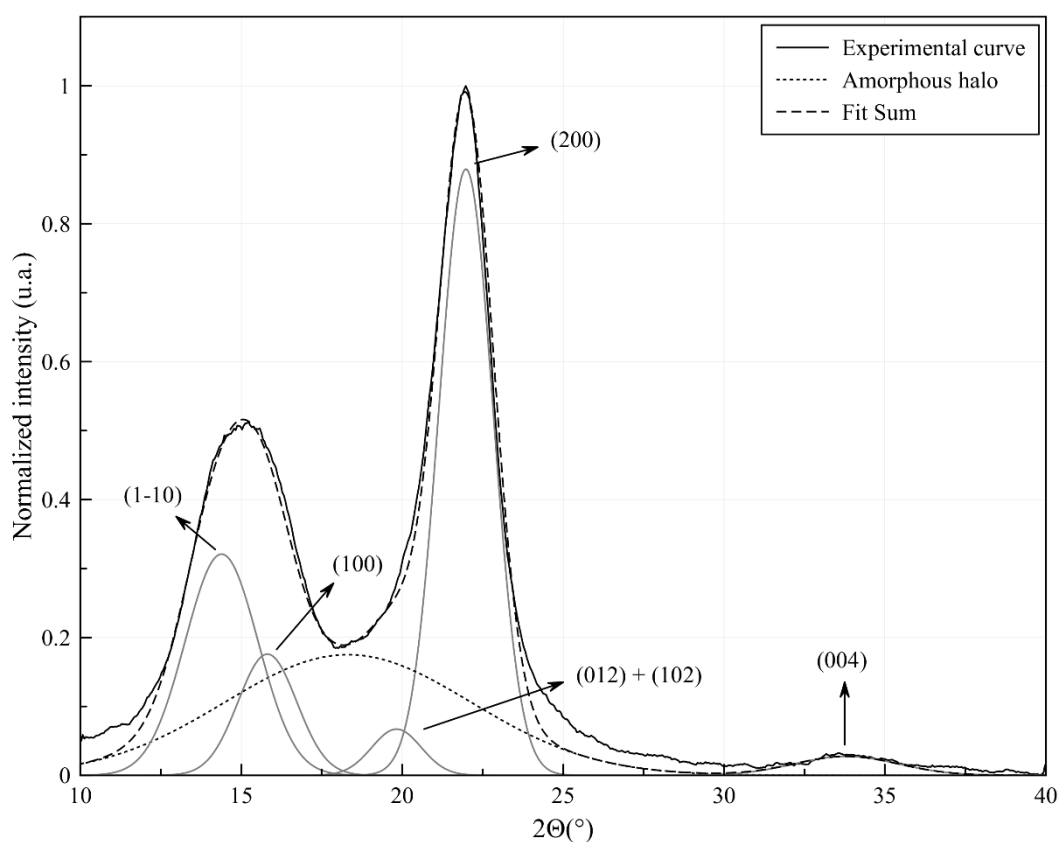
Five handsheets with homogeneous visual characteristics based on fiber distribution and the absence of defects (flaws, empty spaces, presence of impurities, etc.) were selected for each treatment. The samples were stored in a controlled room with a temperature of 23 ± 1 ° C and a relative humidity of $50 \pm 2\%$ for 24 h, for further analysis. The air humidity was controlled by an automated system coupled to a hygrometer. Firstly, non-destructive tests were carried out, namely: apparent density, thickness and resistance to passage of air.

Crystallinity of the paper handsheets

X-ray diffraction patterns (XRD) were obtained using the X-ray diffractometer (Philips DY971) with CuK α radiation at 45 kV and 40 mA. Scattered radiation was detected in the range of $2\theta = 10 - 40^\circ$, at a scan rate of 2° min^{-1} .

Crystallinity of the paper handsheets was assessed using area calculated from the diffraction peaks. Crystalline and amorphous peaks were obtained by deconvolution method using Magic Plot Pro 1.5 software (Figure 1) using peak information from (French 2014).

Figure 1 Typical X-ray diffraction pattern and deconvolution of the different peaks for cellulose fibers.



Crystalline fraction (CF) was calculated by Equation 1, where A_c is the sum of the areas under crystalline curves and A_t is the total area below the XRD patterns.

$$CF (\%) = \frac{A_c}{A_t} \cdot 100 \quad (1)$$

Crystallite size (CS) was estimated by Scherrer's equation (Equation 2), where CS, in nanometers, is the perpendicular size of the crystallites in the [200] plane; K is the

Scherrer constant that varies according to the symmetry of the crystal ($K = 0.89$); λ is the incident X-ray wavelength (1.5425 Å); and β is the full width at half maximum of the diffraction peak (FWHM), in radians, θ is Bragg's angle corresponding to the peak of [200] plane.

$$CS = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (2)$$

Water vapor permeability test

The water vapor permeability test was performed using the gravimetric method, according to the ASTM E96-05 standard (ASTM 2016). The water vapor transmission rate (WVTR) was calculated according to Equation 3.

$$WVTR = \frac{(g/t)}{A} \quad (3)$$

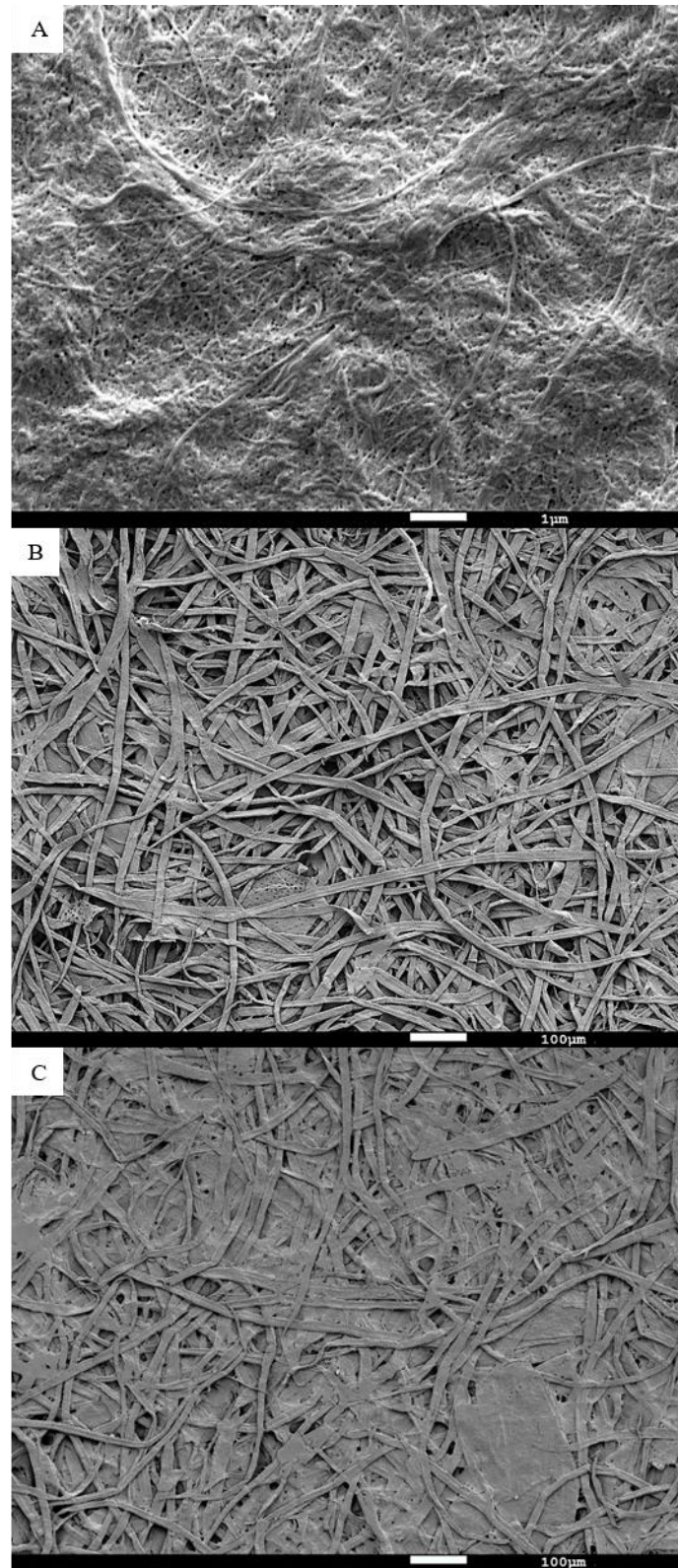
In which WVTR is expressed in $g \cdot (24h \cdot m^2)^{-1}$; g/t is the mass gain versus time slope and A is the sample permeation area (m^2).

RESULTS AND DISCUSSION

Morphological characteristics

Figure 2 shows the samples micrographs obtained by scanning electron microscopy (SEM). Figure 2A shows cellulose micro/nanofibrils used as reinforcement of paper handsheets, both at 10,000x magnification. Figure 2B shows control sample (0% CNF), while Figure 2C is the treatment with the highest amount of CNF (10%), both at 100x magnification. The micrographs show that CNF have reduced the voids in the paper, due to their micrometric and nanometric size and consequently their larger contact surface, increasing hydrogen bonds available to be made with the fibers during handsheet formation.

Figure 2 Typical scanning electron microscopy (SEM) micrographs obtained for cellulose nanofibrils (A), paper handsheets surface without CNF addition (B) and with 10% CNF (C).



Cellulose nanofibrils used as reinforcement go through the fibrillation process in equipment that have discs with grooves on the surfaces against which the pulp is exposed to cyclical and sequential stresses. This mechanical process can cause irreversible changes in cellulosic fibers and also increase their binding potentials (Nakagaito and Yano, 2004). This is because of the internal and external fibrillation phenomenon of the cellulose. Internal fibrillation occurs as a result of breaking hydrogen bonds due to mechanical actions, while external fibrillation occurs at the fiber surface by abrasive actions (Abdul Khalil et al. 2014).

The results presented in Table 2 show this reduction of porosity when adding CNF to the paper handsheets. There was a decreased in pore size on the surface (61%) and in the cross-section of the paper (23%), when adding 10% of nanofibrils.

Tanpichai et al. (2019) have noted that the higher the CNF content, the lower the porosity of the paper. At 50% by weight of CNF, the porosity of the paper decreased to 57%, while the paper without nanofibrils have shown porosity of 73.6%. Analyzing the SEM micrographs, Tanpichai et al. (2019) also noted that increasing CNF content results in the filling of paper cavities by nanofibrils and the disappearance of large pores. Also, according to Boufi et al. (2016) the incorporation of CNF in paper generates a product with a smoother finish and more printable.

Figure 3 shows the effect of incorporating different amounts of CNF (0%, 2%, 5%, 8% and 10%) during paper formation. It is possible to observe that as CNF content increases, the empty spaces (pores) decrease (Table 2).

Figure 3 Typical SEM micrographs obtained for cellulose paper handsheets surface without the addition of nanofibrils (A) and with 2%, 5%, 8% and 10% CNF (B, C, D and E respectively). Write arrows indicate some pores.

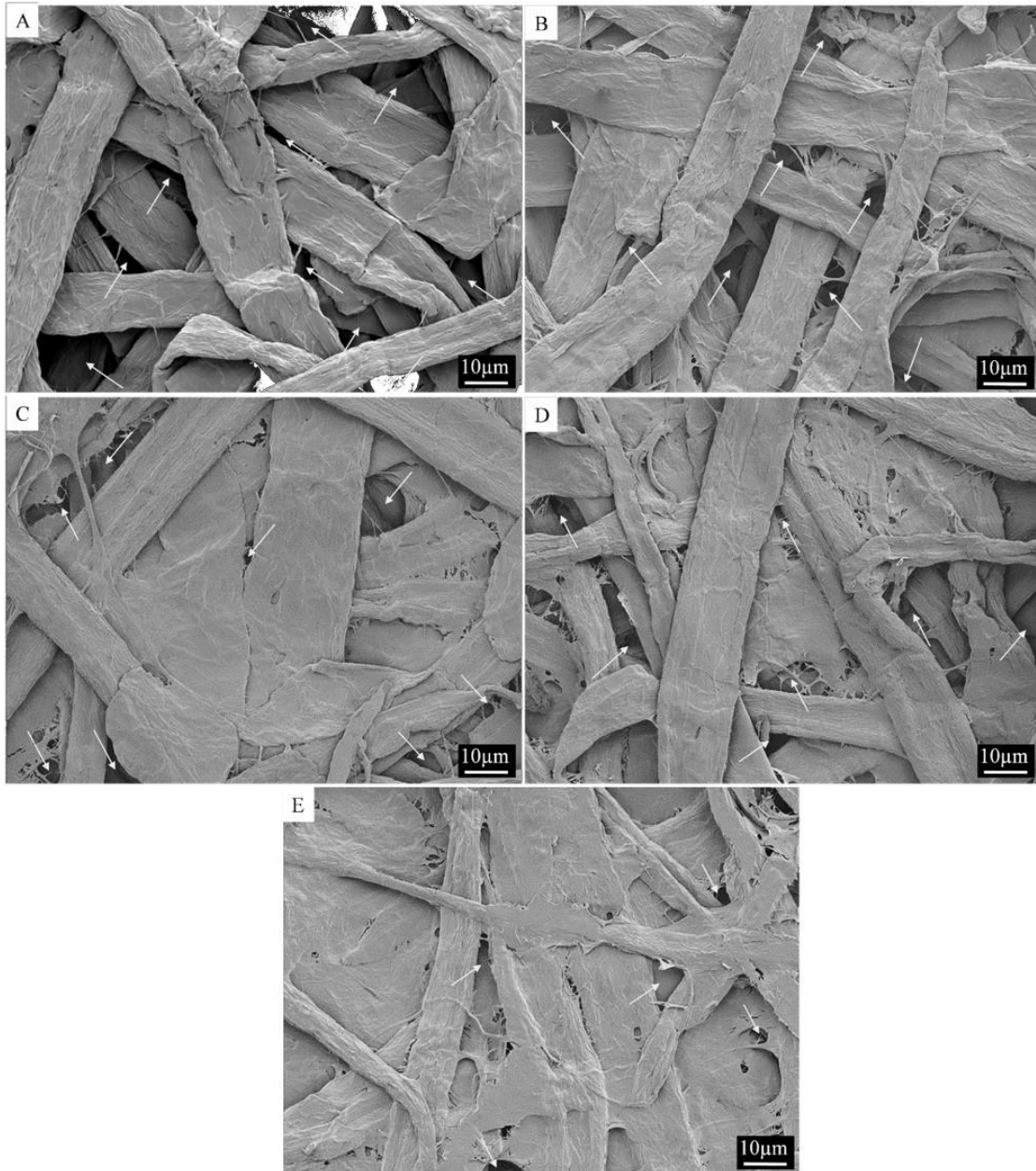


Table 2 Average pore size (μm) and percentage in area occupied by pores in paper handsheets with different percentages of nanofibrils analyzed in surface and in cross section micrographs

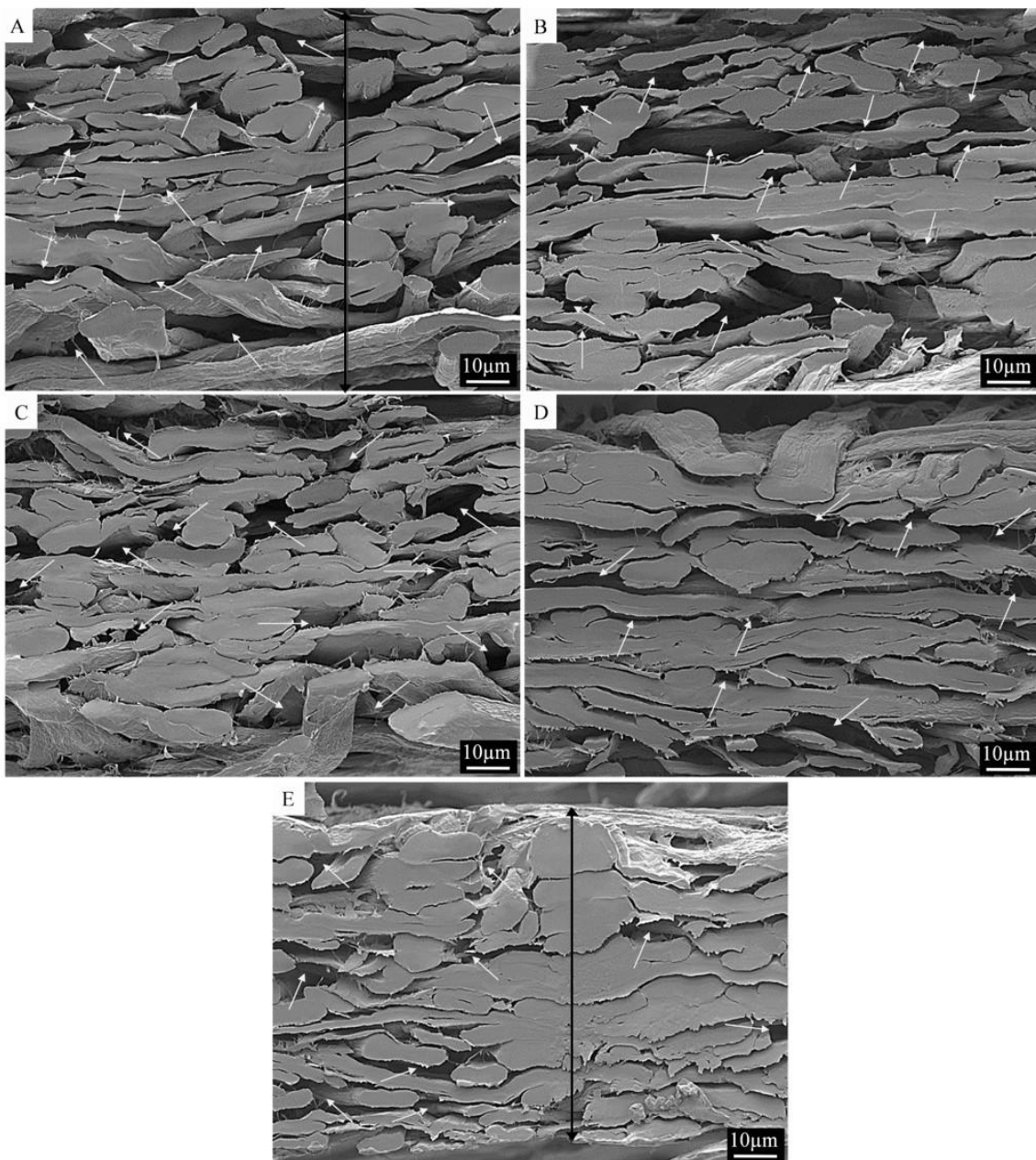
Treatment	Nanofibrils addition	Section	Average pore size (μm)	Pored área (%)
1	0%		108	24
2	2%		80	22
3	5%	Superficial	68	18
4	8%		61	17
5	10%		42	12
6	0%		108	11
7	2%		215	15
8	5%	Transversal	121	14
9	8%		105	9
10	10%		84	6

Similarly, Guan, An, and Liu (2019), when incorporating CNF in papermaking, observed that the paper structure became more closed and also a significant decrease in porosity due to intermolecular interactions between nanofibrils and fibers. The authors explain that these thin and flexible CNF would be as fillers for the large pores in bamboo handsheets, forming 3D structures with bamboo fibers.

Figure 4 shows the SEM micrographs of the paper handsheets cross section with different CNF contents. As CNF are added in the formation of the paper handsheets, they become more compact and with less empty spaces. Paper handsheet without CNF (Figure 4A) has a more porous structure between the fibers and exhibits a greater thickness (indicated by the arrow), while the paper with the addition of 10% micro/nanofibrils (Figure 4F) has a narrower structure between the fibers and displays thinner samples (indicated by the arrow). The reduction of porosity with CNF addition, correlates with the paper density increase (Boufi et al. 2016). Thus, the porosity results (Table 2) corroborate with apparent

density values and bulk (Figure 5), which are properties that depend on the grammage of the paper handsheets and are inversely proportional.

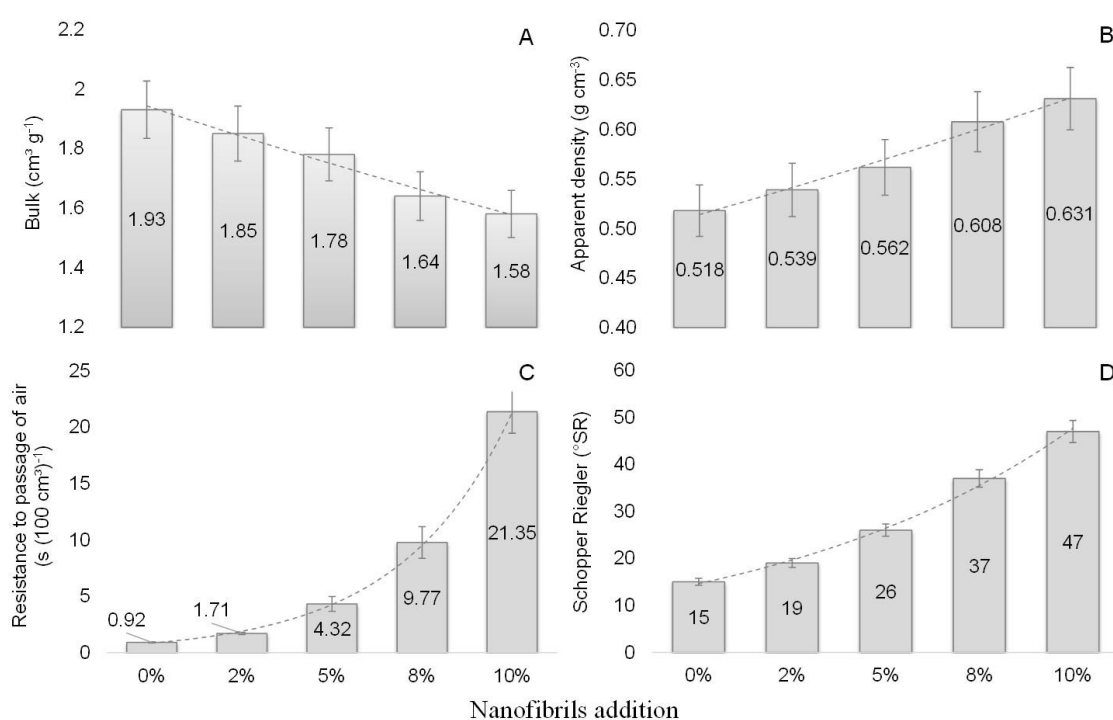
Figure 4 Typical SEM micrographs obtained for cellulose paper handsheets cross section without the addition of nanofibrils (A) and with the addition of 2%, 5%, 8% and 10% of cellulose nanofibrils (B, C, D and E respectively). The white arrows indicate some pores and black arrows indicate the thickness of the papers.



Physical and mechanical properties of the paper handsheets

Figure 5 presents the effect of CNF being added to paper handsheets on the apparent density, bulk, Schopper Riegler grade and resistance to passage of air.

Figure 5 Bulk (A), apparent density (B) and resistance to passage of air (C) of the handsheets and the Schopper Riegler degree of the suspension (D) with the addition of different amounts of nanofibrils.



The apparent density and the bulk are inversely proportional properties and depend on the handsheet grammage, both are depending on the thickness of the paper. There was an increase in apparent density (Figure 5B) with the addition of CNF in handsheet making. The average value of the apparent density of the paper handsheet showed a growth of approximately 18% when adding 10% of micro/nanofibrils. Hassan et al. (2015) studied the incorporation of 2.5% to 20.0% of micro/nanofibrils and the results showed that the addition of these materials brought an increase of 12% to 19% in paper density. Tanpichai

et al. (2019) also noted that the higher the nanofibril content, the greater the density. The authors observed that with 50% by weight of micro/nanofibrils, the density of the paper increased to 0.64 g cm^{-3} while the paper without CNF showed a density of 0.39 g cm^{-3} .

The increase in apparent density occurred because number of connections between the fibers increases with adding nanofibrils to the papers. As a result, the fibers and nanofibrils form a compact network and the thickness of the papers are reduced (Figure 5). On the other hand, the apparent specific volume (Figure 5A) decreased in 18% with the addition of nanofibrils while adding 10% CNF.

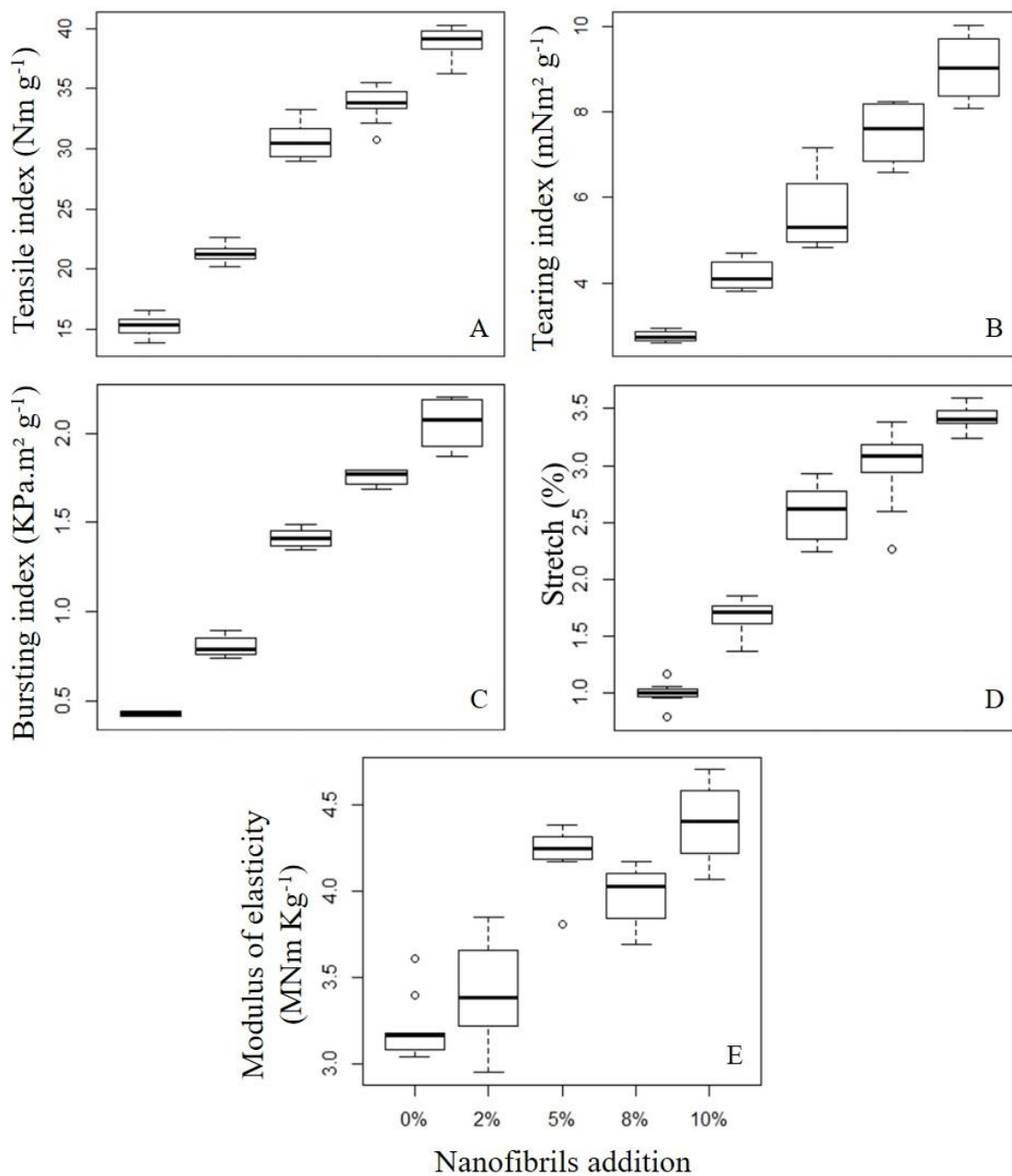
In short, the specific apparent volume and apparent density of paper handsheets linearly varies according to the quantity of added nanofibrils. On the other hand, resistance to passage of air of the handsheets and the Schopper Riegler degree of the suspension exponentially increase with the addition of nanofibrils. The addition of 10% CNF to the fiber suspension resulted in an increase of 68% in SR degree compared to the suspension without the addition of micro/nanofibrils (Figure 5D). Nanofibrils are materials with a high surface area that allows the occurrence of intermolecular interactions between them and the fibers, which influences the drainage resistance properties as shown in several studies (Taipale et al. 2010; González et al. 2012; Merayo et al. 2017; Balea et al. 2019). Tarrés et al. (2020) describes that the addition of nanofibrils worsens the drainage rate, but this effect can be neutralized by the addition of retention agents (e. g. cationic starch). The reinforcing capacity of cellulose nanofibers depends on their ability to be dispersed and retained in the structure of the paper (Tarrés et al. 2020).

Taipale et al. (2010) have elucidate that the paper's air permeability indicates not only the porosity (empty bulk/total bulk) of the paper, but also the complexity of the network structure. In the present study, the resistance to the passage of air (Figure 6) increased by 96% when 10% CNF was added to the paper. In the typical papermaking process, longer

refining increases the density of the paper and, therefore, decreases air permeability. Similarly, it occurs in handsheet with the addition of nanofibrils, which increases the fraction of nanosized fibers, hindering the passage of air.

Figure 6 shows the variations of tensile (a), tearing (b), and bursting (c) indexes, and stretch (d) and modulus of elasticity (e) of cellulose paper handsheets due the addition of different CNF contents. In short, all of these properties vary linearly with the increase in the proportion of CNF in the paper sheet. These findings showed that the addition of CNF to the sheet considerably increases its properties. The tensile index increases from ~15 (without CNF) to ~30 Nm/g (with 5% CNF), for example. In other words, the addition of only 5% of CNF is able to double this resistance property. In relation to the bursting index, the property can be tripled (from ~0.5 without CNF to ~1.5 kPa.m²/g with the addition of 5% of CNF). These results are in accordance to previous studies in similar materials (Guan, An, and Liu 2019; Hassan et al. 2015; Merayo et al. 2017; Potulski et al. 2014; Taipale et al. 2010; Tanpichai et al. 2019).

Figure 6 Box-plot for tensile index (A), tearing index (B), bursting index (C), stretch (D) and modulus of elasticity (E) in paper handsheets with the addition of different amounts of nanofibrils.



The explanation for this apparently systematic behavior is provided by Tanpichai et al. (2019) who have explained that the connections between fibers and nanofibrils influences

the distribution of stresses on paper. This way, the charge can be transferred more efficiently between the fibers and nanofibrils with the high degree of bonding.

Moreover, Zambrano et al. (2020) also presents two convincing explanations for this phenomenon. According to them, the CNF capacity in strengthening the paper is due to the following characteristics: (i) the surface area is increased due to the nanoscale dimensions, which allows the nanofibrils to act in the adhesion between the fibers. When filling the spaces in the fiber network, the fibers get closer, increasing the fiber-fiber bond and, therefore, the total bonded area; and (ii) the tendency of nanofibrils to form tangled networks improves the mechanical properties of paper. According to González et al. (2012), the remarkable intrinsic strength of these nano-networks incorporated along fibers provides high strength points, which improves the overall tensile strength.

Kasmani and Samariha (2019) have elucidate that most studies on the application of nanofibrils in papermaking employ a cationic polymer as an aid to retention. This fact occurs because the micro/nanofibrils and fibers have a similar anionic surface charge and cannot effectively hold and distribute evenly during paper formation. Therefore, to increase its efficiency in the manufacture of paper, the fibers must be cationic, modifying the surface load or must be applied together with a cationic polymer as a retention aid (Habibi 2014). However, when analyzing the data from the present study, there were significant gains in the studied properties, while no change in surface charge of the CNF/fibers or the use of any cationic polymer to assist the retention of micro/nanofibrils and fibers.

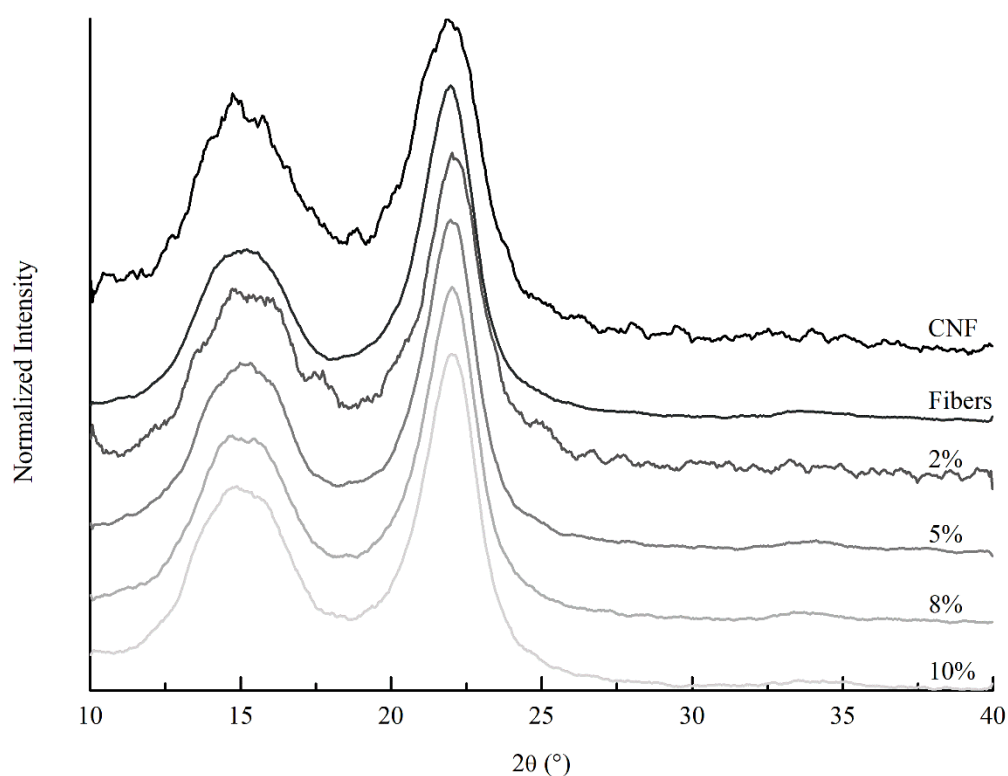
The findings indicate that the higher the CNF content in the paper, the better are its physical and mechanical performance, at least up to the limit of 10%. Within the outline of the present project, a variation between 0 and 10% of CNF addition was defined to understand the effects of CNF on paper performance. However, it is possible that even

higher levels of CNF will result in papers with higher technological properties. Thus, further studies with greater variation in terms of the percentage of CNF would be useful to evaluate the possible effect of the CNF addition on the paper properties.

Crystallinity

The XRD patterns are observed in Figure 7. The crystalline nature of the cellulose chains is depicted in these patterns, in which the diffraction peaks are directly related to the crystallinity of the material (Segal and Conrad 1957). Crystallinity varies depending on the cellulose source, treatments applied and the fiber degradation degree.

Figure 7 X-ray diffractograms of paper handsheets with different CNF contents.



X-ray diffractograms (Figure 7) revealed a relatively orderly structure with a narrow peak at approximately 22.5° corresponding to the plane [200] and two overlapped diffuse peaks between 14.5 and 16.3° , corresponding to the planes [1-10] and [110] of cellulose. The

diffractograms have also showed a characteristic peak of cellulose, at approximately 34.5° , due to the collection of small peaks, leaded by plan [004] (Nam et al. 2016).

According to Segal and Conrad (1957) the XRD pattern of cellulose I is characterized by a well-defined main peak at 22.5° and two secondary peaks at 14.5° and 16.3° . As the cellulose fiber is degraded by mechanical action, for example, the two secondary peaks merge, creating a single smaller peak. In Figure 7, it is possible to observe that the two secondary peaks (14.5° and 16.3°), have completely merged (15°) in all the studied samples.

Cellulose fibers are degraded during the process to obtain CNF, which modifies their crystallinity. For this reason, the crystallinity index (CI) and crystallite size (CS) tend to decrease with the presence of CNF in the samples (Table 3). The presence of such small amounts of CNF has not drastically affected the crystallinity of the samples. When analyzing only CNF, the result is significantly lower, for both crystallinity and crystallite size, due to the mechanical process breaking down crystalline structure. Larger crystals in the pristine fibers were responsible for the major intensity in the patterns, which makes the presence of damaged CNF crystals less pronounced. This way, XRD analysis shows that the addition of CNF does not compromise the paper handsheet structure due to the small amount added.

Table 3 Crystallinity index (CI) and crystallite size (CS) of fibers, nanofibrils and samples with the addition of different percentages of nanofibrils.

Treatment	Crystallinity index (%)	Crystallite size (nm)
Fibers	67.0	11.1
2% CNF	65.6	10.7
5% CNF	66.6	11.1
8% CNF	66.3	11.1
10% CNF	65.6	10.7
100% CNF	59.1	8.3

Water vapor barrier property

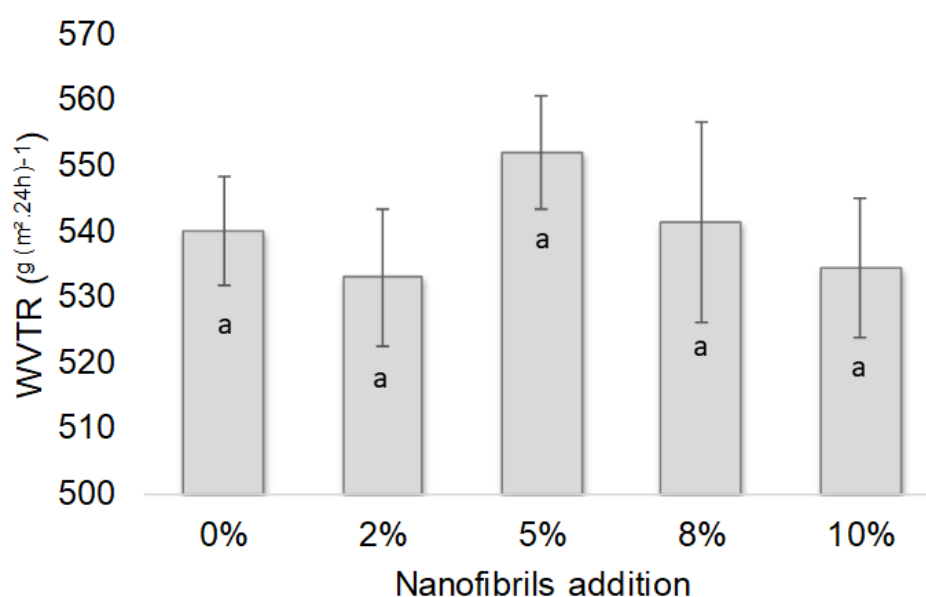
The barrier properties against air, water vapor, liquids and gas are expected for specialty paper dedicated to packaging applications. Paper materials display both a good mechanical strength and flexibility for the production of packaging but low barrier properties (Bardet and Bras 2014). Thus, the CNF incorporation into papers was studied to improve the water vapor barrier properties.

The water vapor permeability rate average and standard deviation are shown in Figure 8 for paper samples with different CNF percentages. The WVTR was the lowest at 2% CNF addition. Then it was increased to a maximum at 5% CNF addition and then decreased with increasing CNF addition. However, there was not differ statistically from each other. Lavoine et al. (2012) have presented a review about barrier properties and CNF applications in films, nanocomposites and paper coating. The authors explain that nano/microfibrils offer promising perspectives for improving barrier properties and can be used in the form of films with 100% cellulose nanofibrils, nanofibrils introduced in nanocomposites (bulk addition) and as a coating agent.

However, as it can be seen from Figure 8, the water vapor transmission rate did not vary statistically among treatments. The addition of micro/nanofibrils did not affect this

property of the paper, probably because the amount of CNF used in this study was not sufficient to alter the rate of permeability to water vapor.

Figure 8 Water vapor transmission rate (WVTR) of paper samples reinforced with nanofibrils. Averages followed by the same letter do not differ statistically from each other according to the Tukey test at 5% probability.



Due to hydrophilic nature of cellulose, CNF still remain sensitive to water. Thus, several researchers try to combine polymers with layers of micro/nanofibrils to overcome this disadvantage, that this new method can be a competitor of nanocomposites. Either way, CNF nanocomposites are more attractive because of their mechanical properties than their barrier properties. Thus, a CNF coating presents an important field of interest to improve the barrier properties of materials, which is why researchers are increasingly turning their attention to studies on the CNF coating (Lavoine et al. 2012).

CONCLUSIONS

The application of cellulose nanofibrils (CNF) or microfibrils, derived from bleached commercial eucalyptus pulps for the production of cellulose handsheets showed positive

effects on the studied properties, despite the fact that no type of cationic polymer was used to assist the retention of micro/nanofibrils and fibers. With higher concentrations of CNF, it increased paper density, resistance to the passage of air and the mechanical properties of the paper. The tensile index of papers with 10% of CNF was more than doubled, increasing from $15.3 \pm 0.9 \text{ N.m}^{\text{g}^{-1}}$ to $38.8 \pm 1.4 \text{ N.m}^{\text{g}^{-1}}$. The porosity was also affected by the content of cellulose nanofibrils in the paper, and there was the decrease of 61% in the size of the pores when adding 10% of nanofibrils. With the addition of CNF, crystalline structure of the paper handsheet was unaltered, proving that the structure is intact while other properties are enhanced. These changes are due to the small diameters (nanometer scale) and the high surface of the cellulose nanofibrils. In general, it was concluded that CNFs are alternatives with great potential for reinforcement in paper handsheets.

REFERENCES

- Abdul Khalil, H. P., Y. Davoudpour, M. N. Islam, A. Mustapha, K. Sudesh, R. Dungani, R., and M. Jawaid. 2014. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review. *Carbohydrate polymers* 99:649–665. doi: 10.1016/j.carbpol.2013.08.069.
- American Society for Testing and Materials (ASTM) International (2016) E96. E96M-05, Standard test methods for water vapor transmission of materials. doi: 10.1520/E0096_E0096M-16.
- Balea, A., J. L. Sanchez-Salvador, M. C. Monte, N. Merayo, C. Negro, and Á. Blanco. 2019. In situ production and application of cellulose nanofibers to improve recycled paper production. *Molecules* 24:1–13. doi: 10.3390/molecules24091800.
- Bardet, R., J. Bras. 2014. Cellulose Nanofibers and Their Use in Paper Industry. In: *Handbook of Green Materials*, ed. O. J. Rojas, M. Sain, K. O. Niska, A. P.

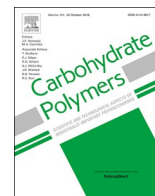
- Mathew, and A. Bismarck, vol. 5, 207–232, World Scientific Publishing Company.
- Boufi, S., I. González, M. Delgado-Aguilar, Q. Tarrès, M. À. Pèlach, P. Mutjé. 2016. Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process: A review. *Carbohydrate Polymers* 154:151–166. doi: 10.1016/j.carbpol.2016.07.117.
- Brodin, F.W., Ø. W. Gregersen, K. Syverud. 2014. Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material – A review. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 29:156–166. doi: 10.3183/npprj-2014-29-01-p156-166.
- Dias, M.C., M. C. Mendonça, R. A. P. Damásio, U. L. Zidanes, F. A. Mori, S. R. Ferreira, and G. H. D. Tonoli. 2019. Influence of hemicellulose content of Eucalyptus and Pinus fibers on the grinding process for obtaining cellulose micro/nanofibrils. *Holzforschung* 73:1035–1046. doi: 10.1515/hf-2018-0230.
- French, A. D. 2014. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose* 21:885–896. doi: 10.1007/s10570-013-0030-4.
- González, I., S. Boufi, M. A. Pèlach, M. Alcalà, F. Vilaseca, and P. Mutjé. 2012. Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps. *BioResources* 7:5167–5180. doi: 10.15376/biores.7.4.5167-5180.
- Guan, M., X. An, and H. Liu. 2019. Cellulose nanofiber (CNF) as a versatile filler for the preparation of bamboo pulp based tissue paper handsheets. *Cellulose* 26:2613–2624. doi: 10.1007/s10570-018-2212-6.
- Habibi, Y. 2014. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chemical Society Reviews* 43:1519–1542. doi: 10.1039/c3cs60204d.
- Hassan, M. L., J. Bras, E. Mauret, S. M. Fadel, E. A. Hassan, and N. A. El-Wakil. 2015. Palm rachis microfibrillated cellulose and oxidized-microfibrillated cellulose for improving paper sheets properties of unbeaten softwood and bagasse pulps. *Industrial Crops and Products* 64:9–15. doi: 10.1016/j.indcrop.2014.11.004.

- Hubbe, M. A., and P. Pruszynski. 2020. Greaseproof Paper Products: A Review Emphasizing Ecofriendly Approaches. *BioResources* 15(1):1978–2004.
- Kasmani, J.E., and A. Samariha. 2019. Effect of nano-cellulose on the improvement of the properties of paper newspaper produced from chemi-mechanical pulping. *BioResources* 14:8935–8949. doi: 10.15376/biores.14.4.8935-8949.
- Lavoine, N., I. Desloges, A. Dufresne, and J. Bras. 2012. Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers* 90:735–764. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.05.026.
- Mashkour, M., E. Afra, and H. Resalati. 2019. Direct esterification of reinforced papers by immersion method and evaluation of their properties. *Wood Science and Technology* 53:1035–1050. doi: 10.1007/s00226-019-01115-x.
- Matos, L.C., V. D. Rompa, R. A. P. Damásio, J. M. Marconcini, and G. H. D. Tonoli. 2019. Incorporação de nanomateriais e emulsão de ceras no desenvolvimento de papéis multicamadas. *Scientia Forestalis* 47:177-191. doi: 10.18671/scifor.v47n122.01.
- Merayo, N., A. Balea, E. de la Fuente, Á. Blanco, and C. Negro. 2017. Synergies between cellulose nanofibers and retention additives to improve recycled paper properties and the drainage process. *Cellulose* 24:2987–3000. doi: 10.1007/s10570-017-1302-1.
- Nakagaito, A. and H. Yano. 2004. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high strength plant fiber based composites. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 78(4):547-552. doi: 10.1007/s00339-003-2453-5.
- Nam, S., A. D. French, B. D. Condon, and M. Concha. 2016. Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I β and

- cellulose II. *Carbohydrate Polymers* 135:1–9. doi: 10.1016/j.carbpol.2015.08.035.
- Osong, S.H., S. Norgren, and P. Engstrand. 2016. Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review. *Cellulose* 23:93–123. doi: 10.1007/s10570-015-0798-5.
- Potulski, D.C., G. I. B. de Muniz, U. Klock, and A. S. de Andrade. 2014. The influence of incorporation of microfibrillated cellulose on mechanical strength properties of paper. *Scientia Forestalis* 42:345–351.
- Samyn, P., A. Barhoum, T. Öhlund, and A. Dufresne. 2018. Review: nanoparticles and nanostructured materials in papermaking. *Journal of Materials Science* 53:146–184. doi: 10.1007/s10853-017-1525-4.
- Schindelin, J., I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, et al. 2012. Fiji: An open-source platform for biological-image analysis. *Nature Methods* 9:676–682. doi: 10.1038/nmeth.2019.
- Segal, L., and C M. Conrad. 1957. *The characterization of cellulose derivatives by means of the X-ray diffractometer*. 1st ed. American Dyestuff Reporter.
- Taipale, T., M. Österberg, A. Nykänen, J. Ruokolainen, and J. Laine. 2010. Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose* 17:1005–1020. doi: 10.1007/s10570-010-9431-9.
- Tanpichai, S., S. Witayakran, Y. Srimarut, W. Woraprayote, and Y. Malila. 2019. Porosity, density and mechanical properties of the paper of steam exploded bamboo microfibers controlled by nanofibrillated cellulose. *Journal of Materials Research and Technology* 8:3612–3622. doi: 10.1016/j.jmrt.2019.05.024.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (Tappi). 2002. T403. Om-02, Bursting strength of pulp.

- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (Tappi). 2004. T41. Om-04,
Internal tearing resistance of paper (Elmendorftype method).
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (Tappi). 2006a. T205. Sp-02,
Forming handsheets for physical tests of pulp.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (Tappi). 2006b. T551. Om-06,
Thickness of paper and paperboard (Soft platen method).
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (Tappi). 2006c. T220. Sp-06,
Physical testing of pulp handsheets.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (Tappi) standard. 2006d. T494.
Om-06, Tensile properties of paper and paperboard (using constant rate of
elongation apparatus).
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (Tappi). 2007. T536. Om-07,
Resistance of paper to passage of air (high-pressure gurley method).
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (Tappi). 2008. T410. Om-08,
Grammage of paper and paperboard (Weight per unit area).
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (Tappi). 2015. T248. Sp-15,
Laboratory beating of pulp (PFI mill method).
- Tarrés, Q., M. C. Area, M. E. Vallejos, N. V. Ehman, M. Delgado-Aguilar, and P.
Mutjé. 2020. Lignocellulosic nanofibers for the reinforcement of brown line paper
in industrial water systems. *Cellulose*. doi: 10.1007/s10570-020-03133-6.
- Zambrano, F., H. Starkey, Y. Wang, C. A. de Assis, R. Venditti, L. Pal, H. Jameel, M.
A. Hubbe, O. J. Rojas, and R. Gonzalez. 2020. Using Micro- and Nanofibrillated
Cellulose as a Means to Reduce Weight of Paper Products: A Review.
BioResources 15:4553–4590. doi: 10.15376/biores.15.2.Zambrano.

APÊNDICE A – Versão original publicada dos artigos.



Artificial neural network and partial least square regressions for rapid estimation of cellulose pulp dryness based on near infrared spectroscopic data



Lívia Ribeiro Costa^a, Gustavo Henrique Denzin Tonoli^a, Flaviana Reis Milagres^b, Paulo Ricardo Gherardi Hein^{a,*}

^a Department Forest Science, Universidade Federal de Lavras, 37200-000 Lavras, Minas Gerais, Brazil

^b KLABIN S.A., Fazenda Monte Alegre, CEP: 84275-000, Telêmaco Borba, PR, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Cellulose fibers
Content of solids
NIR
ANN

ABSTRACT

The content of water in fiber suspension and affects pulp refining, bleaching and draining operations. Cellulose pulp dryness estimate through near infrared (NIR) spectroscopy coupled with multivariate regressions or artificial neural network (ANN) techniques are not well explored yet. In this study models were developed to estimate cellulose pulp dryness in pads based on the NIR spectra. Thus, the cellulose pulp pads (4 mm thick) were weighed and their NIR spectra were obtained in several stages during desorption from 13.1 to 98.3% of content of solids. Partial least square regression (PLS-R) was developed from whole NIR spectra (1300 Absorbance values) and six spectral variables (from 1300) were selected for developing the PLS-R (6) and the ANN model. Both trained neural network and regression can predict pulp dryness of unknown cellulose pulp pads from their NIR data with an error of 2.5%. PLS-R models based on whole NIR spectra showed accurate predictions (the R^2 of lab-determined and estimated values plot was 0.99) while the ANN showed the same predictive performance from only six NIR variables. Predictive models developed from full NIR spectra and those based on only 6 variables were compared. Our findings indicate that NIR spectroscopy coupled with multivariate analysis and Artificial neural networks are a promising tool for monitoring the weight variation due to dewatering of the cellulose pulps in real time.

1. Introduction

Pulp dryness needs to be monitored, as it is a key characteristic for industrial processing. Many studies have highlighted the importance of pulp consistency for industrial processes, including refining (Gharekhani et al., 2015), bleaching (He, Liu, & Tian, 2018) and chemical modifications (Willberg-Keyriläinen et al. 2019). Disposing of accurate approaches for estimating pulp consistency in real time would be useful for a pulp industry that controls pulp consistency by dewatering or injecting water.

NIR spectroscopy has been widely and successfully applied in the pulp and paper industry to monitor the moisture content or basic weight under on-line conditions (Tsuchikawa & Schwanninger, 2013). Most studies on pulp and paper have investigated the potential of NIR spectroscopy for evaluating kappa number (Alves et al., 2007; Downes et al., 2010; Fardim, Ferreira, & Durán, 2002; Monrroy et al., 2008; Ramadevi, Meder, & Varghese, 2010), pulp yield (Downes et al., 2010; Downes,

Meder, Hicks, & Ebdon, 2009; Kipuputwa, Grzeskowiak, & Louw, 2010; Schimleck, Kube, Raymond, Michell, & French, 2006), bleaching performance (Pu, Ragauskas, Lucia, Naithani, & Jameel, 2008; White et al., 2009) and mechanical and optical properties (Antti, Sjöström, & Wallbäcks, 1996; Fardim, Ferreira, & Durán, 2005; Santos, Anjos, & Pereira, 2015). While several studies have indicated that NIR spectroscopy is adequate for estimating wood moisture (Defo, Bond, & Taylor, 2007; Mora, Schimleck, Clark, & Daniels, 2011; Tham, Inagaki, & Tsuchikawa, 2019; Thygesen & Lundqvist, 2000), no study was found about pulp moisture or dryness based on its NIR spectra.

Most studies have analyzed many properties of pulp and paper based on their NIR signatures by classical multivariate data statistics such as Principal Component Analysis (PCA) and Partial Least Square (PLS) Regressions, as can be seen in the main reviews of NIR applications in forest sector (Hein, Pakkanen, & Dos Santos, 2017; Tsuchikawa & Kobori, 2015; Tsuchikawa & Schwanninger, 2013; Tsuchikawa, 2007). However, alternative methods can be successfully applied to NIR data for

* Corresponding author.

E-mail addresses: liribeirocosta@yahoo.com.br (L.R. Costa), gustavotonoli@ufla.br (G.H.D. Tonoli), familagres@klabin.com.br (F.R. Milagres), paulo.hein@ufla.br (P.R.G. Hein).

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115186>

Received 13 May 2019; Received in revised form 2 August 2019; Accepted 8 August 2019

Available online 09 August 2019

0144-8617/ © 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

evaluating biomaterials, such as cellulose pulp. According to [Gianola, Okut, Weigel, and Rosa \(2011\)](#) the use of machine learning techniques could improve the quality of the predictions due to their ability to model complex relationships among variables, such as nonlinearities and interactions. Artificial neural networks (ANN) are powerful tools in data mining and machine learning for function approximation and pattern recognition ([Nasir, Nourian, Avramidis, & Cool, 2019](#)). According to [Balabin and Lomakina \(2011\)](#) an ANN can approximate any linear or non-linear dependence between the input and output data with an appropriate choice of its architecture (structure) and free parameters (weights). On the other hand, the main disadvantage of the ANN approach is its computational complexity and stochastic nature (results of ANN training depend on initial parameters).

In regard to the evaluations of wood and wood-based products by their NIR signature, few studies have investigated the material properties by artificial neural networks and NIR spectroscopy. [Yang, He, and Song \(2008\)](#) used support vector machine for on-line measurement of pulp kappa number based on NIR spectroscopic data. [Ding, Xiang, Huang, and Zhang \(2009\)](#) have evaluated holocellulose and lignin content and microfibril angle of Chinese fir wood using a back-propagation artificial neural network combined with NIR spectroscopy. They reported that the method was fast and nondestructive satisfying the requirements of quantitative analysis. [Li and Li \(2012\)](#) have established ANN based on PCA of NIR spectra for predicting water content in wood specimens of 37-year-old Larch trees. Their approach provides promising estimates of timber moisture. To our knowledge, no study has been reported associating NIR spectra and PLS-R nor ANN for estimating pulp dryness.

Therefore, the objectives of this study were to develop Partial Least Square Regressions (PLS-R) and artificial neural networks (ANN) for estimating dryness on cellulose pulp pads based on their NIR spectra and (2) to compare ANN and PLS-based predictions. Our hypothesis is that ANN is able to present the same predictive performance as the PLS-R approach, but based in much less input variables. First, a PLS-R model based on entire NIR spectra (1300 absorbance values) was developed and then six variables (from 1300) were selected and used for developing a PLS-R and ANN.

2. Material and methods

[Fig. 1](#) illustrates the methodology of this experiment.

2.1. Cellulose pulp and preparation of pad specimens

Cellulose pulp pads presenting 70 mm in diameter and 10 mm in thickness were produced with *Pinus* sp Kraft commercial pulp. The pulps are composed mainly of cellulose (83.3 ± 1.0), hemicelluloses (15.5 ± 0.1) and residual soluble lignin (0.2 ± 0.1). Hemicelluloses are composed of glycoses (85.0 ± 0.1), xylose (8.3 ± 0.1), mannose (5.1 ± 0.3) and arabinose (0.4 ± 0.1).

Twenty-four pulp pads were prepared with the unbleached pulp of *Pinus* sp.. Thus, 100 g of fiber (tracheids) were added to 2000 mL of distilled water and subjected to mechanical dispersion on the high torque digital mechanical agitator (Nova Técnica, model: 134, Brazil) with naval propeller type during 30 min at 500 rpm. Aliquots of 50 mL were transferred to the Büchner funnel (volume of 100 mL and diameter of 70 mm) for vacuum dewatering (around 80 kPa gauge) to evacuate water until form pulp pads using vacuum pump with oil piston (Solab, model: SL-60, Brazil).

A membrane (porosity = $0.2 \mu\text{m}$) was placed on the flat base of the Büchner funnel to retain the cellulose fibers, as described in [Santos et al. \(2015\)](#).

2.2. Monitoring of water desorption

The water desorption was monitored in the cellulose pads by gravimetric method. The wet and freshly produced pads were

submitted to oven drying (mod. 420-TD, Ethik Technology, Brazil) with air circulation at $60 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ until reach constant mass. NIR spectra and mass of the pulp pads were recorded in 16 steps during drying from the initial to the dried condition. The dryness of the samples was calculated by the dry mass ratio and the current mass at each stage. A total of 384 (24 pads x 16 steps) pairs of information (dryness values and NIR spectra) were used to develop predictive models.

2.3. Acquisition of NIR spectra

Spectra were recorded in diffuse reflectance mode using a Fourier transform NIR spectrometer (MPA, BrukerOptik GmbH, Ettlingen, Germany) together with the OPUS program version 7.0. Spectra were recorded in the range of 12500 to 3600 cm^{-1} with a resolution of 3.87 cm^{-1} using the integrating sphere mode. However, only wavelengths from 9000 to 4000 cm^{-1} were used for calibrations/validations of the predictive models. A sintered gold standard was used as reference before NIR recordings using integrating sphere. NIR spectra were recorded from a circular area of 10 mm in diameter.

The spectra were recorded on the transverse surfaces of pulp pads. Sixteen (16) scans were performed on each pulp pad and then means were calculated and compared to the standard in order to obtain the absorption spectrum of the pulp pad in each drying step, as described in [Costa, Trugilho, and Hein \(2018\)](#). The spectra were recorded in an acclimatized room at a temperature around $20 \text{ }^\circ\text{C}$ and relative humidity (RH) around 65%.

2.4. Partial least squares regression

Partial least squares regression (PLS-R) were adjusted based on NIR spectra (matrix X, independent variables) and pulp dryness values as dependent variable (Matrix Y) using the software Chemface v. 1.61 ([Nunes, Freitas, Pinheiro, & Bastos, 2012](#)). Two approaches were used for developing PLS-R models:

1) PLS-R model (1300) was developed based on the entire NIR range (from 9000 – $4,000 \text{ cm}^{-1}$) using as independent variables the 1300 absorbance values;

2) PLS-R models (6) was developed using as independent variables the absorbance values at six absorbance values at wavenumbers: 8331, 7073, 6900, 6020, 5639 and 5149 cm^{-1} .

The number of latent variables of the PLS-R model (1300) was six, which is consistent with the number of variables of PLS-R (6) model and ANN model (based on the same NIR absorbance values).

These six wavenumbers were chosen because of their sensitivity to moisture variations in many biomaterials ([Workman & Weyer, 2007](#)). According to [Workman and Weyer \(2007\)](#) the strong at 5150 cm^{-1} (F5149) peak is a combination of the asymmetric stretch and bending of the water molecule. In liquid water, there are also weak, broad combination bands near 5620 cm^{-1} (E5639) and 8310 cm^{-1} . The water peaks with maximum values near 8330 cm^{-1} (A8331) and 6900 cm^{-1} (C6900) at room temperature shift towards higher wavenumber (lower wavelength) with increasing temperature ([Workman & Weyer, 2007](#)).

2.5. Artificial neural network

ANN is an information processing system that tries to replicate the behavior of a human brain by emulating the operations and connectivity of biological neurons ([Fausett & Laurene, 1994](#)). An ANN model comprises an input layer, an output layer and one or more hidden (or intermediate) layers that allow the network to uncover complex and nonlinear relationships between inputs and outputs ([Haykin, 1999](#)). According to [Bardak, Tiryaki, Bardak, and Aydin \(2016\)](#) the input layer receives the incoming data for the ANN and delivers the data to the hidden layer, which transmits the information coming from the input layer to the output layer. Finally, the output layer processes the information coming from the hidden layer and thus

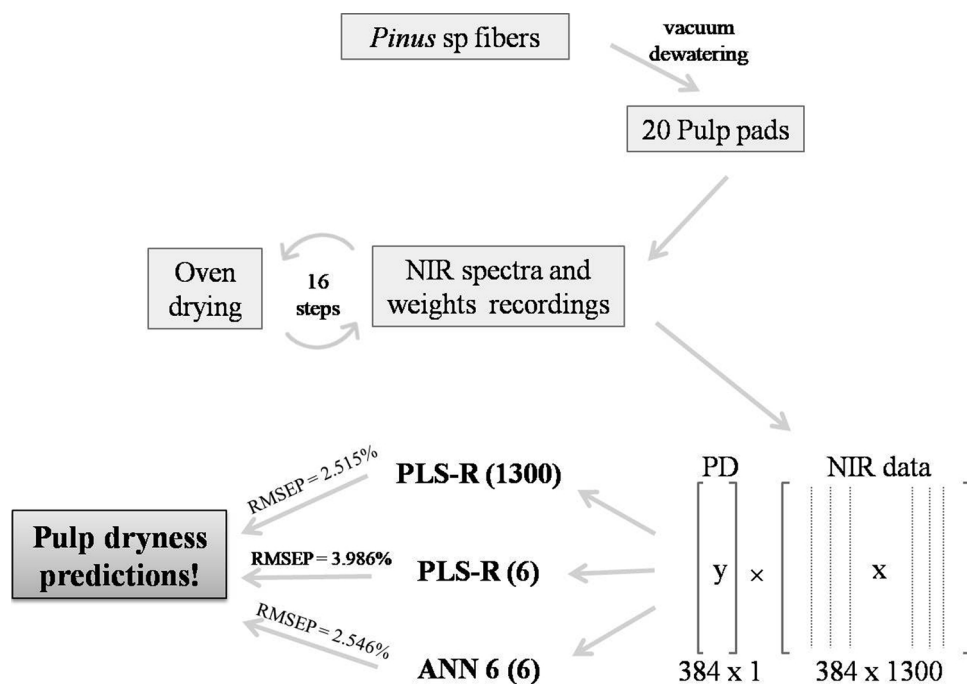


Fig. 1. Strategy of pulp pads production, weight and NIR data recordings for matrix building and PLS-R and ANN modeling for estimating pulp dryness (PD) values from NIR information.

produces the output data (pulp dryness values in this study).

ANN of feedforward multilayer perceptron (MLP) type was developed using the same six input variables (as mentioned above). The ANN developed in the present study was performed using SPSS statistical software (v. 20). According to Tiryaki and Hamzaçebi (2014) the number of neurons in each layer is important in terms of the performance of the network. Here, the optimal network architectures were established by trying different combinations of number of hidden layers (1 or 2) and neurons (1–5). After many attempts, the number of hidden layers was 2 with 4 and 3 neurons each. The number of output layer neurons was one and the output data of the model represent the predicted values (pulp dryness). The maximum number of epochs was 100. The diagram of the designed ANN is shown in Fig. 2.

Legend: A8331 - model input (covariate 1) referring to wavenumber 8831 cm^{-1} ; B7073 - model input (covariate 2) referring to wavenumber 7073 cm^{-1} ; C6900 - model input (covariate 3) referring to wavenumber 6900 cm^{-1} ; D6020 - model input (covariate 4) referring to wavenumber 6020 cm^{-1} ; E5639 - model input (covariate 5) referring to wavenumber 5639 cm^{-1} ; F5149 - model input (covariate 5) referring to wavenumber 5149 cm^{-1} ; H (1:1) - 1st neuron of the 1st hidden layer; H (1:2) - 2nd neuron of the 1st hidden layer; H (1:3) - 3rd neuron of the 1st hidden layer; H (1:4) - 4th neuron of the 1st hidden layer; H (2:1) - 1st neuron of the 2nd hidden layer; H (2:2) - 2nd neuron of the 2nd hidden layer; H (2:3) - 3rd neuron of the 2nd hidden layer.

Every neuron in hidden layer and output layer represents an activation function. In this study, a hyperbolic tangent sigmoid function was used as the activation function in the hidden layers while the output layer activation function was identity type. Cui, Wang, Zhao, Qiao, and Teng (2019)) presented the formulas for calculating the output of each neuron in hidden layer and the output of the model. General information on the artificial neural network for estimating pulp dryness based on NIR reflectance wavenumbers are listed in Table 1.

2.6. Covariate sets for ANN

The model inputs (covariables) were NIR absorbance values at selected wavenumbers recorded from pulp pads at different drying stages (or consistencies) and the output of the model was pulp dryness values

determined by gravimetric measurements. For ANN, six explanatory variables (A8331, B7073, C6900, D6020, E5639 and F5149, hereafter called covariates) were considered for training the ANN to predict pulp dryness (Table 1). The numbers of each covariate indicate the selected wavenumber from NIR signatures. As the activation function does not generally map into the real numbers, the data set was standardized to a mean of 0 and a variance of 1.

2.7. Defining calibration and validation sets

PLS-R and ANN models were validated by full cross validation (leave one out) and test set validation. To guarantee homogeneity between calibration/cross-validation and validation sets, the selection of the samples of each subset was made manually. The sample set (384 observations) was ranked in ascending order in terms of pulp dryness (varying from 13.1% to 98.3%) and the data set was split into two uniformly distributed subsets. This procedure allowed higher control of the variability within each subset: the calibration set was composed of 256 NIR spectra taken from pulp pads at different drying steps while test set had 128 pairs of NIR spectra and pulp dryness information.

In this study, only calibrations and validations based on untreated NIR spectra were presented and discussed. Models were also developed based on NIR spectra treated by first derivative (1D) and second derivative (2D), normalization, multiplicative scatter correction (MSC), normal standard variate (SNV) and combinations of these treatments. However, none of these treatments reduced the prediction errors.

2.8. Comparing models performance

The selection of PLS-R and ANN models was based on the following statistics: coefficient of determination of cross validation (R^2_{cv}) and test set validation (R^2_p); root mean standard of cross-validation error (RMSECV) and test set error (RMSEP), and ratio performance to deviation (RPD).

The precision of the PLS-R and ANN models was evaluated by the coefficient of determination (R^2) between the predicted and observed values and the accuracy of models was calculated based on the root of mean square error in cross-validations (RMSECV) or test set validation

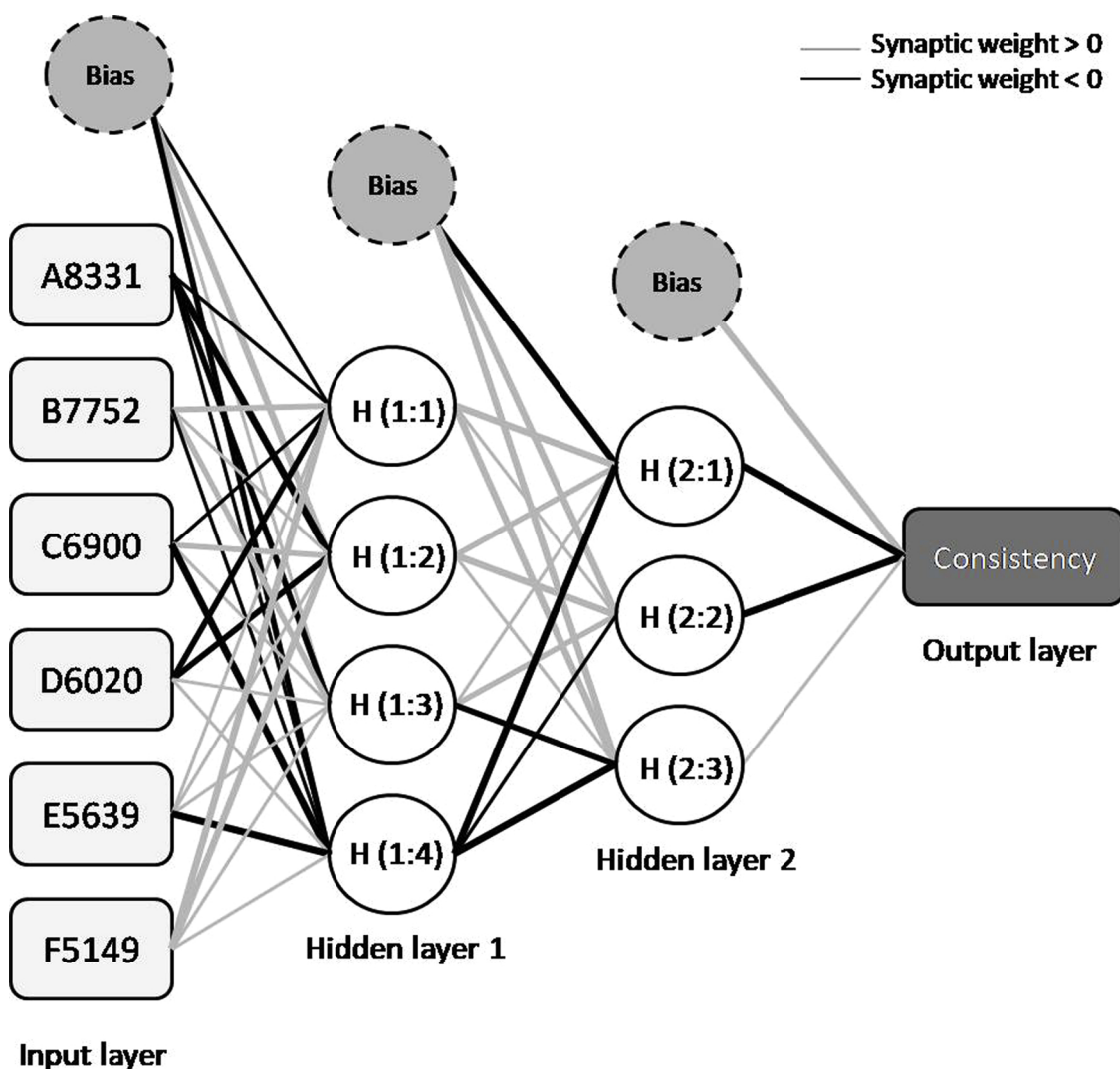


Fig. 2. Network Diagram for estimating pulp dryness values from NIR spectra.

Table 1
Artificial neural network classifying pulp dryness based on NIR reflectance wavenumbers.

Layer	Variable	Information
Input	Covariate 1 (wavenumber 8831 cm^{-1})	A8331
	Covariate 2 (wavenumber 7073 cm^{-1})	B7073
	Covariate 3 (wavenumber 6900 cm^{-1})	C6900
	Covariate 4 (wavenumber 6020 cm^{-1})	D6020
	Covariate 5 (wavenumber 5639 cm^{-1})	E5639
	Covariate 6 (wavenumber 5149 cm^{-1})	F5149
Hidden	Number of Units	6
	Rescaling Method for Covariates	Standardized
	Number of Hidden Layers	2
	Number of Units in Hidden Layer 1 st	4
Output	Number of Units in Hidden Layer 2 nd	3
	Activation Function	Hyperbolic tangent
Output	Dependent Variables	Pulp dryness values
	Number of Units	1
	Rescaling Method for Scale Dependents	Standardized
	Activation Function	Identity
	Error Function	Sum of Squares

(RMSEP), according to the formula given in Ferreira et al. (2018). The RMSE equation consists of the square root of mean square error prediction (RMSEP), where RMSEP is the sum of the squared difference between observed values and model-predicted values divided by the

number of data points (Dórea, Rosa, Weld, & Armentano, 2018). The ratio of performance to deviation (RPD) is a way to identify the accuracy of the calibration and is the ratio between the standard deviation of the reference values and RMSE (Costa, Rocha et al., 2018).

3. Results and discussion

3.1. NIR spectra

Fig. 3 presents the averaged raw NIR spectra measured on cellulose pads with averaged dryness values. The content of solids ranged from 13.1% to 98.3% and were grouped as follows according to mean consistency values: 10%, 30%, 50%, 70% and 90%. Several mathematical treatments (normalization, first derivative, second derivative, multiplicative scatter correction, standard normal variate) were applied to the spectra (not shown), but only slightly improved the quality of the cellulose pads spectra investigated in this study.

According to Schwanninger, Rodrigues, and Fackler (2011), water is represented by several bands and plays an important role in the NIR spectrum of cellulosic materials, such as wood and pulp pads. C–H, C–C, C–O and O–H bonds in the cellulose structure were responsible for the absorption bands in the NIR spectra, due to the overtones and combinations of stretching and bending modes of these bonds. However, water bands are also observed in NIR spectra of cellulose pulp pads (Fig. 3).

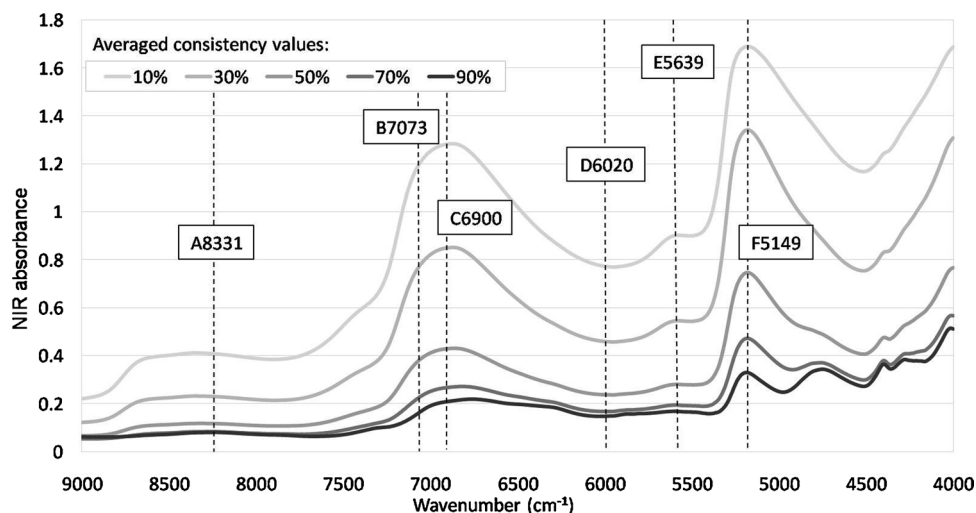


Fig. 3. Typical NIR spectra of cellulose pulp pads with different content of solids values (10%, 30%, 50%, 70% and 90%) and the six selected bands (8331 cm^{-1} , 7073 cm^{-1} , 6900 cm^{-1} , 6020 cm^{-1} , 5639 cm^{-1} and 5149 cm^{-1}) of the spectra used for the analysis (PLS-R and ANN).

Bands between 7000 and 6800 cm^{-1} (1420 to 1470 nm) can be attributed to variations in the amount of water, cellulose, hemicelluloses and even lignin (Schwanninger et al., 2011). The bands between 5600 cm^{-1} and 5400 cm^{-1} (1760 to 1820 nm) are assigned to O–H water bonds and to O–H/C–H bonds, typical of water and cellulosic materials, respectively. The band at 5150 cm^{-1} (1940 nm) is related to O–H stretching and HOH bending combination. The band between 4800 and 4600 cm^{-1} (2100 nm) is stronger in the samples with lower moisture and is related to O–H deformation bonds in alcohols or water. The band at 4405 cm^{-1} (2270 nm) is attributed to the combination of O–H and C–O bond stretching typical of cellulose (Workman & Weyer, 2007).

Previous studies have shown that the NIR radiation absorbance intensity in cellulosic materials varies as a function of their moisture content. Fardim et al. (2002) applied NIR spectroscopy in unbleached Kraft pulps of *Eucalyptus* fibers and reported characteristic bands of OH of water (1930 nm or 5181 cm^{-1}), OH of alcohol (2100 nm or 4761 cm^{-1}) and OH of phenol (1490 nm or 6711 cm^{-1}) and other overlapping peaks at different intensities, but the complex nature of the pulp chemical composition addresses difficult spectral interpretation if a conventional approach is used. dos Santos, Silva, Fragoso, Pasquini, and Pimentel (2010) have evaluated cellulose papers by NIR and assigned the bands in the 1200 – 1700 nm (8333 – 5882 cm^{-1}) region to the first and second overtones of the C–H stretch vibrations, the bands between 1400 and 1600 nm (7142 and 6250 cm^{-1}) to the first harmonics of the O–H stretching modes of cellulose and intramolecular hydrogen bonds, as well as of the adsorbed water. According to them, bands around 1900 nm (5263 cm^{-1}) are due to combinations of O–H deformation and stretching of adsorbed water vibrations.

3.2. PLS-R x ANN for estimating pulp dryness from NIR spectra

In this study, PLS-R and ANN models were separately developed based on NIR spectroscopic data for estimating pulp content of solids values ranging from 13.1% to 98.3%. Table 2 lists the statistics associated with the cross-validation and test set validation models employed to estimate the pulp dryness from the NIR spectra of cellulose pads from PLS-R and ANN models.

All NIR-based models for pulp dryness yielded determination coefficients for cross-validation (R^2_{cv}) and test set validation (R^2_p) higher than 0.97 and a root mean square error varying from 2 to 4%. Pre-processing was applied to the NIR spectroscopic data before carrying out the models in an attempt to improve the statistics associated to the pulp dryness models; however, there was no effect of mathematical treatments on the models performance (not shown).

Table 2

Statistics of the cross- and test set validations of the partial least square regressions (PLS-R) models for estimating pulp dryness based on NIR spectra.

Model	Analysis method	Number of independent variables	Cross-validation		Test set validation	
			R^2_{cv}	RMSECV	R^2_p	RMSEP
1	PLS-R	1300	0.993	2.204	0.990	2.515
2	PLS-R	6	0.989	2.836	0.976	3.986
3	ANN	6	0.994	2.142	0.990	2.546

PLS - partial least square regressions; ANN - artificial neural network; R^2_{cv} - coefficient of determination for cross validation; RMSECV - mean square error for cross validation; R^2_p - coefficient of determination for test set validation; RMSEP - mean square error for test set validation.

3.3. Performance of partial least square regressions (PLS-R)

The test set validation statistics (Fig. 4B, D and F) were similar to those of the full cross-validation (Figs. 4A, C and E) PLS regressions. Fig. 4 displays a strong association between the pulp dryness values determined in laboratory and those predicted by the PLS-R models based on NIR spectroscopic data.

Models 1 and 3 (Table 2) can satisfactorily predict pulp dryness in pulp pads. The PLS-R based on the entire NIR signature (PLS 1300) provided better estimates with an RMSEP of 2.52% (Fig. 4B) while the error of the PLS-R based on six variables (model 2) was 4% (Fig. 4D). It is important to notice that the number of latent variables of the PLS-R 1300 model was 6 (six) for allowing fair comparisons. Both models indicated the potential of this approach for estimating the pulp dryness in unknown samples.

Tham et al. (2019) developed novel predictive models by combining capacitance data and the NIR absorbance data at two informative wavelengths for the prediction of water content in woods. The authors chose the calibration method and wavelength selection with the aims of improving accuracy and removing uninformative wavelengths. This new calibration improved the accuracy from green wood until fiber saturation point (30%).

To the best of our knowledge, there is no PLS-R model for estimating pulp dryness from NIR spectra reported in the literature. Thus, this study was conducted with the aim of becoming a reference for the development of NIR industrial applications in the characterization of cellulose pulp materials.

3.4. Artificial neural network (ANN) performance

In this study, an ANN was developed for estimating pulp dryness in

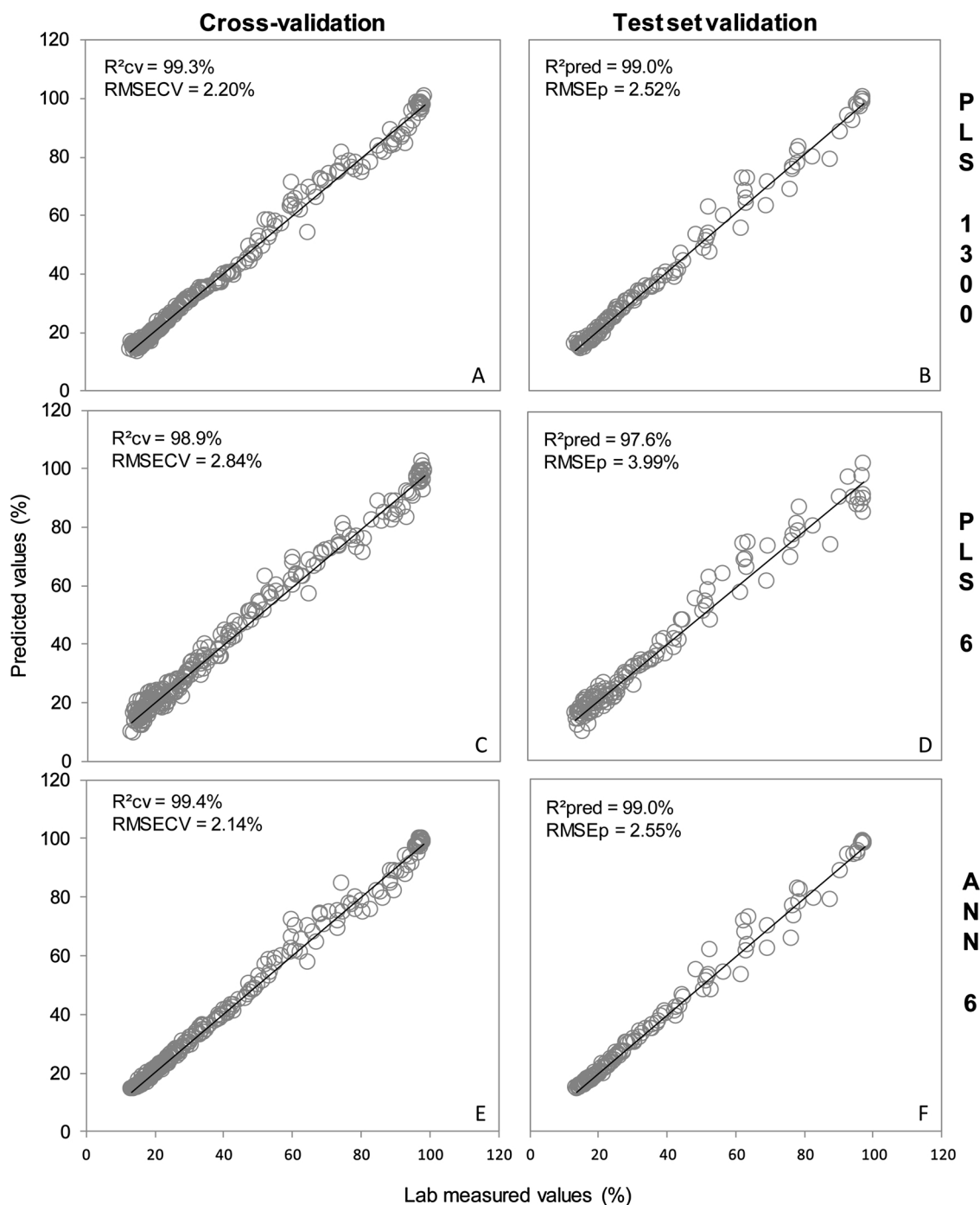


Fig. 4. Pulp dryness values determined in laboratory by gravimetry and estimated based on NIR for the three models generated (PLS1300, PLS6 and ANN6) by cross-validation and test set validation.

cellulose pulp pads based on six covariates selected from NIR spectra (Table 1). The ANN diagram for estimating pulp dryness values from covariates taken from NIR spectra are presented in Fig. 2. High synaptic weights are indicated by thick lines, while low synaptic weights are represented by thin lines. The synaptic weights above zero are shown in gray while synaptic weights below zero are shown in black (Fig. 2).

Fig. 4E and F depict the plot of pulp dryness values determined in laboratory by gravimetry and those estimated by the developed ANN model (Table 3 and Fig. 2). This ANN model is able to predict pulp dryness values with high precision: the coefficient of determination is higher than 99% and the root mean standard error was of 2.55% in pulp pad samples of the test set validation. The statistics associated to ANN (model 3) are similar to those of the PLS-R (model 1), which was based

on 1300 variables. However, when comparing the statistics of the ANN and PLS-R developed from the same data (models 2 and 3, Table 2 and Figs. 4C and E or D and F), the ANN approach yielded much better predictions: the error of PLS-R (model 2) estimates was 56% higher than that from ANN model. This means that ANN, based only on six NIR variables, present the same performance as the PLS-R models developed from the entire range.

The ANN for estimating pulp dryness was obtained by using 6 input neurons and 2 hidden layers (with 4 and 3 neurons, respectively) as shown in Fig. 2. According to Chai, Chen, Cai, and Zhao (2018) when compared to a single hidden layer, a multiple hidden layer has a stronger generalization ability and higher prediction accuracy, but the training time is longer. The selection of hidden layers should be

Table 3
Training parameters of artificial neural network (ANN) used for estimating pulp dryness based on NIR spectroscopic data.

Predictor		Predicted							
		Hidden Layer 1				Hidden Layer 2			Output Layer
		H(1:1)	H(1:2)	H(1:3)	H(1:4)	H(2:1)	H(2:2)	H(2:3)	Dryness
Input Layer	Bias	-0.091	1.22	0.018	-0.240				
	A8331	-0.042	-0.769	-0.224	-0.043				
	B7752	0.389	0.150	0.338	-0.103				
	C6900	-0.100	0.434	0.132	-0.476				
	D6020	-0.301	-0.323	0.284	0.099				
	E5639	0.245	0.237	0.009	-0.351				
Hidden Layer 1	F5149	0.44	1.042	0.046	0.091				
	Bias					-0.417	0.461	0.510	
	H(1:1)					0.568	0.204	0.472	
	H(1:2)					0.396	1.601	0.257	
	H(1:3)					0.300	0.384	-0.329	
Hidden Layer 2	H(1:4)					-0.456	-0.019	-0.446	
	Bias								0.919
	H(2:1)								-0.697
	H(2:2)								-1.496
	H(2:3)								0.198

considered comprehensively based on the network accuracy and training time. The ANN model parameters of for estimating pulp dryness based on NIR spectroscopic data are presented in Table 3.

ANN has been employed as a modeling tool for solving various problems in many applications, including those in the forestry sector (Blanco, Sotto, & Castellanos, 2012; Miguel et al., 2018; Chai et al., 2018; Nasir et al., 2019; Cui et al., 2019). Studies involving ANN and wood specimens have shown promising results. For instance, Miguel et al. (2018) applied ANN for estimating mechanical properties of *Eucalyptus* wood. They reported correlation between observed and estimated hardness, modulus of elasticity and modulus of rupture values of 0.95, 0.96 and 0.97 (R^2) with the root-mean-square error in percentage (RMSE%) of 7.52%; 3.43% and 2.56%, respectively. Nasir et al. (2019) developed models based on ANN and support vector machine for classifying *Tsuga heterophylla* wood specimens thermally modified based on different wood physical and mechanical features. According to their results, taking in to account the high number of parameters in a multilayer perceptron neural network it seems difficult to optimize small training-data set. Chai et al. (2018) developed a back propagation neural network algorithm for predicting the change in moisture content of *Pinus sylvestris* wood specimens during the drying process. They reported that the error between the predicted and the experimental values was about 2% and that the model could well simulate the change trend of wood moisture content during the drying process. Cui et al. (2019) applied laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with ANN for classifying four species of wood samples. They compared the correct classification rate obtained by ANN and partial least-squares discriminant analysis (PLS-DA) and found that CCRs of ANN was 100% while the PLS-DA correctly classified 82.5% of the wood samples.

In regard to studies involving ANN and NIR data on wood specimens few ones have been done. Li and Li (2012) associated neural network and principal component analysis of NIR spectra for modeling water content of larch wood. They reported prediction correlation coefficient (R) of 0.95 while the mean square error of prediction (MSEP) was 38%. The water content of their data set varied from 9% to 85%.

Several studies reporting the use of NIR (Hein et al., 2017; Tsuchikawa & Kobori, 2015; Tsuchikawa & Schwanninger, 2013; Tsuchikawa, 2007), ANN (Blanco et al., 2012; Miguel et al., 2018; Chai et al., 2018; Nasir et al., 2019; Cui et al., 2019) and the association of the NIR spectra and ANN (Ding et al., 2009; Li & Li, 2012; Yang et al., 2008) to evaluate lignocellulosic material were found in literature. However, to our knowledge, there is no study reporting association between ANN and NIR spectra for estimating cellulose pulp properties.

3.5. Application of NIR-based models in pulp industry

All of the wood polymers, including pulp, are hygroscopic and thus readily absorb moisture from the surrounding air in relation to its relative humidity. The extent of moisture sorbed is directly associated with the number of free hydrophilic sites, i.e. the hydroxyl and the carboxylic COOH-acid groups (Salmén, 2009). Variation in cellulose and paper moisture can be a problem at various industry stages. The models for predicting pulp dryness developed in the present study could be applied to: refining/beating stages, quantification of reagent mass required for delignification and bleaching, xylan extraction, soluble pulp production, blending with other polymers and drying stages of the pulp and paper preparation and commercialization.

However, our models present technical limitations for industrial application: the range of dryness used in this study is much wider (10 to 90%) than the variation that normally occurs in commercial pulps, in which consistency varies from 5% to 15%. Moreover, the roughness of the pulp pads evaluated in this study is different from the roughness of industrial pulp sheets. Our pulp pads were experimentally produced in laboratory, providing specimens with uneven surface, while the commercial pulps are produced under constant pressure on a forming screen which leaves tread marks on the product surface. Nonetheless, the present predictive models can be successfully used in laboratory scale, taking into account the need to know the level of the cellulose material dryness quickly and reliably

According to Tsuchikawa and Schwanninger (2013) a goal for the pulp and paper industry is to develop a fast and reliable characterization method for raw materials such as wood and pulp. Several studies have shown that NIR spectroscopy has been widely and successfully applied to estimate many pulp traits. In this context, the findings of this study show that only 6 (six) NIR variables are enough to generate reliable ANN or PLS-R models for predicting pulp dryness in pulp industries. In the future, simpler and cheaper equipment could be used to record only certain wavelengths in the NIR, making spectral acquisition even faster.

3.6. Further studies on low consistency pulps

This study showed promising results for estimating dryness from NIR data using both PLS-R and ANN models. However, the pulps analyzed in this study had medium to high dryness values (13.1% to 98.3% content of solids) and further studies should be conducted with pulps at lower consistencies. Considering that below 10% dryness there is a lot of water in the mixture, it will be necessary to collect spectra in

transmission mode, and not in diffuse reflection, as was the case in this experiment. The challenge of new studies is that the fibrous fraction of low consistency pulp tends to deposit in the container and the NIR radiation cannot capture the spectra of the material, since the fibers move during the analysis in the spectrometer cuvette.

The applications of this approach in different types of pulp such as hardwood fiber, pulp reinforced with nanofibers and bleached/unbleached pulp from different raw materials would be useful for inline monitoring in pulp and paper mills.

4. Conclusions

Artificial neural network models satisfactorily predict dryness values in cellulose pulp pad specimens from only six NIR variables and partial least square regressions (PLS-R) models also showed good predictions. The PLS-R model based on 1300 spectroscopic variables estimates pulp dryness values better than PLS-R model based on 6 (six) NIR variables. PLS-R model (1300) presented R^2 of 0.99 and RMSEP of 2.52% and PLS-R model (6) presented R^2 of 0.98 and RMSEP of 3.99% while the ANN model was based on the same 6 (six) NIR variables and yielded predictions with high R^2 (0.99) and lower RMSEP (2.54%). NIR spectroscopy coupled to multivariate analysis and artificial neural networks are promising tools for monitoring the pulp dryness variation in real time.

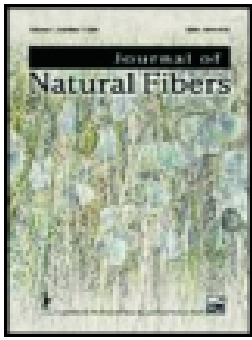
Acknowledgements

The authors thank the Wood Science and Technology Graduation Program (DCF/UFLA, Brazil) for all the support for this study. Thanks to Ms Bruna Moreira Andrade for technical support. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001, by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq: grants n. 405085/2016-8; 312108/2015-0) and by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG). P.R.G. Hein and G.H.D Tonoli were supported by CNPq grants (process no. 303675/2017-9 and 314203/2018-4 respectively).

References

- Alves, A., Santos, A., da Silva Perez, D., Rodrigues, J., Pereira, H., Simões, R., & Schwanninger, M. (2007). NIR PLSR model selection for Kappa number prediction of maritime pine Kraft pulps. *Wood Science and Technology*, 41(6), 491–499. <https://doi.org/10.1007/s00226-007-0130-0>.
- Antti, H., Sjöström, M., & Wallbäck, L. (1996). Multivariate calibration models using NIR spectroscopy on pulp and paper industrial applications. *Journal of Chemometrics*, 10(5–6), 591–603. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-128X\(199609\)10:5/6<591::AID-CEM474>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-128X(199609)10:5/6<591::AID-CEM474>3.0.CO;2-L).
- Balabin, R. M., & Lomakina, E. I. (2011). Support vector machine regression (LS-SVM)—an alternative to artificial neural networks (ANNs) for the analysis of quantum chemistry data? *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 13(24), 11710. <https://doi.org/10.1039/c1cp00051a>.
- Bardak, S., Tiryaki, S., Bardak, T., & Aydin, A. (2016). Predictive performance of artificial neural network and multiple linear regression models in predicting adhesive bonding strength of wood. *Strength of Materials*, 48(6), 811–824. <https://doi.org/10.1007/s11223-017-9828-x>.
- Blanco, A. M., Sotto, A., & Castellanos, A. (2012). Prediction of the amount of wood using neural networks. *Journal of Mathematical Modelling and Algorithms*, 11(3), 295–307. <https://doi.org/10.1007/s10852-012-9186-4>.
- Chai, H., Chen, X., Cai, Y., & Zhao, J. (2018). Artificial neural network modeling for predicting wood moisture content in high frequency vacuum drying process. *Forests*, 10(1), 16. <https://doi.org/10.3390/f10010016>.
- Costa, E. V. S., Rocha, M. F. V., Hein, P. R. G., Amaral, E. A., Santos, L., dos, M., & Trugilho, P. F. (2018). Influence of spectral acquisition technique and wood anisotropy on the statistics of predictive near infrared-based models for wood density. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 26(2), 106–116. <https://doi.org/10.1177/0967033518757070>.
- Costa, L. R., Trugilho, P. F., & Hein, P. R. G. (2018). Evaluation and classification of eucalypt charcoal quality by near infrared spectroscopy. *Biomass & Bioenergy*, 112, 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.02.017>.
- Cui, X., Wang, Q., Zhao, Y., Qiao, X., & Teng, G. (2019). Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for classification of wood species integrated with artificial neural network (ANN). *Applied Physics B*, 125(4), 56. <https://doi.org/10.1007/s00340-019-7166-3>.
- Defo, M., Bond, B., & Taylor, A. (2007). Determination of moisture content and density of fresh-sawn red oak lumber by near infrared spectroscopy. *Forest Products Journal*, 57(5), 68–72. Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/279584239_Determination_of_moisture_content_and_density_of_fresh-sawn_red_oak_lumber_by_near_infrared_spectroscopy.
- Ding, L., Xiang, Y.-H., Huang, A.-M., & Zhang, Z.-Y. (2009). Quantitative prediction of holocellulose, lignin, and microfibril angle of Chinese fir by BP-ANN and NIR spectrometry. *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi = Guang Pu*, 29(7), 1784–1787. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19798940>.
- Dórea, J. R. R., Rosa, G. J. M., Weld, K. A., & Armentano, L. E. (2018). Mining data from milk infrared spectroscopy to improve feed intake predictions in lactating dairy cows. *Journal of Dairy Science*, 101(7), 5878–5889. <https://doi.org/10.3168/JDS.2017-13997>.
- dos Santos, E. O., Silva, A. M. S., Fragoso, W. D., Pasquini, C., & Pimentel, M. F. (2010). Determination of degree of polymerization of insulating paper using near infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Vibrational Spectroscopy*, 52(2), 154–157. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2009.12.004>.
- Downes, G. M., Meder, R., Ebdon, N., Bond, H., Evans, R., Joyce, K., & Southerton, S. (2010). Radial variation in cellulose content and kraft pulp yield in *Eucalyptus nitens* using near-infrared spectral analysis of air-dry wood surfaces. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 18(2), 147–154. <https://doi.org/10.1255/jnirs.875>.
- Downes, G., Meder, R., Hicks, C., & Ebdon, N. (2009). Developing and evaluating a multisite and multispecies NIR calibration for the prediction of Kraft pulp yield in eucalypts. *Southern Forests A Journal of Forest Science*, 71(2), 155–164. <https://doi.org/10.2989/SF.2009.71.2.11.826>.
- Fardim, P., Ferreira, M. M. C., & Durán, N. (2002). Multivariate calibration for quantitative analysis of eucalypt kraft pulp by nir spectrometry. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 22(1), 67–81. <https://doi.org/10.1081/WCT-120004435>.
- Fardim, P., Ferreira, M. M. C., & Durán, N. (2005). Determination of mechanical and optical properties of Eucalyptus kraft pulp by NIR spectrometry and multivariate calibration. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 25(4), 267–279. <https://doi.org/10.1080/02773810500366748>.
- Fausett, L. V., & Laurene (1994). *Fundamentals of neural networks: Architectures, algorithms, and applications*. Retrieved from Prentice-Hall <https://dl.acm.org/citation.cfm?id=197023>.
- Ferreira, G. W. D., Roque, J. V., Soares, E. M. B., Silva, I. R., Silva, E. F., Vasconcelos, A., & Teófilo, R. F. (2018). Temporal decomposition sampling and chemical characterization of eucalyptus harvest residues using NIR spectroscopy and chemometric methods. *Talanta*, 188, 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.05.073>.
- Gharehkhani, S., Sadeghinezhad, E., Kazi, S. N., Yarmand, H., Badarudin, A., Safaei, M. R., & Zubir, M. N. M. (2015). Basic effects of pulp refining on fiber properties—A review. *Carbohydrate Polymers*, 115, 785–803. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.047>.
- Gianola, D., Okut, H., Weigel, K. A., & Rosa, G. J. (2011). Predicting complex quantitative traits with Bayesian neural networks: A case study with Jersey cows and wheat. *BMC Genetics*, 12, 87. <https://doi.org/10.1186/1471-2156-12-87>.
- Haykin, S. S. (1999). *Neural networks: A comprehensive foundation*. Prentice Hall.
- He, T., Liu, M., & Tian, X. (2018). Kinetics of ozone bleaching of Eucalyptus kraft pulp and factors affecting the properties of the bleached pulp. *BioResources*, 13(1), <https://doi.org/10.15376/biores.13.1.425-436>.
- Hein, P. R. G., Pakkanen, H. K., & Dos Santos, A. A. (2017). Challenges in the use of near Infrared Spectroscopy for improving wood quality: A review. *Forest Systems*, 26(3), eR03. <https://doi.org/10.5424/fs/2017263-11892>.
- Kipuputwa, C., Grzeskowiak, V., & Louw, J. H. (2010). The use of near-infrared scanning for the prediction of pulp yield and chemical properties of Pinus patula in the Mpumalanga escarpment area of South Africa. *Southern Forests*, 72(3), 181–189. <https://doi.org/10.2989/20702620.2010.547270>.
- Li, P., & Li, Y. X. (2012). NIR-based wood water content prediction with an integration of ANN and PCA. *Advanced Materials Research*, 502, 253–257. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.502.253>.
- Miguel, E. P., Melo, R., de, R., Serenini Junior, L., Menezzi, C. H. S. D., Miguel, E. P., Melo, R. R., ... Menezzi, C. H. S. D. (2018). Using artificial neural networks in estimating wood resistance. *Maderas Ciencia Y Tecnología*, 20(4), <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2018005004101>.
- Monroy, M., Mendonça, R., Maeza, J., Ruiz, J., Ferraz, A., & Freer, J. (2008). Estimation of hexenuronic acids and kappa number in kraft pulps of Eucalyptus globulus by fourier transform near infrared spectroscopy and multivariate analysis. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 16(2), 121–128. (Vol. 16). SAGE Publishing. Retrieved from <https://www.osapublishing.org/jnirs/abstract.cfm?uri=jnirs-16-2-121>.
- Mora, C. R., Schimleck, L. R., Clark, A., & Daniels, R. F. (2011). Determination of basic density and moisture content of merchantable loblolly pine logs by near infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 19(5), 391–399. <https://doi.org/10.1255/jnirs.947>.
- Nasir, V., Nourian, S., Avramidis, S., & Cool, J. (2019). Classification of thermally treated wood using machine learning techniques. *Wood Science and Technology*, 53(1), 275–288. <https://doi.org/10.1007/s00226-018-1073-3>.
- Nunes, C. A., Freitas, M. P., Pinheiro, A. C. M., & Bastos, S. C. (2012). Chemoface: A novel free user-friendly interface for chemometrics. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(11), 2003–2010. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012005000073>.
- Pu, Y., Ragauskas, A., Lucia, L., Naithani, V., & Jameel, H. (2008). Near-infrared spectroscopy and chemometric analysis for determining oxygen delignification yield. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 28(2), 122–136. <https://doi.org/10.1080/02773810802125008>.
- Ramadevi, P., Meder, R., & Varghese, M. (2010). Rapid estimation of kraft pulp yield and lignin in *Eucalyptus camaldulensis* and *Leucaena leucocephala* by diffuse reflectance

- near-infrared spectroscopy (NIRS). *Southern Forests A Journal of Forest Science*, 72(2), 107–111. <https://doi.org/10.2989/20702620.2010.507462>.
- Salmén, L. (2009). 2. Structure and properties of fibres. In M. Ek, G. Gellerstedt, & G. Henriksson (Eds.). *Paper chemistry and technology* (pp. 15–38). Berlin, New York: Walter de Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110213447.15>.
- Santos, A. J. A., Anjos, O., & Pereira, H. (2015). Estimation of Acacia melanoxylon unbleached Kraft pulp brightness by NIR spectroscopy. *Forest Systems*, 24(2), eRC03. <https://doi.org/10.5424/fs/2015242-07580>.
- Schimleck, L. R., Kube, P. D., Raymond, C. A., Michell, A. J., & French, J. (2006). Extending near infrared reflectance(NIR) pulp yield calibrations to NewSites and species. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 26(4), 299–311. <https://doi.org/10.1080/02773810601076683>.
- Schwanninger, M., Rodrigues, J. C., & Fackler, K. (2011). A review of band assignments in near infrared spectra of wood and wood components. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 19(5), 287–308. <https://doi.org/10.1255/jnirs.955>.
- Tham, V. T. H., Inagaki, T., & Tsuchikawa, S. (2019). A new approach based on a combination of capacitance and near-infrared spectroscopy for estimating the moisture content of timber. *Wood Science and Technology*. <https://doi.org/10.1007/s00226-019-01077-0>.
- Thygesen, L. G., & Lundqvist, S.-O. (2000). NIR measurement of moisture content in wood under unstable temperature conditions. Part 2. Handling temperature fluctuations. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 8(3), 191–199. <https://doi.org/10.1255/jnirs.278>.
- Tiryaki, S., & Hamzaçebi, C. (2014). Predicting modulus of rupture (MOR) and modulus of elasticity (MOE) of heat treated woods by artificial neural networks. *Measurement*, 49, 266–274. <https://doi.org/10.1016/J.MEASUREMENT.2013.12.004>.
- Tsuchikawa, S. (2007). A review of recent near infrared research for wood and paper. *Applied Spectroscopy Reviews*, 42(1), 43–71. <https://doi.org/10.1080/05704920601036707>.
- Tsuchikawa, S., & Kobori, H. (2015). A review of recent application of near infrared spectroscopy to wood science and technology. *Journal of Wood Science*, 61(3), 213–220. <https://doi.org/10.1007/s10086-015-1467-x>.
- Tsuchikawa, S., & Schwanninger, M. (2013). A review of recent near-infrared research for wood and paper (Part 2). *Applied Spectroscopy Reviews*, 48(7), 560–587. <https://doi.org/10.1080/05704928.2011.621079>.
- White, D. E., Courchene, C., McDonough, T., Schimleck, L., Jones, D., Peter, G., ... Goyal, G. (2009). Effects of specific gravity and wood chemical content on the pulp yield of loblolly pine. *Tappi Journal*, 8(4), 31–36.
- Workman, J., & Weyer, L. (2007). *Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy*. Retrieved from CRC Press <https://dl.acm.org/citation.cfm?id=1554903>.
- Yang, C., He, C., & Song, Z. (2008). The online measurement for pulp Kappa number based on near infrared spectroscopy and support vector machine. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 28(8), 1795–1798. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18975805>.



Cellulose Nanofibrils as Reinforcement in the Process Manufacture of Paper Handsheets

Lívia Ribeiro Costa, Luiz Eduardo Silva, Lays Camila Matos, Gustavo Henrique Denzin Tonoli & Paulo Ricardo Gherardi Hein

To cite this article: Lívia Ribeiro Costa, Luiz Eduardo Silva, Lays Camila Matos, Gustavo Henrique Denzin Tonoli & Paulo Ricardo Gherardi Hein (2021): Cellulose Nanofibrils as Reinforcement in the Process Manufacture of Paper Handsheets, Journal of Natural Fibers, DOI: [10.1080/15440478.2021.1958415](https://doi.org/10.1080/15440478.2021.1958415)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/15440478.2021.1958415>



Published online: 17 Aug 2021.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 5



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Cellulose Nanofibrils as Reinforcement in the Process Manufacture of Paper Handsheets

Lívia Ribeiro Costa, Luiz Eduardo Silva, Lays Camila Matos, Gustavo Henrique Denzin Tonoli, and Paulo Ricardo Gherardi Hein

Department of Forest Science (DCF), Federal University of Lavras, Lavras, Brasil

ABSTRACT

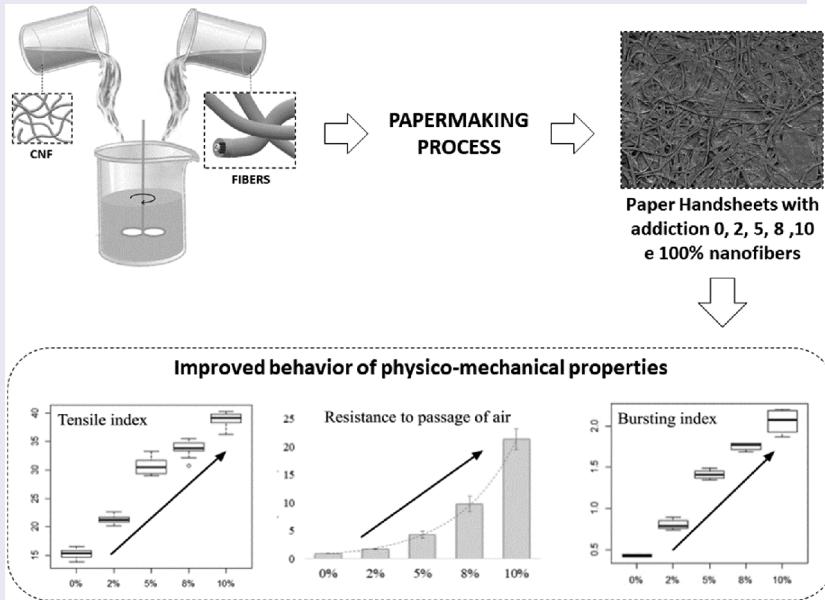
The objective of this study was to better understand the effect of micro/nanofibrils added as reinforcement on paper handsheets, their physical-mechanical performance and barrier properties, and to determine the ideal cellulose nanofibrils (CNF) proportion to increase such paper properties. Mechanically produced CNF were added at increasing amounts (0%, 2%, 5%, 8% and 10%) to commercial Eucalyptus pulp to produce paper handsheet samples. Morphology, crystallinity, physical-mechanical and air barrier properties of the paper handsheets were evaluated. The results suggested that adding CNF has decreased the presence of empty spaces inside and on the surface of the paper handsheets by up to 61% due to the interaction between fibers and nanofibrils. The paper handsheets became denser, more compact and resistant to passage of air, as well as with greater mechanical performance with higher CNF content (10%). The bursting index is approximately 5 times higher on paper with addition of 10% of CNF compared to control paper handsheets. There were significant gains in the studied properties without any change in CNF/fibers surface charge or the use of any cationic polymer to assist the retention of nanofibrils and fibers. This study highlights the potential of CNF as additives in papermaking process, increasing its properties.

KEYWORDS

Composite fibers; kraft paper; mechanical properties; cellulose microfibrils (CMF); nanocellulose; papermaking

关键词

复合纤维; 牛皮纸; 力学性能; 纤维素微纤维(CMF); 纳米纤维素; 造纸



摘要

本研究的目的是更好地了解添加的微/纳米纤维作为增强材料对纸页的影响、其物理机械性能和阻隔性能,并确定理想的纤维素纳米纤维(CNF)比例,以提高纸页性能。机械生产的CNF以增加的量(0%、2%、5%、8%和10%)添加到商业桉树纸浆中,以生产纸张手抄纸样品。评估了纸页的形态、结晶度、物理机械性能和空气阻隔性能。结果表明,由于纤维和纳米纤维之间的相互作用,添加CNF可将纸页内部和表面的空隙减少高达61%。纸页变得更致密、更紧凑、更耐空气通过,并且随着CNF含量的增加(10%)具有更高的机械性能。与对照纸张相比,添加10%CNF的纸张的破裂指数大约高出5倍。在CNF/纤维表面电荷没有任何变化或使用任何阳离子聚合物帮助保留纳米纤维和纤维的情况下,所研究的性能有显著的提高。这项研究突出了CNF作为造纸过程添加剂的潜力,提高了其性能。

Introduction

Cellulose nanofibrils (CNF) or cellulose microfibrils (CMF) are known to present unique properties such as high strength and stiffness and to enable numerous applications such as reinforcement material in composites and paper (Osong, Norgren, and Engstrand 2016). In addition to having the potential to improve mechanical strength in papers, CNFs in the form of films or applied as a coating are able to improve barrier properties (to air, oxygen and oil) of papers (Lavoine et al. 2012; Matos et al. 2019).

Zambrano et al. (2020) suggests that nanofibrils can also be applied in paper production to reduce fiber content and, at the same time, provide the strength performance that the market requires, being able to reduce up to 20% of fibers without adverse effects on the paper.

The formation of hydrogen bonds between the fibers is necessary during the papermaking process. However, the fibers shape makes it difficult to form such bonds on lightly fibrillated paper. Therefore, CNF can be added to the paper composition to fill the gaps between fibers and improve the contact between them (Boufi et al. 2016).

Several studies have shown that nanofibrils can be used in paper manufacturing as additives to improve its mechanical strength (Mashkour, Afra, and Resalati 2019; Potulski et al. 2014; Taipale et al. 2010) and in food packaging to improve barrier properties to oil and oxygen (Hubbe and Pruszyński

2020; Lavoine et al. 2012; Mashkour, Afra, and Resalati 2019). CNF also can be used to improve the paper brightness and whiteness (Kasmani and Samariha 2019), and water absorption (Guan, An, and Liu 2019). There are reports in the literature of the modification of papers reinforced with CNF using the esterification process to improve the water barrier properties (Mashkour, Afra, and Resalati 2019). Studies report that adding CNF to paper reduces its porosity and improve printability (Tanpichai et al. 2019), being a promising option for smart and sustainable packaging (Hubbe and Pruszynski 2020). The widespread use and technological application of CNF has been reported in several literature reviews (Boufi et al. 2016; Brodin, Gregersen, and Syverud 2014; Osong, Norgren, and Engstrand 2016; Samyn et al. 2018; Zambrano et al. 2020). However, CNF applications on an industrial scale are still scarce.

Adding CNF in paper can increase up to 15% tensile strength while using less the 10% of CNF in the mixture (Guan, An, and Liu 2019; Kasmani and Samariha 2019). CNF addition can raise water absorption capacity, water retention value (Guan, An, and Liu 2019) and promote a higher barrier to air with a denser paper (Kasmani and Samariha 2019) when compared to papers without CNF addition. The use of higher CNF content, such as 50%, can also produce paper with 10 times higher tensile strength, while decreasing paper porosity when mixing with bamboo fibers (Tanpichai et al. 2019).

However, regarding CNF reinforced papers, studies are still needed to better understand the effect of adding fast-growing wood micro/nanofibers on the properties of papers reinforced with them. It is known that cellulose micro/nanofibrils are important in the performance of papers, but it is necessary to study them for a more rational use of the final product. The optimal proportion of micro/nanofibrils to be added in the paper production so that inter-fiber bonds are enhanced has not yet been satisfactorily established. Therefore, the objective of this study was to better understand the effect of adding nanofibrils as reinforcement on the physical-mechanical performance and barrier properties of reinforced handsheets and to define the ideal CNF proportion to increase such paper properties.

Material and methods

CNF production

Commercial bleached pulp of *Eucalyptus* were mechanically fibrillated in a SuperMassColloider grinder (Masuko Sangyo MKCA6-2) composed of a rotating disk at 1500 rpm and a fixed disk (Dias et al. 2019). The gap between disks was kept around 40 to 50 μm , to increase shear forces, causing fibrillation, leading to cellulose micro/nanofibrils production. The electric current consumed during each passage was measured and maintained at around 4–6 A. The micro/nanofibrils were obtained after 5 passes in the grinder.

Preparation of paper handsheets (fiber/CNF)

CNF were added directly to the cellulose pulp at 0, 2, 5, 8 and 10 wt% proportion before forming the paper handsheets. The suspensions were not refined, to prevent further fibrillation of cellulose micro/nanofibrils.

From the homogenized suspension, 1000 mL aliquots were taken for Shopper-Rigler grade ($^{\circ}\text{SR}$) analysis, according to the standard T248 sp-15 (Tappi 2015). The paper handsheets were made according to T205 sp-02 (Tappi 2006a) standard, in a Rapid-Köethen forming station with an area of 0.0201 m^2 . The nominal weight of the handsheets was approximately 60 g m^{-2} . The paper handsheets were pressed and stored in a controlled environment (temperature: $23 \pm 1^{\circ}\text{C}$ and RH: $50 \pm 2\%$) for at least 24 h before testing.

Scanning electron microscopy (SEM)

The CNF reinforced handsheets morphology was analyzed using a JEOL JSM-7900 F (FE-SEM) electron microscope, adjusted to operate at 2.0 kV and 10 $\mu\text{Å}$. Prior to imaging, the samples were

assembled with adhesive coated carbon tabs in a Denton Desk II spray-coating device (Moorestown, NJ) for 60 s in a 100 mTorr vacuum. The images were taken from both the surface and cross section of the paper handsheets. At the microscope, Z axes was adjusted to 20 mm for better visualization of the surface, producing a working distance between 21.0 and 21.4 mm. Each sample were also cut with a sharp razor to present a clean view of the cross section.

Porosity of the paper handsheets

The porosity of the paper handsheets was estimated using scanning electron microscopy images with the aid of the Fiji software (Schindelin et al. 2012). Magnifications of 100x and 1000x were used for surface and cross-section, respectively. The images were processed using the subtract background feature, transformed into 8-bits, and, then, adjusted to the threshold mode. The images were also processed using the fill holes command to fill the background elements, giving emphasis to the superficial pores. Finally, the images were analyzed by analyze particles mode, delimiting a minimum size for the quantification of the average pore size (μm) and percentage of the image area occupied by pores.

Physical-mechanical tests of the paper handsheets

The physical and mechanical properties were determined in the cellulose paper handsheets reinforced with micro/nanofibrils according to the standards described in Table 1.

Five handsheets with homogeneous visual characteristics based on fiber distribution and the absence of defects (flaws, empty spaces, presence of impurities, etc.) were selected for each treatment. The samples were stored in a controlled room with a temperature of $23 \pm 1^\circ\text{C}$ and a relative humidity of $50 \pm 2\%$ for 24 h, for further analysis. The air humidity was controlled by an automated system coupled to a hygrometer. Firstly, nondestructive tests were carried out, namely: apparent density, thickness and resistance to passage of air.

Crystallinity of the paper handsheets

X-ray diffraction patterns (XRD) were obtained using the X-ray diffractometer (Philips DY971) with CuK α radiation at 45 kV and 40 mA. Scattered radiation was detected in the range of $2\theta = 10\text{--}40^\circ$, at a scan rate of 2°min^{-1} .

Crystallinity of the paper handsheets was assessed using area calculated from the diffraction peaks. Crystalline and amorphous peaks were obtained by deconvolution method using Magic Plot Pro 1.5 software (Figure 1) using peak information from (French 2014).

Crystalline fraction (CF) was calculated by Equation 1, where A_c is the sum of the areas under crystalline curves and A_t is the total area below the XRD patterns.

$$CF(\%) = \frac{A_c}{A_t} \cdot 100 \quad (1)$$

Table 1. Standards for physical-mechanical characterization of the paper handsheets.

Physical-mechanical tests	Standards
Grammage	T410 om-08 (Tappi 2008)
Thickness	T551 om-06 (Tappi 2006b)
Resistance to passage of air	T536 om-07 (Tappi 2007)
Apparent Density and Bulk	T220 sp-06 (Tappi 2006c)
Bursting strength	T403 om-02 (Tappi 2002)
Tearing resistance	T414 om-04 (Tappi 2004)
Tensile index, Modulus of elasticity (MOE) and Stretch	T494 om-06 (Tappi 2006d)

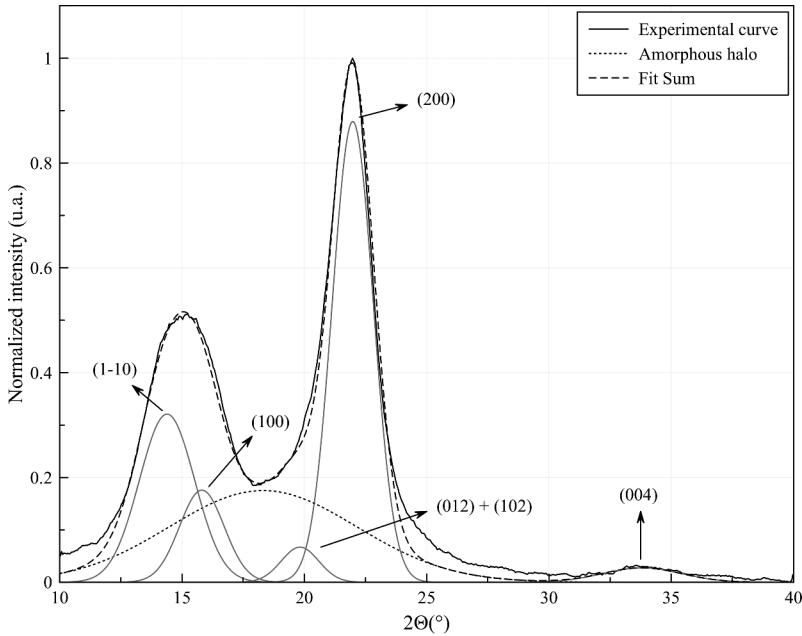


Figure 1. Typical X-ray diffraction pattern and deconvolution of the different peaks for cellulose fibers.

Crystallite size (CS) was estimated by Scherrer's equation (Equation 2), where CS, in nanometers, is the perpendicular size of the crystallites in the [200] plane; K is the Scherrer constant that varies according to the symmetry of the crystal ($K = 0.89$); λ is the incident X-ray wavelength (1.5425 \AA); and β is the full width at half maximum of the diffraction peak (FWHM), in radians, θ is Bragg's angle corresponding to the peak of [200] plane.

$$CS = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

Water vapor permeability test

The water vapor permeability test was performed using the gravimetric method, according to the ASTM E96-05 standard (ASTM 2016). The water vapor transmission rate (WVTR) was calculated according to Equation 3.

$$WVTR = \frac{(g/t)}{A} \quad (3)$$

In which WVTR is expressed in $g (24 \text{ h} \cdot \text{m}^2)^{-1}$; g/t is the mass gain versus time slope and A is the sample permeation area (m^2).

Results and discussion

Morphological characteristics

Figure 2 shows the samples micrographs obtained by scanning electron microscopy (SEM). Figure 2a shows cellulose micro/nanofibrils used as reinforcement of paper handsheets, both at 10,000x magnification. Figure 2b shows control sample (0% CNF), while Figure 2c is the treatment with the highest amount of CNF (10%), both at 100x magnification. The micrographs show that CNF have reduced the

voids in the paper, due to their micrometric and nanometric size and consequently their larger contact surface, increasing hydrogen bonds available to be made with the fibers during handsheet formation.

Cellulose nanofibrils used as reinforcement go through the fibrillation process in equipment that have discs with grooves on the surfaces against which the pulp is exposed to cyclical and sequential stresses. This mechanical process can cause irreversible changes in cellulosic fibers and also increase their binding potentials (Nakagaito and Yano 2004). This is because of the internal and external fibrillation phenomenon of the cellulose. Internal fibrillation occurs as a result of breaking hydrogen bonds due to mechanical actions, while external fibrillation occurs at the fiber surface by abrasive actions (Abdul Khalil et al. 2014).

The results presented in Table 2 show this reduction of porosity when adding CNF to the paper handsheets. There was a decreased in pore size on the surface (61%) and in the cross-section of the paper (23%), when adding 10% of nanofibrils.

Tanpichai et al. (2019) have noted that the higher the CNF content, the lower the porosity of the paper. At 50% by weight of CNF, the porosity of the paper decreased to 57%, while the paper without nanofibrils have shown porosity of 73.6%. Analyzing the SEM micrographs, Tanpichai et al. (2019) also noted that increasing CNF content results in the filling of paper cavities by nanofibrils and the disappearance of large pores. Also, according to Boufi et al. (2016) the incorporation of CNF in paper generates a product with a smoother finish and more printable.

Figure 3 shows the effect of incorporating different amounts of CNF (0%, 2%, 5%, 8% and 10%) during paper formation. It is possible to observe that as CNF content increases, the empty spaces (pores) decrease (Table 2).

Similarly, Guan, An, and Liu (2019), when incorporating CNF in papermaking, observed that the paper structure became more closed and also a significant decrease in porosity due to intermolecular interactions between nanofibrils and fibers. The authors explain that these thin and flexible CNF would be as fillers for the large pores in bamboo handsheets, forming 3D structures with bamboo fibers.

Figure 4 shows the SEM micrographs of the paper handsheets cross section with different CNF contents. As CNF are added in the formation of the paper handsheets, they become more compact and with less empty spaces. Paper handsheet without CNF (Figure 4a) has a more porous structure between the fibers and exhibits a greater thickness (indicated by the arrow), while the paper with the addition of 10% micro/nanofibrils (Figure 4f) has a narrower structure between the fibers and displays thinner samples (indicated by the arrow). The reduction of porosity with CNF addition, correlates with the paper density increase (Boufi et al. 2016). Thus, the porosity results (Table 2) corroborate with apparent density values and bulk (Figure 5), which are properties that depend on the grammage of the paper handsheets and are inversely proportional.

Physical and mechanical properties of the paper handsheets

Figure 5 presents the effect of CNF being added to paper handsheets on the apparent density, bulk, Schopper Riegler grade and resistance to passage of air.

The apparent density and the bulk are inversely proportional properties and depend on the handsheet grammage, both are depending on the thickness of the paper. There was an increase in apparent density (Figure 5b) with the addition of CNF in handsheet making. The average value of the apparent density of the paper handsheet showed a growth of approximately 18% when adding 10% of micro/nanofibrils. Hassan et al. (2015) studied the incorporation of 2.5% to 20.0% of micro/nanofibrils and the results showed that the addition of these materials brought an increase of 12% to 19% in paper density. Tanpichai et al. (2019) also noted that the higher the nanofibril content, the greater the density. The authors observed that with 50% by weight of micro/nanofibrils, the density of the paper increased to 0.64 g cm^{-3} while the paper without CNF showed a density of 0.39 g cm^{-3} .

The increase in apparent density occurred because number of connections between the fibers increases with adding nanofibrils to the papers. As a result, the fibers and nanofibrils form a compact

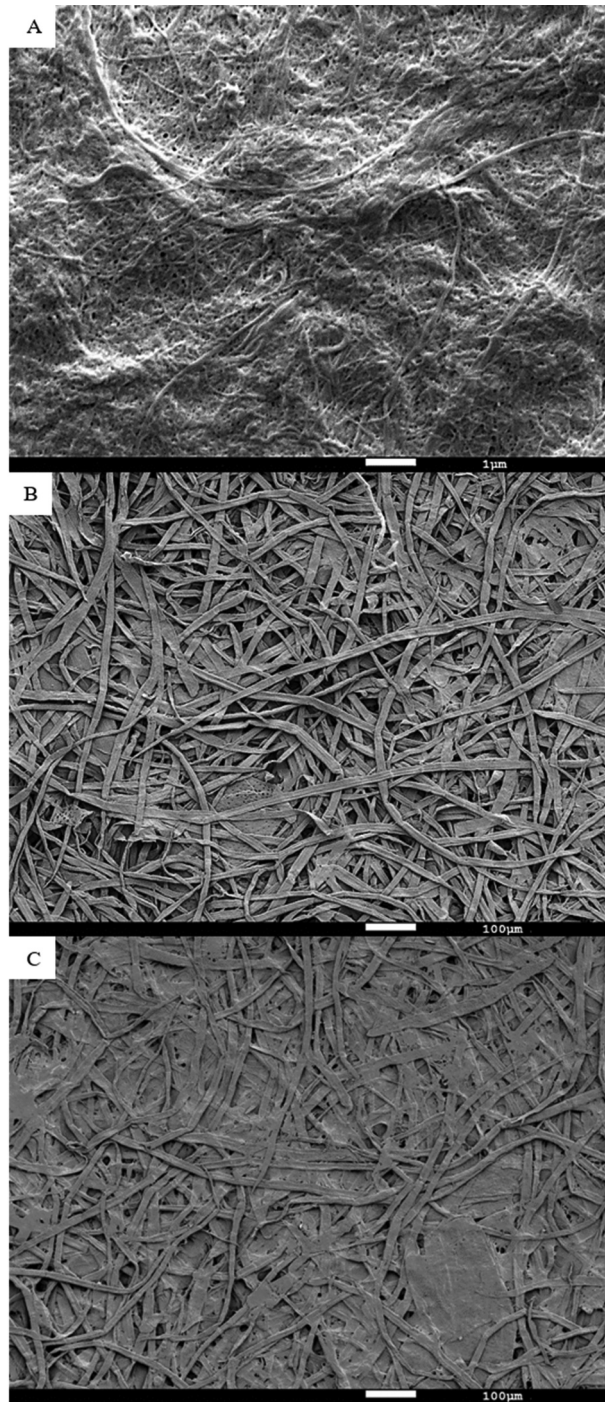
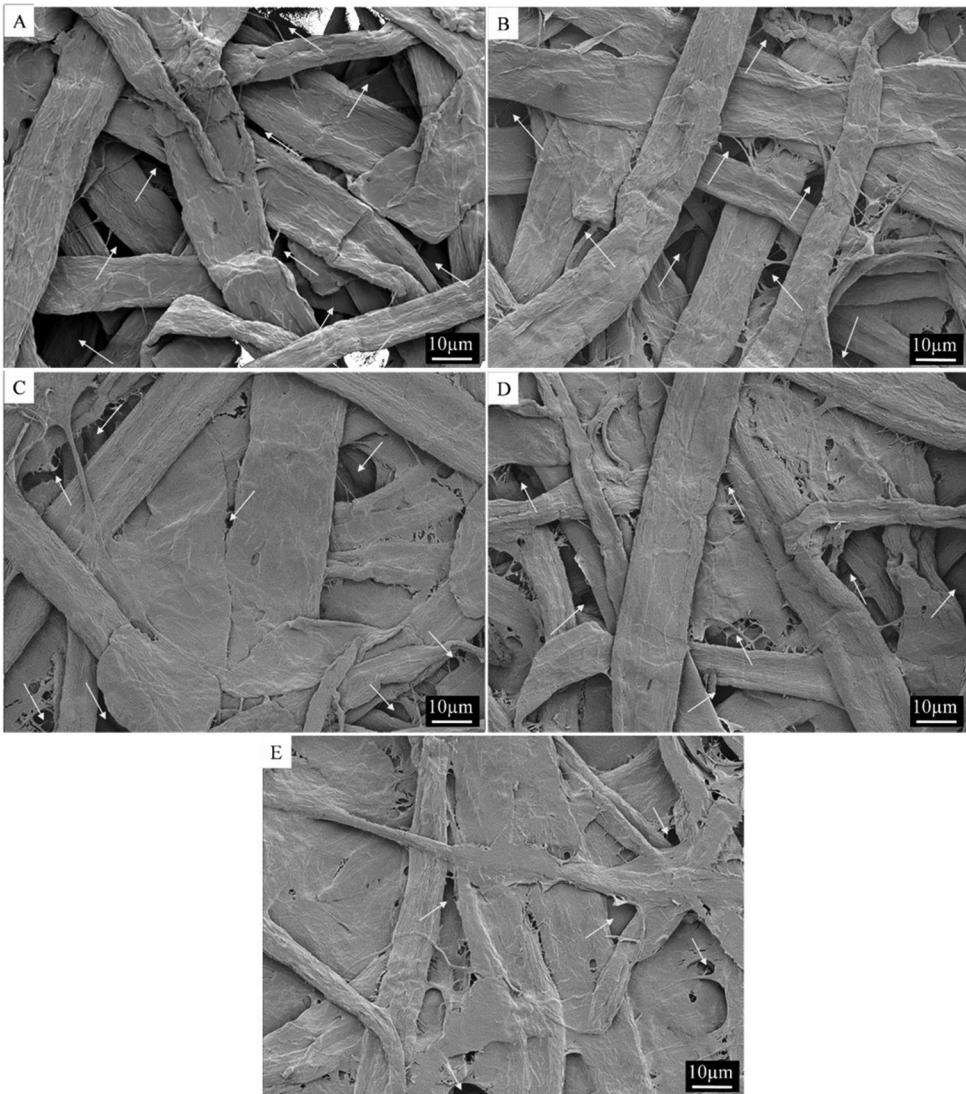


Figure 2. Typical scanning electron microscopy (SEM) micrographs obtained for cellulose nanofibrils (a), paper handsheets surface without CNF addition (b) and with 10% CNF (c).

Table 2. Average pore size (μm) and percentage in area occupied by pores in paper handsheets with different percentages of nanofibrils analyzed in surface and in cross section micrographs.

Treatment	Nanofibrils addition	Section	Average pore size (μm)	Pored área (%)
1	0%	Superficial	108	24
2	2%		80	22
3	5%		68	18
4	8%		61	17
5	10%		42	12
6	0%	Transversal	108	11
7	2%		215	15
8	5%		121	14
9	8%		105	9
10	10%		84	6

**Figure 3.** Typical SEM micrographs obtained for cellulose paper handsheets surface without the addition of nanofibrils (a) and with 2%, 5%, 8% and 10% CNF (b, c, d and e respectively). Write arrows indicate some pores.

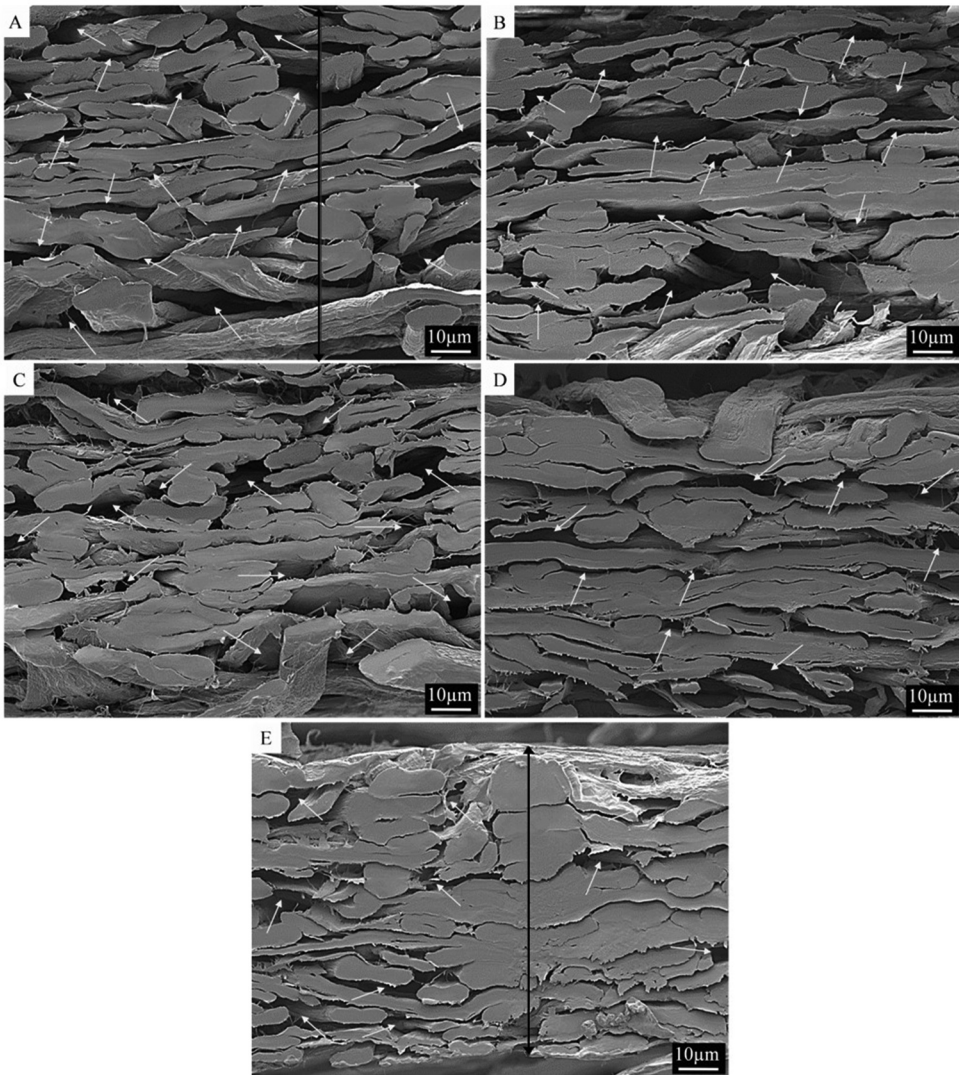


Figure 4. Typical SEM micrographs obtained for cellulose paper handsheets cross section without the addition of nanofibrils (a) and with the addition of 2%, 5%, 8% and 10% of cellulose nanofibrils (b, c, d and e respectively). The white arrows indicate some pores and black arrows indicate the thickness of the papers.

network and the thickness of the papers are reduced (Figure 5). On the other hand, the apparent specific volume (Figure 5a) decreased in 18% with the addition of nanofibrils while adding 10% CNF.

In short, the specific apparent volume and apparent density of paper handsheets linearly varies according to the quantity of added nanofibrils. On the other hand, resistance to passage of air of the handsheets and the Schopper Riegler degree of the suspension exponentially increase with the addition of nanofibrils. The addition of 10% CNF to the fiber suspension resulted in an increase of 68% in SR degree compared to the suspension without the addition of micro/nanofibrils (Figure 5d). Nanofibrils are materials with a high surface area that allows the occurrence of intermolecular interactions between them and the fibers, which influences the drainage resistance properties as shown in several studies (Balea et al. 2019; González et al. 2012; Merayo et al. 2017; Taipale et al. 2010). Tarrés et al. (2020) describes that the addition of nanofibrils worsens the drainage rate, but this effect can be neutralized by the addition of retention agents (e. g. cationic starch). The reinforcing capacity of

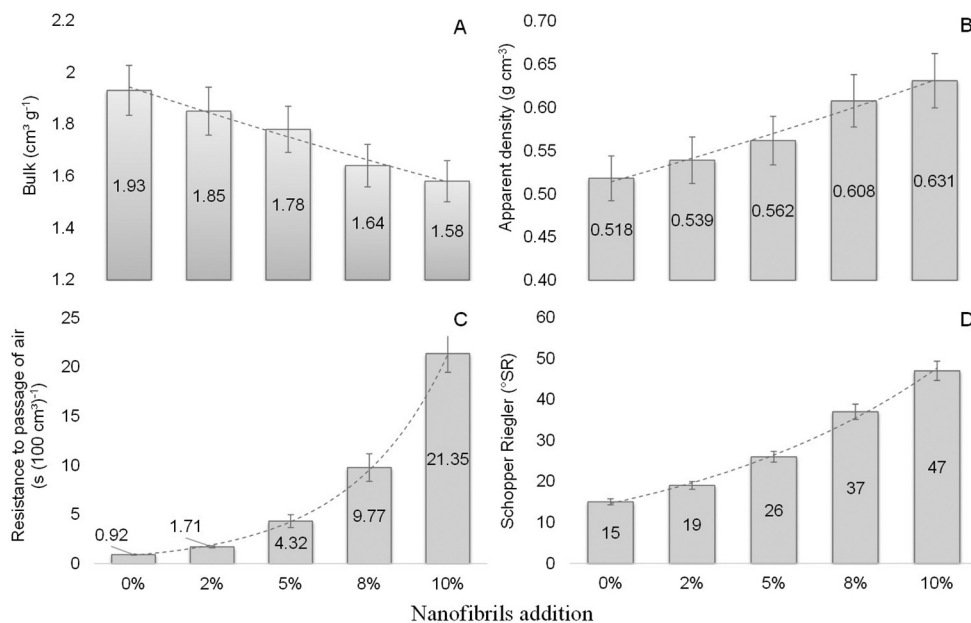


Figure 5. Bulk (a), apparent density (b) and resistance to passage of air (c) of the handsheets and the Schopper Riegler degree of the suspension (d) with the addition of different amounts of nanofibrils.

cellulose nanofibers depends on their ability to be dispersed and retained in the structure of the paper (Tarrés et al. 2020).

Taipale et al. (2010) have elucidate that the paper's air permeability indicates not only the porosity (empty bulk/total bulk) of the paper, but also the complexity of the network structure. In the present study, the resistance to the passage of air (Figure 6) increased by 96% when 10% CNF was added to the paper. In the typical papermaking process, longer refining increases the density of the paper and, therefore, decreases air permeability. Similarly, it occurs in handsheet with the addition of nanofibrils, which increases the fraction of nanosized fibers, hindering the passage of air.

Figure 6 shows the variations of tensile (a), tearing (b), and bursting (c) indexes, and stretch (d) and modulus of elasticity (e) of cellulose paper handsheets due the addition of different CNF contents. In short, all of these properties vary linearly with the increase in the proportion of CNF in the paper sheet. These findings showed that the addition of CNF to the sheet considerably increases its properties. The tensile index increases from ~15 (without CNF) to ~30 Nm/g (with 5% CNF), for example. In other words, the addition of only 5% of CNF is able to double this resistance property. In relation to the bursting index, the property can be tripled (from ~0.5 without CNF to ~1.5 kPa.m²/g with the addition of 5% of CNF). These results are in accordance to previous studies in similar materials (Guan, An, and Liu 2019; Hassan et al. 2015; Merayo et al. 2017; Potulski et al. 2014; Taipale et al. 2010; Tanpichai et al. 2019).

The explanation for this apparently systematic behavior is provided by Tanpichai et al. (2019) who have explained that the connections between fibers and nanofibrils influences the distribution of stresses on paper. This way, the charge can be transferred more efficiently between the fibers and nanofibrils with the high degree of bonding.

Moreover, Zambrano et al. (2020) also presents two convincing explanations for this phenomenon. According to them, the CNF capacity in strengthening the paper is due to the following characteristics: (i) the surface area is increased due to the nanoscale dimensions, which allows the nanofibrils to act in the adhesion between the fibers. When filling the spaces in the fiber network, the fibers get closer, increasing the fiber-fiber bond and, therefore, the total bonded area; and (ii) the tendency of

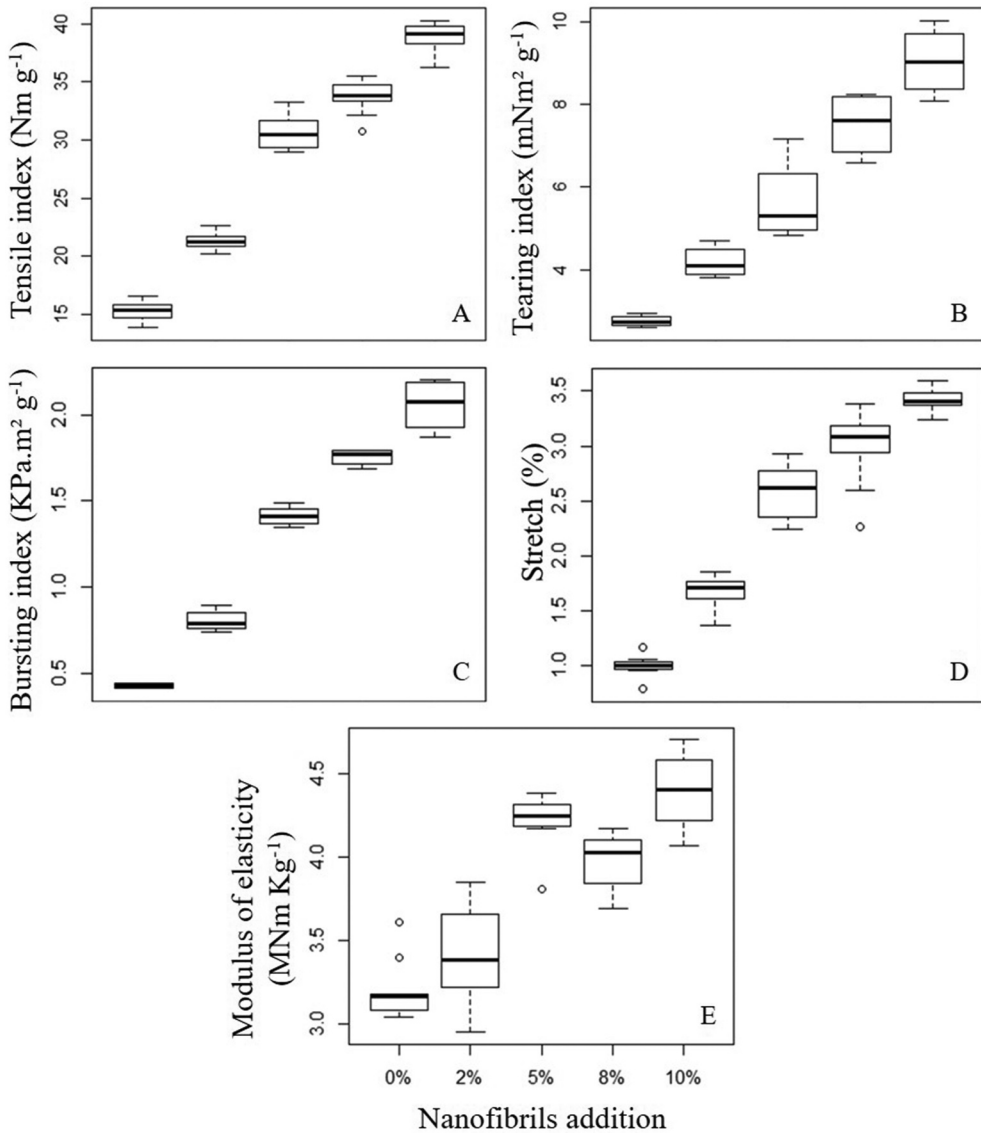


Figure 6. Box-plot for tensile index (a), tearing index (b), bursting index (c), stretch (d) and modulus of elasticity (e) in paper handsheets with the addition of different amounts of nanofibrils.

nanofibrils to form tangled networks improves the mechanical properties of paper. According to González et al. (2012), the remarkable intrinsic strength of these nano-networks incorporated along fibers provides high strength points, which improves the overall tensile strength.

Kasmani and Samariha (2019) have elucidated that most studies on the application of nanofibrils in papermaking employ a cationic polymer as an aid to retention. This fact occurs because the micro/nanofibrils and fibers have a similar anionic surface charge and cannot effectively hold and distribute evenly during paper formation. Therefore, to increase its efficiency in the manufacture of paper, the fibers must be cationic, modifying the surface load or must be applied together with a cationic polymer as a retention aid (Habibi 2014). However, when analyzing the data from the present study, there were significant gains in the studied properties, while no change in surface charge of the CNF/fibers or the use of any cationic polymer to assist the retention of micro/nanofibrils and fibers.

The findings indicate that the higher the CNF content in the paper, the better are its physical and mechanical performance, at least up to the limit of 10%. Within the outline of the present project, a variation between 0 and 10% of CNF addition was defined to understand the effects of CNF on paper performance. However, it is possible that even higher levels of CNF will result in papers with higher technological properties. Thus, further studies with greater variation in terms of the percentage of CNF would be useful to evaluate the possible effect of the CNF addition on the paper properties.

Crystallinity

The XRD patterns are observed in [Figure 7](#). The crystalline nature of the cellulose chains is depicted in these patterns, in which the diffraction peaks are directly related to the crystallinity of the material (Segal and Conrad 1957). Crystallinity varies depending on the cellulose source, treatments applied and the fiber degradation degree.

X-ray diffractograms ([Figure 7](#)) revealed a relatively orderly structure with a narrow peak at approximately 22.5° corresponding to the plane [200] and two overlapped diffuse peaks between 14.5 and 16.3° , corresponding to the planes [1-10] and [110] of cellulose. The diffractograms have also showed a characteristic peak of cellulose, at approximately 34.5° , due to the collection of small peaks, leaded by plan [004] (Nam et al. 2016).

According to Segal and Conrad (1957) the XRD pattern of cellulose I is characterized by a well-defined main peak at 22.5° and two secondary peaks at 14.5° and 16.3° . As the cellulose fiber is degraded by mechanical action, for example, the two secondary peaks merge, creating a single smaller peak. In [Figure 7](#), it is possible to observe that the two secondary peaks (14.5° and 16.3°), have completely merged (15°) in all the studied samples.

Cellulose fibers are degraded during the process to obtain CNF, which modifies their crystallinity. For this reason, the crystallinity index (CI) and crystallite size (CS) tend to decrease with the presence of CNF in the samples ([Table 3](#)). The presence of such small amounts of CNF has not drastically affected the crystallinity of the samples. When analyzing only CNF, the result is significantly lower, for both crystallinity and crystallite size, due to the mechanical process breaking down crystalline structure. Larger crystals in the pristine fibers were responsible for the major intensity in the patterns, which

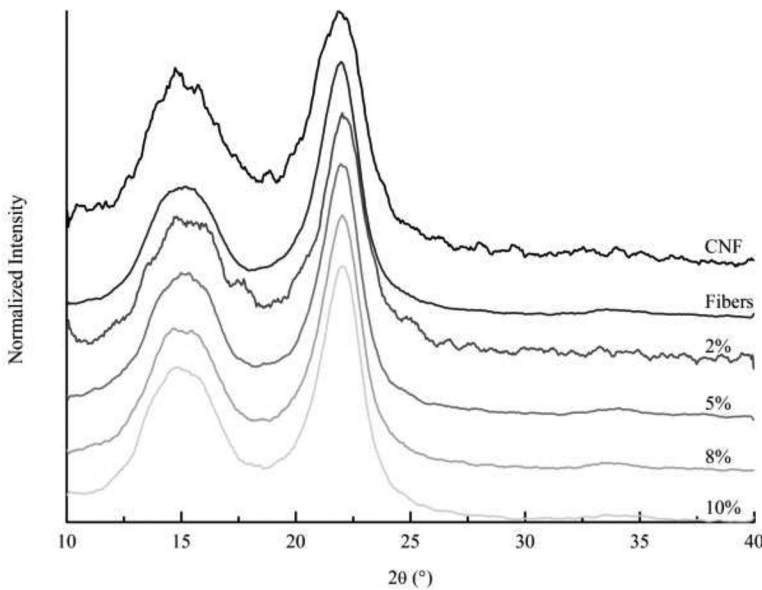


Figure 7. X-ray diffractograms of paper handsheets with different CNF contents.

Table 3. Crystallinity index (CI) and crystallite size (CS) of fibers, nanofibrils and samples with the addition of different percentages of nanofibrils.

Treatment	Crystallinity index (%)	Crystallite size (nm)
Fibers	67.0	11.1
2% CNF	65.6	10.7
5% CNF	66.6	11.1
8% CNF	66.3	11.1
10% CNF	65.6	10.7
100% CNF	59.1	8.3

makes the presence of damaged CNF crystals less pronounced. This way, XRD analysis shows that the addition of CNF does not compromise the paper handsheet structure due to the small amount added.

Water vapor barrier property

The barrier properties against air, water vapor, liquids and gas are expected for specialty paper dedicated to packaging applications. Paper materials display both a good mechanical strength and flexibility for the production of packaging but low barrier properties (Bardet and Bras 2014). Thus, the CNF incorporation into papers was studied to improve the water vapor barrier properties.

The water vapor permeability rate average and standard deviation are shown in Figure 8 for paper samples with different CNF percentages. The WVTR was the lowest at 2% CNF addition. Then it was increased to a maximum at 5% CNF addition and then decreased with increasing CNF addition. However, there was not differ statistically from each other.

Lavoine et al. (2012) have presented a review about barrier properties and CNF applications in films, nanocomposites and paper coating. The authors explain that nano/microfibrils offer promising perspectives for improving barrier properties and can be used in the form of films with 100% cellulose nanofibrils, nanofibrils introduced in nanocomposites (bulk addition) and as a coating agent.

However, as it can be seen from Figure 8, the water vapor transmission rate did not vary statistically among treatments. The addition of micro/nanofibrils did not affect this property of the paper, probably because the amount of CNF used in this study was not sufficient to alter the rate of permeability to water vapor.

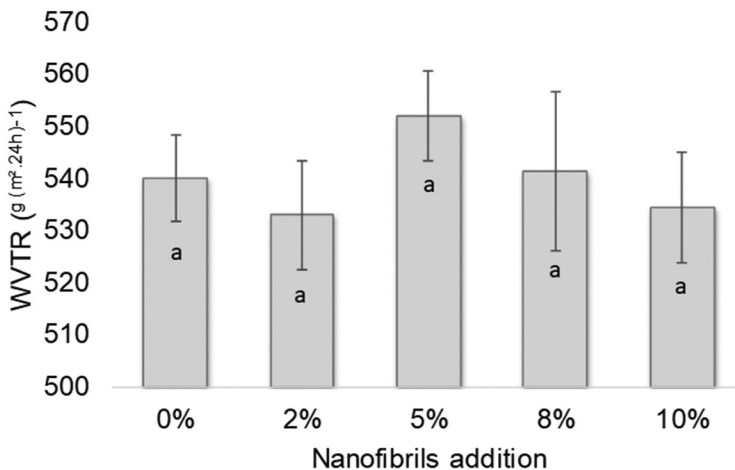


Figure 8. Water vapor transmission rate (WVTR) of paper samples reinforced with nanofibrils. Averages followed by the same letter do not differ statistically from each other according to the Tukey test at 5% probability.

Due to hydrophilic nature of cellulose, CNF still remain sensitive to water. Thus, several researchers try to combine polymers with layers of micro/nanofibrils to overcome this disadvantage, that this new method can be a competitor of nanocomposites. Either way, CNF nanocomposites are more attractive because of their mechanical properties than their barrier properties. Thus, a CNF coating presents an important field of interest to improve the barrier properties of materials, which is why researchers are increasingly turning their attention to studies on the CNF coating (Lavoine et al. 2012).

Conclusions

The application of cellulose nanofibrils (CNF) or microfibrils, derived from bleached commercial eucalyptus pulps for the production of cellulose handsheets showed positive effects on the studied properties, despite the fact that no type of cationic polymer was used to assist the retention of micro/nanofibrils and fibers. With higher concentrations of CNF, it increased paper density, resistance to the passage of air and the mechanical properties of the paper. The tensile index of papers with 10% of CNF was more than doubled, increasing from $15.3 \pm 0.9 \text{ N.m}^{\text{g}^{-1}}$ to $38.8 \pm 1.4 \text{ N.m}^{\text{g}^{-1}}$. The porosity was also affected by the content of cellulose nanofibrils in the paper, and there was the decrease of 61% in the size of the pores when adding 10% of nanofibrils. With the addition of CNF, crystalline structure of the paper handsheet was unaltered, proving that the structure is intact while other properties are enhanced. These changes are due to the small diameters (nanometer scale) and the high surface of the cellulose nanofibrils. In general, it was concluded that CNFs are alternatives with great potential for reinforcement in paper handsheets.

Acknowledgments

The author expresses special thanks to Cellulose and Paper Laboratory of the Universidade Federal de Viçosa (UFV, Brazil) and Forest Nanotechnology Laboratory of the Universidade Federal de Lavras (UFLA, Brazil) for supporting the experimental work. This study was funded by CNPq (National Council for Scientific and Technological Development, Brazil, grant number 405085/2016-8), CAPES (Higher Education Personnel Improvement Coordination, Brazil), and FAPEMIG (Foundation for Research Support of the State of Minas Gerais, Brazil, grant number APQ-00509-14). LR Costa was supported by CAPES grants.

Disclosure statement

There is no conflict of interests regarding the submission.

ORCID

Paulo Ricardo Gherardi Hein  <http://orcid.org/0000-0002-9152-6803>

References

- Abdul Khalil, H. P., Y. Davoudpour, M. N. Islam, A. Mustapha, K. Sudesh, R. Dungani, and M. Jawaid. 2014. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers* 99:649–65. doi:10.1016/j.carbpol.2013.08.069.
- American Society for Testing and Materials (ASTM) International. 2016. E96. E96M-05, Standard test methods for water vapor transmission of materials. doi: 10.1520/E0096_E0096M-16.
- Balea, A., J. L. Sanchez-Salvador, M. C. Monte, N. Merayo, C. Negro, and Á. Blanco. 2019. In situ production and application of cellulose nanofibers to improve recycled paper production. *Molecules* 24 (9):1–13. doi:10.3390/molecules24091800.
- Bardet, R., and J. Bras. 2014. Cellulose nanofibers and their use in paper industry. In *Handbook of green materials*, edited by O. J. Rojas, M. Sain, K. O. Niska, A. P. Mathew, and A. Bismarck, 207–32. Singapore: World Scientific Publishing Company. doi: 10.1142/9789814566469_0013.
- Boufi, S., I. González, M. Delgado-Aguilar, Q. Tarrès, M. À. Pèlach, and P. Mutjé. 2016. Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process: A review. *Carbohydrate Polymers* 154:151–66. doi:10.1016/j.carbpol.2016.07.117.

- Brodin, F. W., Ø. W. Gregersen, and K. Syverud. 2014. Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material – A review. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 29 (1):156–66. doi:10.3183/npprj-2014-29-01-p156-166.
- Dias, M. C., M. C. Mendonça, R. A. P. Damásio, U. L. Zidanés, F. A. Mori, S. R. Ferreira, and G. H. D. Tonoli. 2019. Influence of hemicellulose content of Eucalyptus and Pinus fibers on the grinding process for obtaining cellulose micro/nanofibrils. *Holzforschung* 73 (11):1035–46. doi:10.1515/hf-2018-0230.
- French, A. D. 2014. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose* 21 (2):885–96. doi:10.1007/s10570-013-0030-4.
- González, I., S. Boufi, M. A. Pèlach, M. Alcalà, F. Vilaseca, and P. Mutjé. 2012. Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps. *BioResources* 7 (4):5167–80. doi:10.15376/biores.7.4.5167-5180.
- Guan, M., X. An, and H. Liu. 2019. Cellulose nanofiber (CNF) as a versatile filler for the preparation of bamboo pulp based tissue paper handsheets. *Cellulose* 26 (4):2613–24. doi:10.1007/s10570-018-2212-6.
- Habibi, Y. 2014. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chemical Society Reviews* 43 (5):1519–42. doi:10.1039/c3cs60204d.
- Hassan, M. L., J. Bras, E. Mauret, S. M. Fadel, E. A. Hassan, and N. A. El-Wakil. 2015. Palm rachis microfibrillated cellulose and oxidized-microfibrillated cellulose for improving paper sheets properties of unbeaten softwood and bagasse pulps. *Industrial Crops and Products* 64:9–15. doi:10.1016/j.indcrop.2014.11.004.
- Hubbe, M. A., and P. Pruszynski. 2020. Greaseproof paper products: a review emphasizing ecofriendly approaches. *BioResources* 15 (1):1978–2004. doi:10.15376/biores.15.1.1978-2004.
- Kasmani, J. E., and A. Samariha. 2019. Effect of nano-cellulose on the improvement of the properties of paper newspaper produced from chemi-mechanical pulping. *BioResources* 14:8935–49. doi:10.15376/biores.14.4.8935-8949.
- Lavoine, N., I. Desloges, A. Dufresne, and J. Bras. 2012. Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers* 90 (2):735–64. doi:10.1016/j.carbpol.2012.05.026.
- Mashkour, M., E. Afra, and H. Resalati. 2019. Direct esterification of reinforced papers by immersion method and evaluation of their properties. *Wood Science and Technology* 53 (5):1035–50. doi:10.1007/s00226-019-01115-x.
- Matos, L. C., V. D. Rompa, R. A. P. Damásio, J. M. Marconcini, and G. H. D. Tonoli. 2019. Incorporação de nanomateriais e emulsão de ceras no desenvolvimento de papéis multicamadas. *Scientia Forestalis* 47:177–91. doi:10.18671/scifor.v47n122.01.
- Merayo, N., A. Balea, E. de la Fuente, Á. Blanco, and C. Negro. 2017. Synergies between cellulose nanofibers and retention additives to improve recycled paper properties and the drainage process. *Cellulose* 24 (7):2987–3000. doi:10.1007/s10570-017-1302-1.
- Nakagaito, A., and H. Yano. 2004. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high strength plant fiber based composites. *Applied Physics A Materials Science & Processing* 78 (4):547–52. doi:10.1007/s00339-003-2453-5.
- Nam, S., A. D. French, B. D. Condon, and M. Concha. 2016. Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I β and cellulose II. *Carbohydrate Polymers* 135:1–9. doi:10.1016/j.carbpol.2015.08.035.
- Osong, S. H., S. Norgren, and P. Engstrand. 2016. Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: A review. *Cellulose* 23 (1):93–123. doi:10.1007/s10570-015-0798-5.
- Potulski, D. C., G. I. B. de Muniz, U. Klock, and A. S. de Andrade. 2014. The influence of incorporation of microfibrillated cellulose on mechanical strength properties of paper. *Scientia Forestalis* 42:345–51.
- Samyn, P., A. Barhoum, T. Öhlund, and A. Dufresne. 2018. Review: Nanoparticles and nanostructured materials in papermaking. *Journal of Materials Science* 53 (1):146–84. doi:10.1007/s10853-017-1525-4.
- Schindelin, J., I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, et al. 2012. Fiji: An open-source platform for biological-image analysis. *Nature Methods* 9 (7):676–82. doi:10.1038/nmeth.2019.
- Segal, L., and C. M. Conrad. 1957. *The characterization of cellulose derivatives by means of the X-ray diffractometer*. 1st ed. Ann Arbor: American Dyestuff Reporter.
- Taipale, T., M. Österberg, A. Nykänen, J. Ruokolainen, and J. Laine. 2010. Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose* 17 (5):1005–20. doi:10.1007/s10570-010-9431-9.
- Tanpichai, S., S. Witayakran, Y. Srimarut, W. Woraprayote, and Y. Malila. 2019. Porosity, density and mechanical properties of the paper of steam exploded bamboo microfibrils and fibers controlled by nanofibrillated cellulose. *Journal of Materials Research and Technology* 8 (4):3612–22. doi:10.1016/j.jmrt.2019.05.024.
- Tarrés, Q., M. C. Area, M. E. Vallejos, N. V. Ehman, M. Delgado-Aguilar, and P. Mutjé. 2020. Lignocellulosic nanofibers for the reinforcement of brown line paper in industrial water systems. *Cellulose* 27 (18):10799–809. doi:10.1007/s10570-020-03133-6.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (Tappi). 2002. T403. Om-02, Bursting strength of pulp.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (Tappi). 2004. T414. Om-04, Internal tearing resistance of paper (Elmendorf type method).

- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (Tappi). 2006a. T205. Sp-02, Forming handsheets for physical tests of pulp.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (Tappi). 2006b. T551. Om-06, Thickness of paper and paperboard (Soft platen method).
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (Tappi). 2006c. T220. Sp-06, Physical testing of pulp handsheets.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (Tappi). 2007. T536. Om-07, Resistance of paper to passage of air (high-pressure gurley method).
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (Tappi). 2008. T410. Om-08, Grammage of paper and paperboard (Weight per unit area).
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (Tappi). 2015. T248. Sp-15, Laboratory beating of pulp (PFI mill method).
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (Tappi) standard. 2006d. T494. Om-06, Tensile properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus).
- Zambrano, F., H. Starkey, Y. Wang, C. A. de Assis, R. Venditti, L. Pal, H. Jameel, M. A. Hubbe, O. J. Rojas, and R. Gonzalez. 2020. Using micro- and nanofibrillated cellulose as a means to reduce weight of paper products: a review. *BioResources* 15:4553–90. doi:10.15376/biores.15.2.Zambrano.