



CARINE SETTER

**SECAGEM POR PULVERIZAÇÃO DE SUSPENSÕES DE
CELULOSE MICROFIBRILADA: RENDIMENTO,
CARACTERIZAÇÃO E REDISPERSÃO PARA PRODUÇÃO DE
FILMES**

**LAVRAS – MG
2023**

CARINE SETTER

**SECAGEM POR PULVERIZAÇÃO DE SUSPENSÕES DE CELULOSE
MICROFIBRILADA: RENDIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E REDISPERSÃO PARA
PRODUÇÃO DE FILMES**

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

Dr. Tiago José Pires de Oliveira
Orientador

Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli
Coorientador

**LAVRAS - MG
2023**

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

Setter, Carine.

Secagem por pulverização de suspensões de celulose microfibrilada: rendimento, caracterização e redispersão para produção de filmes / Carine Setter. - 2022.

133 p. : il.

Orientador(a): Tiago José Pires de Oliveira.

Coorientador(a): Gustavo Henrique Denzin Tonoli.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Nanotecnologia. 2. Spray-Dryer. 3. Nanocelulose. I. Pires de Oliveira, Tiago José. II. Denzin Tonoli, Gustavo Henrique. III. Título.

CARINE SETTER

**SECAGEM POR PULVERIZAÇÃO DE SUSPENSÕES DE CELULOSE
MICROFIBRILADA: RENDIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E REDISPERSÃO PARA
PRODUÇÃO DE FILMES**

**SPRAY DRYING MICROFIBRILLATED CELLULOSE SUSPENSIONS: YIELD,
CHARACTERIZATION AND REDISPERSION FOR FILM PRODUCTION**

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

APROVADA em 19 de dezembro de 2022.

Dr. Thiago de Paula Protásio	UFRA
Dra. Cássia Regina Cardoso	UFTM
Dr. João Moreira Neto	UFLA
Dr. Jeferson Aparecido Moreto	UFTM

Prof. Dr. Tiago José Pires de Oliveira
Orientador

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli
Coorientador

**LAVRAS - MG
2023**

Aos meus amados pais, Elêr e Otávio,

Aos meus irmãos, Fer e Tavinho

A minha sobrinha, Julinha

Ao meu amado, Volnei

*Obrigada por todo apoio
e amor incondicional de vocês!!*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus toda honra, toda glória e toda gratidão. Obrigada por não me abandonar nos momentos de dificuldades e incompreensão.

Aos meus pais Elêr e Otávio, por sempre me incentivarem a estudar e, principalmente, por sempre acreditarem em mim. Está conquista também é de vocês! Tenho muito orgulho de vocês, obrigada por todos os ensinamentos da vida... vocês são meu exemplo de caráter, humildade, perseverança e amor.

Aos meus irmãos Fernanda e Tavinho e a minha querida sobrinha Julinha, pelo companheirismo, por sempre torcerem pelas minhas conquistas e por todo apoio e amor incondicional. Agradeço a minha família por compreender minha ausência durante toda esta longa jornada, foram tempos difíceis deixando de presenciar muitos momentos em família, mas tenho certeza de que serão compensados no futuro. Apesar da distância física vocês sempre estiveram presentes no meu coração e nas minhas orações.

Ao meu amado Volnei, pela paciência, compreensão, zelo, amor e companheirismo. Mais uma vez, você não poupou esforços para me apoiar e incentivar! Sem você ao meu lado, tenho certeza de que tudo seria mais difícil.

As minhas amigas, que se tornaram parte da minha família em Lavras, MG, Nayara, Evelize, Elesandra e Uasmim, obrigada pela amizade e por tornarem meu dia a dia mais leve. Sem vocês, com certeza essa trajetória teria sido mais árdua.

Aos meus amigos, Adriano e Matheus. Muito obrigada, pela parceria, por todo auxílio concedido durante todas as etapas deste trabalho e pelos conhecimentos repassados.

À Carla, minha amiga, e à Ana Cristina, pelo auxílio e suporte concedido em algumas fases deste trabalho, obrigada pela paciência de vocês.

Ao meu orientador prof. Dr. Tiago José Pires de Oliveira e ao meu coorientador prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli, obrigada por aceitarem supervisionar minha pesquisa, pela disposição dos recursos do laboratório, disponibilidade e ensinamentos repassados.

A todos os professores e técnicos do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira (PPGCTM) e da Engenharia (ABI) pela oportunidade de realização deste trabalho, por estarem dispostos a ajudar e pelos conhecimentos repassados.

Por fim, peço desculpas se, por falha minha, esqueci-me de agradecer algum amigo ou colega, aqui expesso meus mais sinceros agradecimentos a todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta durante esta fase da minha vida.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), e as instituições de financiamento à pesquisa: Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

A todos, muito obrigada!

“É muito melhor conquistar a sabedoria do que o ouro puro. É mais proveitoso obter o entendimento do que a prata mais valiosa.”

Provérbios 16:16

RESUMO GERAL

A elevada quantidade de água contida nas suspensões de micro/nanofibrilas (MFC/NFC) de celulose (>95%) é um dos principais obstáculos que limita à sua aplicação industrial e comercialização em larga escala. Assim, a secagem por pulverização pode ser uma alternativa para superar os problemas causados pela baixa concentração de sólidos. Contudo, produzir MFC/NFC em pó com capacidade de se redispersar novamente em suspensão e obter maior rendimento de secagem por pulverização são desafios que, ainda, precisam ser superados. O objetivo geral deste estudo foi investigar o efeito da adição de surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em suspensões de MFC/NFC sobre a eficiência de secagem por pulverização, seus efeitos nas MFC/NFC secas e na capacidade de redispersão dos materiais secos produzidos. Foram produzidas MFC/NFC não tratadas e pré-tratadas com silicato de sódio a concentração de 5% e 10% (m/m) e oxidadas com 2,2,6,6-tetrametilpiperidil-1-oxil (TEMPO). Em seguida, as MFC/NFC foram tratadas com o surfactante catiônico CTAB e, posteriormente, secas por pulverização. Em um segundo momento, foi investigado a capacidade de redispersão pelo método de ultrassom das MFC/NFC secas por pulverização, para produção de filmes celulósicos pelo método *casting*. Esta tese foi dividida em dois artigos. O primeiro artigo aborda sobre o rendimento do processo de secagem por pulverização das suspensões de MFC/NFC, bem como sobre a caracterização microestrutural, térmica, química e estabilidade em água das suspensões de MFC/NFC originais e das micropartículas secas por pulverização. O segundo artigo discute as propriedades microestruturais, físico-mecânica, ópticas, de barreira ao vapor de água e de superfície dos filmes produzidos com as suspensões originais e com as micropartículas redispersas por ultrassom. O maior rendimento de secagem foi obtido para as suspensões de MFC/NFC pré-tratadas com silicato de sódio e surfactante CTAB, S5-CTAB (48%) e S10-CTAB (51%), com menores viscosidades. As dimensões das MFC/NFC não foram preservadas após o processo de secagem por pulverização, contudo a fração cristalina de todas as partículas produzidas foi superior ao das MFC/NFC originais. Todos os materiais, MFC/NFC originais e micropartículas secas, foram estáveis termicamente a temperaturas elevadas (>200 °C). O ensaio de estabilidade em água revelou que a reação de oxidação foi essencial para se obter suspensões moderadamente estáveis tanto antes, como após a secagem por pulverização (Artigo 1). A redispersão das partículas agregadas foi favorecida para as MFC/NFC com adição de surfactante CTAB. Especificamente, os resultados comprovaram que para as MFC/NFC TEMPO-oxidadas os agregados foram totalmente rompidos, fornecendo filmes com elevada resistência à tração (87,8 MPa), excelente propriedade de barreira ao vapor de água (permeabilidade ao vapor de água 4,2 g mm/m² dia kPa; taxa de permeação ao vapor de água 353,7 g/m² dia) e maior transmitância óptica. Conclui-se que o rendimento de MFC/NFC em pó a partir do processo de secagem por pulverização pode ser maximizado empregando suspensões de MFC/NFC menos viscosas. Além disso, a adição de surfactante CTAB nas suspensões de MFC/NFC provou ser uma estratégia eficaz capaz de minimizar as alterações estruturais indesejáveis que resultam em agregação irreversível, o que facilita a redispersão das partículas secas produzidas.

Palavras-chave: Nanotecnologia. Spray-Dryer. Redispersão. Hornificação. Nanocelulose. Nanocompósitos. Biofilmes.

GENERAL ABSTRACT

The high amount of water present in cellulose micro/nanofibril (MFC/CNF) suspensions (>95%) is one of the main obstacles that limits its industrial application and large-scale commercialization. Thus, spray drying may be an alternative to overcome the problems caused by low solids concentration. However, producing powdered MFC/CNF with the ability to re-disperse into suspension and obtaining higher spray drying yields are challenges that still need to be overcome. The general objective of this study was to investigate the effect of adding cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) to MFC/CNF suspensions on the spray drying efficiency, its effects on the dried MFC/CNF, and the redispersibility of the produced dried materials. Untreated MFC/CNF were produced and pretreated with sodium silicate at 5% and 10% (w/w) concentration and oxidized with 2,2,6,6-tetramethylpiperidiny-1-oxyl (TEMPO). Then, the MFC/CNF were treated with the cationic surfactant CTAB and subsequently spray dried. In a second stage, the redispersibility by the ultrasonic method of the spray-dried MFC/CNF aggregates was investigated for the production of cellulosic films by casting method. This thesis was divided into two articles. The first article discusses the yield of the spray-drying process of MFC/CNF suspensions, as well as on the microstructural, thermal, chemical and water stability characterization of the original MFC/CNF suspensions and the spray-dried cellulosic microparticles. The second article discusses the microstructural, physicochemical, optical, water vapor barrier and surface properties of the films produced with the original suspensions and with the ultrasonically redispersed cellulosic microparticles. The highest drying yield was obtained for the MFC/CNF suspensions pretreated with sodium silicate and CTAB surfactant, S5-CTAB (48%) and S10-CTAB (51%), with lower viscosities. The dimensions of the MFC/CNF were not preserved after the spray drying process, however the crystalline fraction of all particles produced was higher than that of the original MFC/CNF. All materials, original and spray-dried MFC/CNF, were thermally stable at elevated temperatures (>200 °C). The water stability test revealed that the oxidation reaction was essential to obtain moderately stable suspensions both before and after spray drying (Article 1). Redispersion of the aggregated particles was favored for the MFC/CNF with addition of CTAB surfactant. Specifically, the results proved that for TEMPO-oxidized MFC/CNF the aggregates were completely broken, providing films with high tensile strength (87.8 MPa), excellent water vapor barrier property (water vapor permeability 4.2 g mm/m² day kPa; water vapor permeation rate 353.7 g/m² day) and higher optical transmittance. It is concluded that the yield of MFC/CNF powder from spray drying process can be maximized by employing less viscous MFC/CNF suspensions. Furthermore, the addition of CTAB surfactant in the MFC/CNF suspensions proved to be an effective strategy capable of minimizing undesirable structural changes resulting in irreversible aggregation, facilitating the redispersion of the produced dried particles.

Keywords: Nanotechnology. Spray-Dryer. Redispersion. Hornification. Nanocellulose. Nanocomposites. Biofilms.

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	12
1 INTRODUÇÃO GERAL	13
1.1 OBJETIVOS	16
1.1.1 Objetivo geral	16
1.1.2 Objetivos específicos	16
2 REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1 Celulose e nanocelulose	16
2.2 Secagem da nanocelulose	20
2.3 Secagem por pulverização (Spray Drying)	22
2.4 Modificação de carga de superfície das NFC com surfactante	27
3 CONSIDERAÇÕES GERAIS	32
4 ESTRUTURAÇÃO DA PESQUISA	33
REFERÊNCIAS	35
SEGUNDA PARTE – ARTIGOS	42
ARTIGO 1 - MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE NANOFIBRILAS CELULÓSICAS ASSOCIADA À SECAGEM POR PULVERIZAÇÃO: RENDIMENTO DE SECAGEM E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, TÉRMICA E QUÍMICA	43
ARTIGO 2 - EFEITO DE DIFERENTES PRÉ-TRATAMENTOS NA CAPACIDADE DE REDISPERSÃO DA CELULOSE MICROFIBRILADA SECA POR PULVERIZAÇÃO: ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOFILMES	89
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	132
6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	133

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO GERAL

A celulose é o constituinte orgânico mais abundante do mundo e é o componente químico majoritário na parede das células vegetais, podendo ser isolada de madeira, culturas agrícolas e entre outros materiais vegetais. Estima-se que mais de dez bilhões de toneladas de celulose sejam produzidas anualmente pelo reino vegetal, portanto, a celulose é considerada uma fonte praticamente inesgotável de matéria-prima para inúmeras aplicações (CAZÓN; VÁZQUEZ; VELAZQUEZ, 2018). O êxito do uso da celulose se deu devido à sua disponibilidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade e versatilidade. De fato, a versatilidade dos materiais à base de celulose abriu portas para uma ampla gama de aplicações, incluindo desenvolvimento de compósitos (TANPICHAI et al., 2022), embalagens (HUANG; WANG, 2022), hidrogéis (CHO; KOBAYASHI, 2021), aerogéis (CHHETRI et al., 2022), fibras e filamentos têxteis (ELSAYED, 2021).

Uma forma de potencializar ainda mais a aplicabilidade e as propriedades das fibras celulósicas é reduzindo-as em fragmentos de celulose menores, denominado nanocelulose, por meio de processos mecânicos, tratamentos químicos ou pela combinação de ambos. A nanocelulose produzida mecanicamente, também conhecida como celulose micro/nanofibrilada (MFC/NFC), é caracterizada por possuir elevada razão de aspecto (>100) (IWAMOTO; LEE; ENDO, 2014), com diâmetro menor que 100 nm e comprimento de vários micrômetros (JONOOBI et al., 2015). Essas características das MFC/NFC as tornam candidatas promissoras em aplicações como filmes nanoestruturados e como agente de reforço em embalagens/compósitos, devido à sua capacidade em melhorar as propriedades mecânicas, de barreira e ópticas (GUIMARÃES et al., 2022; HASSAN; FADEL; HASSAN, 2018; WU et al., 2019).

No entanto, as celulosas micro/nanofibriladas são processadas e dispersas em suspensões aquosas devido à sua natureza hidrofílica (GARDNER et al., 2008). Essa condição limita alguns usos das MFC/NFC, por exemplo, em polímeros apolares, onde a compatibilidade entre reforços hidrofílicos (NFC) e matrizes hidrofóbicas é baixa; assim, a dispersão de MFC/NFC na matriz não é adequada o que resulta em produtos com propriedades finais indesejáveis (AWAL; RANA; SAIN, 2015). Além disso, a elevada quantidade de água (~95%) presente nas suspensões celulósicas inviabiliza financeiramente o transporte, dificulta o armazenamento e aumenta os riscos de contaminação por microrganismos. Nesse contexto, para essas aplicações e para o

desenvolvimento comercial das nanoceluloses, é fundamental incluir a etapa de secagem.

A secagem por pulverização (*spray drying*) é uma das técnicas mais empregadas na indústria para secar suspensões aquosas devido à alta eficiência de evaporação e o tempo de contato muito curto com o meio de secagem, o que resulta em baixo custo operacional e em produtos de alta qualidade (ZHANG et al., 2018b). De fato, Peng, Gardner e Han, (2012) comprovaram que a secagem por pulverização mostrou ser um processo escalável e barato na secagem de celulose micro/nanofibriladas. Contudo, existem problemas durante a secagem por pulverização associados à deposição na parede da câmara de secagem devido à viscosidade/adesividade de certos materiais (NARDI; SILVEIRA; SIQUEIRA, 2020), como as MFC/NFC, o que afeta negativamente o rendimento do processo (< 30%) . Além disso, é amplamente aceito que a secagem das nanoceluloses leva à aglomeração irreversível (SINQUEFIELD et al., 2020), fenômeno denominado hornificação, que ocorre por causa da estrutura química das MFC/NFC, que contêm abundantes grupos hidroxilas (OH) na sua superfície disponíveis para o estabelecimento de ligações de hidrogênio.

Assim, quando as suspensões celulósicas são submetidas ao processo de desidratação, à medida que a água evapora as MFC/NFC se aproximam e formam ligações de hidrogênio entre si. Essas alterações morfológicas modificam as características únicas da nanocelulose, podendo prejudicar o seu uso para determinados fins. Em resposta a esses problemas, a adição de aditivos, como surfactantes, para melhorar o rendimento do processo e as características das MFC/NFC em pó pós-redispersão parece ser uma alternativa interessante. Os surfactantes podem minimizar/impedir a aglomeração das nanoceluloses durante o processo de secagem; como demonstrado por Esparza et al., (2019), que verificaram que a adição de surfactante nonilfenol etoxilato nas suspensões de nanocristais de celulose (CNC) ajudou a prevenir a aglomeração durante a secagem por pulverização, o que facilita a redispersão em água.

Ainda, Park et al., (2017) comprovaram que maior rendimento de secagem por SD pode ser alcançado com a adição de 2,5% de surfactante cloreto de didecildimetilamônio (CDDA) em suspensões de MFC/NFC. Essas diferentes abordagens trazem perspectivas promissoras quanto a eficiência do processo de secagem por SD e preservação das características das nanoceluloses pós-redispersão. No entanto, até o momento, poucos estudos sobre a influência da modificação

superficial aliada à secagem de suspensões de celulose microfibrilada por pulverização foram relatados, dessa forma outros modificadores químicos e/ou surfactantes devem ser explorados a fim de melhorar as características finais das partículas após a secagem e o rendimento de secagem.

A necessidade de produzir MFC/NFC secas para comercialização, compreender os aspectos importantes associados à secagem das MFC/NFC, bem como seus efeitos nas partículas secas foi o incentivo para o desenvolvimento dos estudos que compõem esta tese, que foi organizada em três partes: introdução geral (primeira parte), artigo 1 e artigo 2 (segunda parte) e considerações finais (terceira parte). Na introdução geral foi exposto o assunto central da tese, os obstáculos existentes que instigaram a elaboração dos artigos apresentados nesta tese, organização geral do conteúdo abordado, os objetivos gerais e específicos. Na primeira parte, ainda, foi apresentada uma breve revisão dos principais conteúdos e pesquisas associados à temática estudada. A segunda parte é dedicada ao estudo sobre a avaliação do rendimento de secagem por pulverização de nanofibrilas de celulose não tratadas e tratadas com silicato de sódio a concentração de 5% e 10% (m/m) e oxidadas com 2,2,6,6,-tetrametilpiperidini-1-oxil (TEMPO) e, posteriormente, modificadas com surfactante catiônico CTAB, bem como sobre a caracterização das propriedades microestruturais, térmicas e químicas das micropartículas celulósicas secas. Neste estudo, hipotetizamos que os tratamentos explorados poderiam aumentar a eficiência do processo de secagem por pulverização, bem como minimizar as alterações que ocorrem nas características das MFC/NFC durante o processo de desidratação. O segundo artigo abordou sobre o efeito dos tratamentos aplicados às nanofibrilas de celulose na capacidade de redispersão da celulose microfibrilada seca por pulverização. Neste estudo, levantamos a hipótese de que a adição de surfactante catiônico CTAB nas suspensões de MFC/NFC pré-tratadas minimizaria a formação de ligações de hidrogênio inter e intrafibrilas durante a secagem por pulverização e, com isso, o processo de redispersão por ultrassom dos agregados formados seria facilitado. Por fim, na terceira parte encerramos esta tese com as considerações finais apontando as principais conclusões dos estudos e sugestões para trabalhos futuros.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral do estudo foi investigar o efeito da adição de surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em suspensões de MFC/NFC sobre a eficiência de secagem por pulverização, seus efeitos nas MFC/NFC secas e na capacidade de redispersão dos materiais secos produzidos.

1.1.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral são propostos os seguintes objetivos específicos:

- a) Estudar o efeito do pré-tratamento da polpa celulósica em três condições (i) reação de oxidação mediada pelo radical TEMPO; (ii) tratamento alcalino com silicato de sódio a concentração de 5% (m/m); e (iii) 10% (m/m)) para se alcançar melhor adsorção do surfactante catiônico CTAB.
- b) Secar as MFC/NFC tratadas em diferentes condições sem e com adição de surfactante CTAB (5%) por meio do processo de pulverização.
- c) Caracterizar as propriedades morfológicas, térmicas e químicas das suspensões nanocelulósicas tratadas e não tratadas, bem como as partículas resultantes do processo de secagem.
- d) Estudar a capacidade de redispersão em água das suspensões de MFC/NFC e das respectivas partículas secas por pulverização.
- e) Redispersar as MFC/NFC em pó por meio do processo de ultrassonicação para a elaboração de filmes e definir o melhor tratamento a partir da determinação das propriedades microestruturais, ópticas, físico-mecânicas, de barreira e superfície dos filmes.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

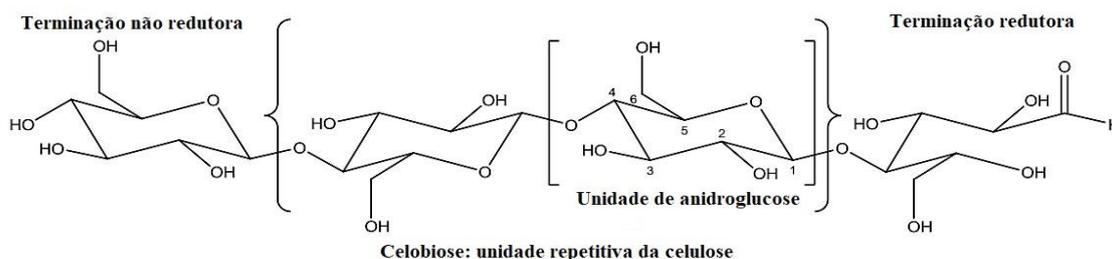
2.1 Celulose e nanocelulose

A celulose é o biopolímero mais abundante na natureza e uma importante fonte de matéria-prima industrial. Independentemente de sua origem, a celulose consiste num homopolímero linear formada exclusivamente por unidades de D-anidroglicopiranosose unidas por ligações glicosídicas do tipo β - (1 \rightarrow 4) (FENGEL; WEGENER, 1989). A cadeia de celulose possui uma extremidade redutora (grupo carbonila) e uma

extremidade não redutora (grupo OH). Embora a celulose seja semelhante em composição química, existem variações quanto a morfologia, grau de polimerização e cristalinidade devido às diferentes fontes celulósicas e métodos de extração (LAVOINE et al., 2012).

O grau de polimerização (GP) da celulose, definido com base no número de unidades de anidroglicose ligadas entre si por ligações glicosídicas, pode variar entre 10.000 a 15.000 (SJOSTROM, 1993). E a cristalinidade da celulose pode variar entre 20-90% de acordo com a sua origem (ASHORI; NOURBAKHS, 2010). Como observado na Figura 1, cada unidade de anidroglicose possui três grupos hidroxilas (OH) e, portanto, há a possibilidade de formar ligações de hidrogênio intermolecular e intramolecular. Essa característica reflete na orientação da estrutura cristalina, bem como nas propriedades físicas da celulose (JOHN; THOMAS, 2008).

Figura 1 - Estrutura molecular da β -D-anidroglicopiranosose.

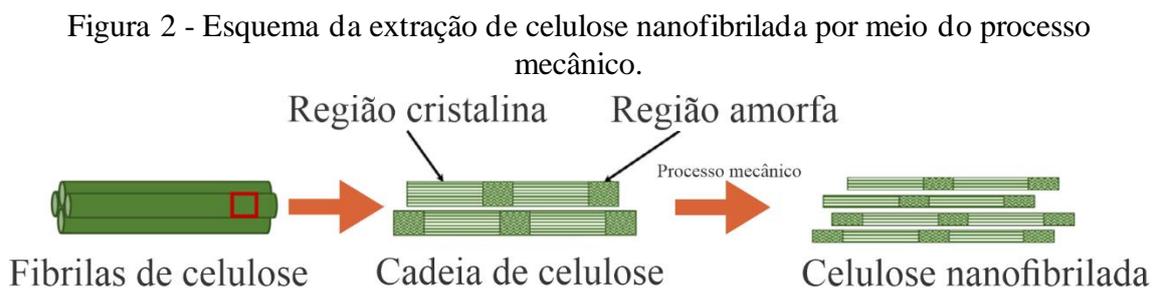


Fonte: Adaptado de Klemm et al. (2005).

As interações intramoleculares ocorrem entre grupos hidroxilas da mesma molécula e são responsáveis pela rigidez da cadeia celulósica. Já, as interações intermoleculares ocorrem entre grupos hidroxilas de cadeias adjacentes, formando microfibrilas de celulose, que por sua vez são agrupadas para formar fibras de celulose (FENGEL; WEGENER, 1989). Dentro das fibrilas de celulose, há regiões em que as cadeias de celulose estão dispostas em uma estrutura ordenada tridimensionalmente (cristalitos) e regiões completamente desordenada (amorfa). As regiões cristalinas conferem alta rigidez e resistência à celulose, enquanto as regiões amorfas contribuem para a flexibilidade. Portanto, por possuir estrutura semicristalina é possível extrair três principais tipos de nanocelulose: nanocristais de celulose (NCC), nanofibrilas de celulose (NFC) e microfibrila de celulose/celulose microfibrilada (MFC). Os nanocristais de celulose, geralmente, são obtidos por hidrólise ácida em condições

controladas de temperatura, agitação e tempo. Nesse processo de hidrólise ácida, as regiões amorfas são atacadas sem causar danos às regiões cristalinas. Os NCC são caracterizados por exibirem forma cilíndrica alongada e rígida, com diâmetro variando entre 3 e 5 nm e comprimento entre 50 e 500 nm (MOON et al., 2011).

Diferentemente dos nanocristais, as microfibrilas e nanofibrilas de celulose (MFC/NFC) são obtidas por meio de processos mecânicos e possuem regiões cristalinas e amorfas (BRINCHI et al., 2013). A principal distinção entre as MFC e as NFC baseia-se nas dimensões desses materiais. Em geral, as MFC apresentam dimensões maiores (diâmetro de 10 a 100 nm e comprimento de 500 a 10.000 nm) do que as NFC (diâmetro de 4 a 20 nm e comprimento de 500 a 2.000 nm) (MOON et al., 2011). Durante a extração de celulose micro/nanofibrilada, a suspensão de celulose é submetida várias vezes ao cisalhamento que provoca a clivagem transversal ao longo do eixo longitudinal da estrutura microfibrilar da celulose, o que resulta na extração de MFC/NFC (MOON et al., 2011), Figura 2.



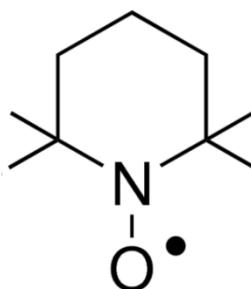
Fonte: adaptado de Phanthong et al., (2018).

Os métodos mecânicos mais utilizados para o preparo das MFC/NFC incluem, homogeneização de alta pressão (TURBAK; SNYDER; SANDBERG, 1983), esmerilhamento (Grinder) (TANIGUCHI; OKAMURA, 1998) e refino (KARANDE et al., 2011). Os diferentes processos e etapas (pré-tratamento) empregadas na obtenção de MFC/NFC e CNCs e as diferentes fontes celulósicas influenciam diretamente nas propriedades físico-químicas e morfológicas da nanocelulose final (LAVOINE et al., 2012).

Entre as nanoceluloses, a produção de MFC/NFC se mostra a opção mais ecológica e relativamente rápida e barata, pois requer pouca ou nenhuma adição de produtos químicos (pré-tratamento) e não necessita de longos tempos de preparo como a nanocelulose bacteriana (ALVES; FERRAZ; GAMELAS, 2019; TIBOLLA et al.,

2017). O maior desafio na produção de NFC é o alto gasto energético exigido durante o processo de desintegração mecânica. Entretanto, atualmente, a descoberta de pré-tratamentos, como a oxidação mediada por 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxil (TEMPO) (Figura 3) (SAITO et al., 2006), hidrólise enzimática (DE AMORIM DOS SANTOS et al., 2022; JANARDHANAN; SAIN, 2006) e tratamentos alcalinos (MASCARENHAS et al., 2022; MENDONÇA et al., 2022) têm facilitado a desintegração mecânica e, conseqüentemente, reduzido o consumo energético.

Figura 3 - Estrutura química do 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxil (TEMPO).



Fonte: Do autor (2022).

Nos últimos anos, a celulose micro/nanofibrilada recebeu considerável atenção devido às suas propriedades específicas que demonstram potencial para várias aplicações, tais como, revestimento para embalagens alimentícias (AMOROSO et al., 2022), revestimento superficial de membranas de filtração (BAI et al., 2019), revestimento de papéis para aprimorar suas propriedades (AL-GHARRAWI et al., 2022; HUTTON-PRAGER et al., 2022), aplicações farmacêuticas e biomédicas (JOSEPH et al., 2020; PANDEY, 2021), materiais retardadores de chama (FAROOQ et al., 2018) e produção de nanocompósitos (ARUN et al., 2022; ZABIHOLLAHI et al., 2020). Entre as diversas aplicações, os nanocompósitos com adição de nanofibrilas de celulose (NFC) têm sido extensivamente estudados em razão das características inerentes às NFC, como baixa densidade, biodegradabilidade, alta capacidade de reforço mecânico, superfície reativa, boas propriedades de barreira e entre outros. O módulo de Young específico, que é a razão entre o módulo de Young e a densidade da nanocelulose, é cerca de 65 J/g para as microfibrilas, ao passo que do aço é cerca de 25 J/g (DUFRESNE, 2013).

O potencial da nanocelulose como reforço mecânico em matrizes poliméricas é bem conhecido, entretanto em polímeros hidrofóbicos essa capacidade é limitada devido

à natureza hidrofílica das suspensões de celulose. Além disso, o uso de suspensões aquosas de nanocelulose em processos de fusão térmica, como extrusão e injeção, é prejudicial (PENG; GARDNER; HAN, 2012). Ainda, armazenar e transportar nanocelulose em suspensão aquosa diluída, além de encarecer os custos de transporte e armazenamento aumenta os riscos de contaminação e degradação da celulose por microrganismos (XU et al., 2022). Portanto, para minimizar os inconvenientes associados as operações logísticas das suspensões de nanocelulose, riscos de contaminação por microrganismos e produzir nanocompósitos à base de matrizes apolares que sejam industrialmente escaláveis, a secagem das NFC é fundamental.

2.2 Secagem da nanocelulose

Alguns estudos detalhados sobre a secagem de suspensões de NFC foram realizados por Peng et al., (2013); Peng; Gardner; Han, (2012); Peng; Han; Gardner, (2012). Nesses estudos, os autores avaliaram a influência de diferentes métodos de secagem (secagem ao ar, liofilização, secagem supercrítica e secagem por pulverização) nas características morfológicas, físicas, térmicas e no índice cristalinidade das NFC, Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades das micro/nanofibrilas de celulose secas por diferentes métodos de secagem.

Método de secagem	Propriedades			Temperatura inicial de degradação térmica (°C)
	Tamanho de partícula seca	Umidade (%)	Índice de cristalinidade (%)	
Secagem por pulverização	Diâmetros variando de nanômetros (300–400 nm) a micrometros (1,59–7,48 μm)	2,8 ± 0,1	82,1	367

Tabela 1 (Continuação)

Liofilização	Largura (dezenas a centenas de micrômetros) e comprimento (centenas de micrômetros)	$3,1 \pm 0,6$	80,7	350
Secagem Supercrítica	Diâmetros de cerca de 100 -200 nm	$1,9 \pm 0,1$	73,3	370
Secagem em estufa	Centenas de micrômetros a milímetros	$4,1 \pm 0,5$	74,9	375

Fonte: Dados médios obtidos dos seguintes estudos: Peng et al., 2013a, 2013b; Peng; Gardner; Han, 2012a; Peng; Han; Gardner, 2012a.

A secagem por pulverização proporcionou NFC com elevada estabilidade térmica e índice de cristalinidade (PENG et al., 2013a). Por outro lado, a secagem supercrítica preservou as dimensões em nanoescala das NFC, enquanto que na secagem por pulverização as partículas obtidas variaram de nanômetros a micrômetros (PENG; HAN; GARDNER, 2012). No entanto, o estudo realizado por Hammami e René, (1997) demonstrou que o processo de secagem por spray drying, em escala industrial, foi cerca de 4 a 5 vezes mais econômico do que o método de liofilização, em virtude do menor consumo energético e ao curto tempo de secagem.

Do ponto de vista de produção de nanocompósitos é desejável que a estabilidade térmica e o índice de cristalinidade sejam preservados durante a secagem. Conforme Alemdar e Sain, (2008) o aumento do número de regiões cristalinas aumenta a rigidez da nanocelulose, resultando em propriedades mecânicas superiores nos nanocompósitos reforçados com esse material. Niu et al., (2018) produziram filmes compósitos reforçados com nanofibras sem tratamento e modificada com breu (R-NFC); os autores demonstraram que os filmes reforçados com as R-NFC possuíam maior grau de cristalinidade ($63,42 \pm 0,27\%$) e apresentaram maiores propriedades mecânicas, no caso resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento na ruptura. Esse fenômeno também foi comprovado por Xu et al., (2021) que observaram que as propriedades

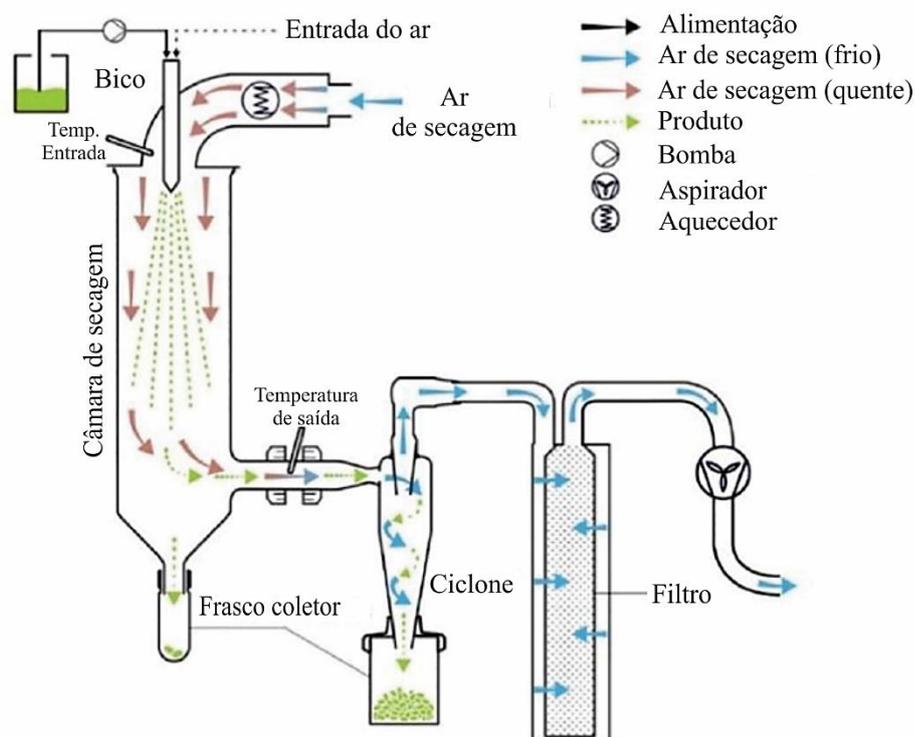
mecânicas dos compósitos foram diretamente proporcionais com a cristalinidade das NFC incorporadas como reforço na matriz de poli (ácido láctico).

No que diz respeito à estabilidade térmica da NFC, é importante que essa propriedade tenha o mínimo de alteração após o processo de secagem, tendo em vista que a estabilidade térmica influencia em processos fabris. Por exemplo, durante o processamento do compósito por extrusão, dependendo das condições, pode ocorrer ruptura severa das ligações inter e intramoleculares da nanocelulose, resultando em materiais desprovido de propriedades físicas e mecânicas (SILVA et al., 2017). Portanto, a nanocelulose seca por spray drying parece ser mais adequada para aplicação como reforço em compósitos, baseando-se nos resultados relatados por Peng et al., (2013), no qual a nanocelulose seca por esse método demonstrou maior grau de cristalinidade e estabilidade térmica.

2.3 Secagem por pulverização (Spray Drying)

A secagem por pulverização é um método bem estabelecido que tem sido utilizado em diversos setores, incluindo indústrias alimentícias (O’SULLIVAN et al., 2019; SHISHIR; CHEN, 2017) e farmacêuticas (ARPAGAUS et al., 2018). O processo de secagem por pulverização é uma operação contínua de secagem rápida que combina várias etapas (Figura 4) é automaticamente controlado e que pode ser aplicado tanto em materiais sensíveis ao calor como em materiais resistentes ao calor (KESHANI et al., 2015).

Figura 4 - Esquema do processo convencional de secagem por pulverização.



Fonte: Arpagaus et al., (2017).

Durante a pulverização os sólidos dispersos em um fluido são bombeados para o bico atomizador, no qual são geradas pequenas gotículas. A alimentação pode estar na forma de solução, suspensão, emulsão ou pasta. O objetivo da pulverização é aumentar substancialmente a área superficial da partícula, para que em contato com a corrente de ar quente, na câmara de secagem, a transferência de calor e massa seja eficiente e o solvente contido no material sólido seja evaporado rapidamente ocasionando, assim, mínimos danos térmicos ao produto (FILKOVA; MUJUMDAR, 1995; O'SULLIVAN et al., 2019). Após a pulverização, o solvente nas gotículas é removido pela corrente de ar quente, presente na câmara de secagem, levando à formação de partículas secas que são separadas da corrente de gás por meio de um ciclone e, em seguida, depositadas em um frasco coletor. De acordo com Murugesan e Orsat (2012) as taxas de transferência de calor e massa dependem tanto do diâmetro das gotículas como da velocidade relativa do ar e das partículas pulverizadas.

Na câmara de secagem, a corrente de ar quente pode fluir nas seguintes direções: co-corrente, contracorrente ou ciclo misto. Conforme Gharsallaoui et al., (2007) para materiais termicamente sensíveis a direção co-corrente é preferível, visto que o material líquido é pulverizado no mesmo sentido que a corrente de ar quente ocorrendo o contato

do material mais úmido com o ar mais quente. Dessa forma, após a evaporação do solvente o ar de secagem se desloca para a parte inferior do equipamento em temperatura inferior à de entrada isso, portanto, limita a degradação térmica das partículas. Já no fluxo contracorrente o material é pulverizado no sentido oposto a corrente de ar quente, no qual partículas secas são expostas a altas temperaturas, o que limita esse sistema a produtos termossensíveis (GHARSALLAOUI et al., 2007).

Poucos estudos, até o momento, investigaram os efeitos da secagem por pulverização nas propriedades finais das partículas de celulose micro/nanofibrilada. Contudo, sabe-se que as propriedades físico-químicas das partículas finais podem ser controladas ajustando os parâmetros do processo de pulverização, design do equipamento e as características do material de entrada (KESHANI et al., 2015; TONON; BRABET; HUBINGER, 2008). Em relação ao processo, os principais parâmetros são o tipo de atomizador, a vazão de alimentação, vazão do ar de secagem e a temperatura de entrada e saída (SINGH; VAN DEN MOOTER, 2016).

A etapa de atomização é responsável pela distribuição e tamanho das partículas pulverizadas e, portanto, é influenciada pelo tipo de atomizador, vazão do ar e de alimentação. Os bicos atomizadores comerciais mais comuns são os atomizadores rotativos, bico de pressão e o duplo fluido (pneumático). De acordo com o tipo de atomizador é possível obter partículas com diferentes diâmetros, por exemplo, o bico de pressão e o duplo fluido formam partículas menores e têm melhor dispersão em comparação com o bico rotativo (SHISHIR; CHEN, 2017). Além disso, o duplo fluido é o pulverizador mais utilizado na pulverização de dispersões viscosas, no qual envolve o impacto da alimentação líquida com o ar comprimido provocando a desintegração do líquido em pequenas gotículas (HEDE; BACH; JENSEN, 2008; HINDS, 1999). Segundo Mandato et al., (2012) o tamanho da partícula é diretamente proporcional à taxa de alimentação e inversamente proporcional à vazão de ar. A vazão de alimentação regula a secagem das partículas influenciando o tempo de permanência das partículas na câmara de secagem e, conseqüentemente, o rendimento. De acordo com Vehring, Foss e Lechuga-Ballesteros (2007) a vazão de alimentação deve ser ajustada para garantir a secagem eficiente das partículas sólidas antes que elas entrem em contato com a parede do secador.

A temperatura do ar de entrada é diretamente proporcional à taxa de secagem e à umidade final das partículas. Baixas temperaturas podem causar a secagem incompleta das partículas e com isso há maior tendência de aglomeração e aderência nas paredes da

câmara de secagem afetando, diretamente, o rendimento (ZIAEE et al., 2019). Por outro lado, temperaturas muito elevadas podem contribuir para a formação rápida de uma camada sólida na superfície das partículas retendo vapores e solventes na parte interna (SINGH; VAN DEN MOOTER, 2016). Esse gradiente de pressão na parte interna e externa das gotículas impede a formação adequada resultando em partículas porosas, ocas ou fragmentadas (SHISHIR; CHEN, 2017). No sistema spray dryer não é possível controlar ao mesmo tempo a temperatura de entrada e de saída, logo ao controlar a temperatura do ar de entrada, a temperatura do ar de saída é em função dessa. Assim, a temperatura de saída deve ser mantida em condições inferiores à degradação térmica da partícula seca, caso contrário poderá ocorrer a deterioração do material. Portanto, é fundamental realizar experimentos para otimizar o processo de secagem por pulverização para obter um material livre de umidade, sem que ocorra a degradação térmica.

Em relação ao material, entre as características mais relevantes incluem-se a viscosidade e teor de sólidos (SHISHIR; CHEN, 2017). A viscosidade e o teor de sólidos da alimentação são conhecidos por afetar o diâmetro médio das partículas formadas por pulverização. Suspensões com alta viscosidade demandam mais energia/pressão para a formação das gotículas devido ao aumento de forças de atrito interno. Assim, sob condições de pulverização constante, partículas maiores são formadas (WITTNER; KARBSTEIN; GAUKEL, 2018). O teor de sólidos influencia a viscosidade da suspensão e, conseqüentemente, a pulverização e a secagem das partículas. Quanto maior o teor de sólidos da suspensão, maior a viscosidade e, portanto, a possibilidade de se obter partículas aglomeradas, de formato irregular e, geralmente, com diâmetro médio maior (PIÑÓN-BALDERRAMA et al., 2020).

Alguns estudos que relataram sobre a secagem de MFC/NFC por pulverização observaram que a vazão do ar de atomização (PENG; HAN; GARDNER, 2012) e o teor de sólidos da suspensão de alimentação (ŽEPIČ et al., 2014) foram os principais parâmetros que influenciaram no tamanho final das partículas secas. A influência da concentração de alimentação e de alguns parâmetros do processo de secagem por pulverização sobre a morfologia das MFC/NFC são apresentados na Tabela 2.

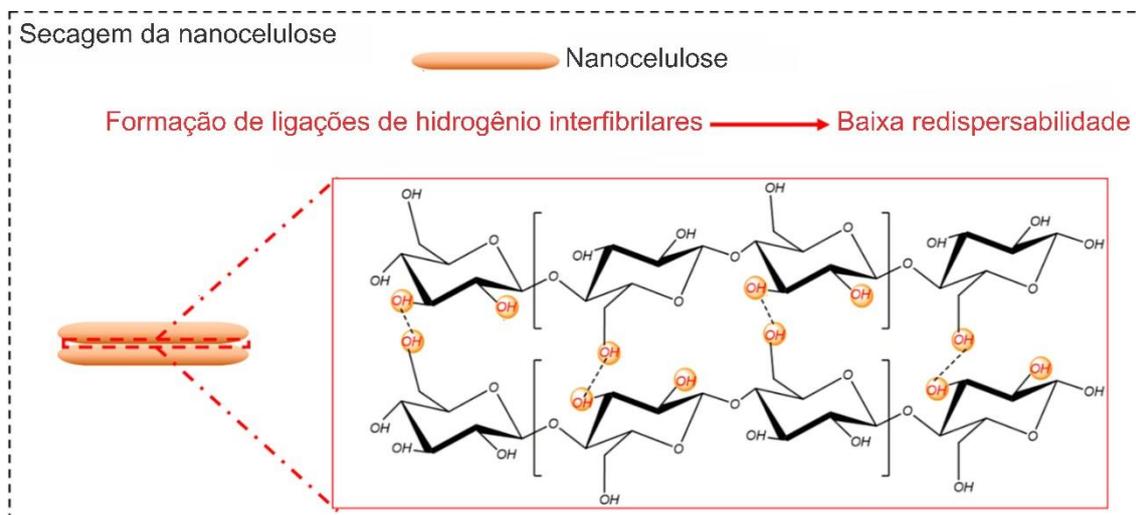
Tabela 2 - Fatores que influenciam nas características morfológicas das micro/nanofibrilas de celulose secas por pulverização.

Parâmetros do processo de secagem por pulverização				Característica morfológica
Vazão do ar de atomização (L/h)	Temp. de saída (°C)	Temp. de entrada (°C)	Concentração de sólidos (%)	Diâmetro de partícula (µm)
410	86	-	1	4,24
	93	-	2	4,21
540	74	-	1	4,09
	76	-	2	3,95
-	40-60	160-170	2,5	3-15
-	40-60	160-170	0,5	1-3

Fonte: Dados médios obtidos dos seguintes estudos: Peng; Han; Gardner, 2012a e Žepič et al., 2014.

Segundo Zimmermann et al., (2016) o tamanho e o tipo de nanocelulose também influenciam o tamanho e as propriedades finais das partículas secas. De forma geral, as NFC tendem a aglomerar-se com mais facilidade, em comparação com as NCC, apresentando partículas com maior tamanho e irregularidade. Essa característica também foi identificada por Peng et al., (2013). Após a secagem da nanocelulose observa-se a sua aglomeração, isso ocorre porque a distância entre as nanoceluloses diminui gradativamente durante o processo de secagem; assim, devido à aproximação das nanoceluloses, ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas das fibrilas adjacentes (interfibrilares) são formadas (Figura 5), resultando na agregação do material celulósico, o que dificulta o processo de reumedecimento e redispersão (POSADA et al., 2020; SINQUEFIELD et al., 2020).

Figura 5 - Representação ilustrativa da formação de ligações de hidrogênio interfibrilares.



Ainda, durante a desidratação das suspensões de nanocelulose ligações de hidrogênio irreversíveis intrafibrilares são desenvolvidas, resultando numa estrutura rígida de nanocelulose, tal fenômeno é conhecido como hornificação (SALMÉN; STEVANIC, 2018; XU et al., 2022). Essas alterações promovidas durante a secagem das suspensões nanocelulósicas podem provocar a perda das propriedades e funcionalidade desses nanomateriais (BECK; BOUCHARD; BERRY, 2012). Dessa forma, para prevenir/minimizar a formação de ligações de hidrogênio durante a secagem das nanoceluloses, a modificação química e/ou uso de aditivos tem sido uma abordagem frequentemente relatada (ESPARZA et al., 2019; EYHOLZER et al., 2010; FAIRMAN, 2014; KIM et al., 2022; LI et al., 2018; LIIMATAINEN et al., 2014; MISSOUM; BRAS; BELGACEM, 2012; VELÁSQUEZ-COCK et al., 2018).

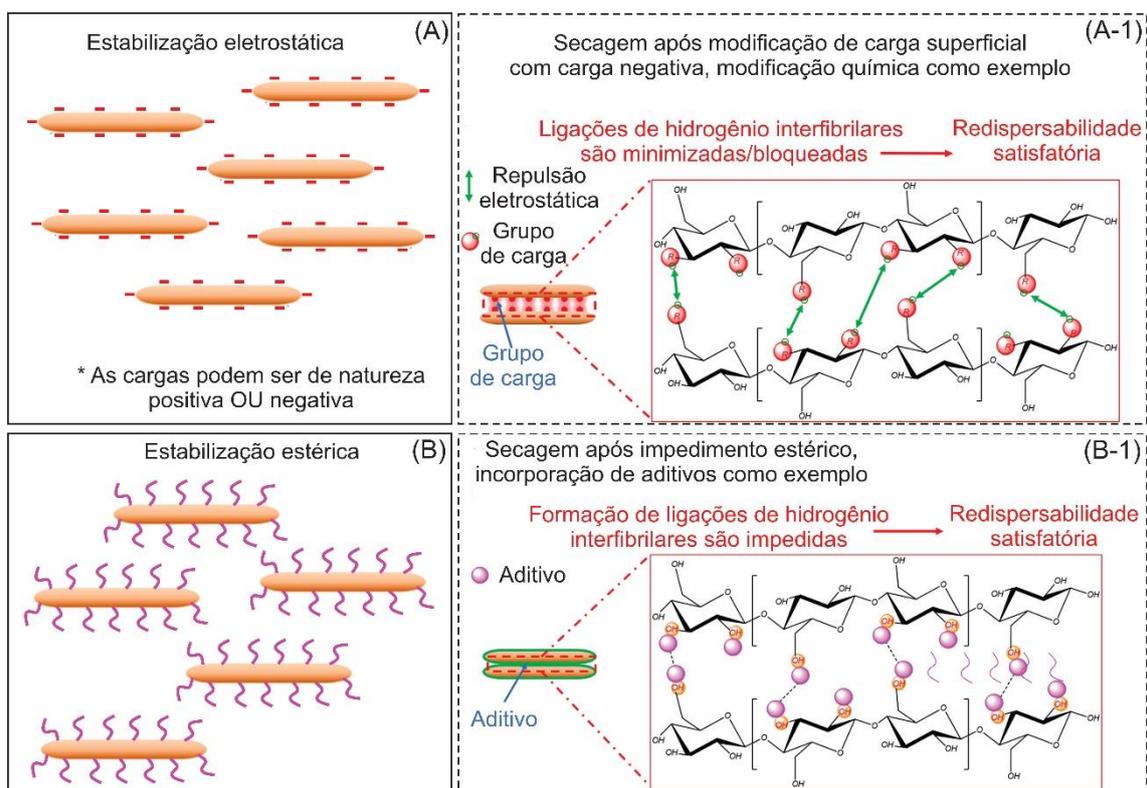
2.4 Modificação de carga de superfície das NFC com surfactante

Duas situações devem ser atendidas para que as ligações de hidrogênio sejam estabelecidas nas nanoceluloses: 1) grupos hidroxila livres e 2) a proximidade de dois grupos hidroxila livres (0,25 nm - 0,35 nm) (GARDNER et al., 2008; HE; ZHU; INOUE, 2004; JEFFREY; JEFFREY, 1997). Portanto, tanto a substituição dos grupos hidroxila livres (p. ex., introdução de grupos carboxilas) quanto o aumento da distância

entre os grupos hidroxila (p. ex. inserção de grupos volumosos) podem aumentar a redispersibilidade da nanocelulose (XU et al., 2022).

Dessa forma, para minimizar a formação de agregados em suspensões de NFC, geralmente são adotadas duas principais estratégias: estabilização estérica ou/estabilização eletrostática (EYHOLZER et al., 2010). A Figura 6 ilustra como ocorre a estabilização da nanocelulose pelos mecanismos estérico e eletrostático.

Figura 6 - Mecanismos possíveis de estabilização da nanocelulose.

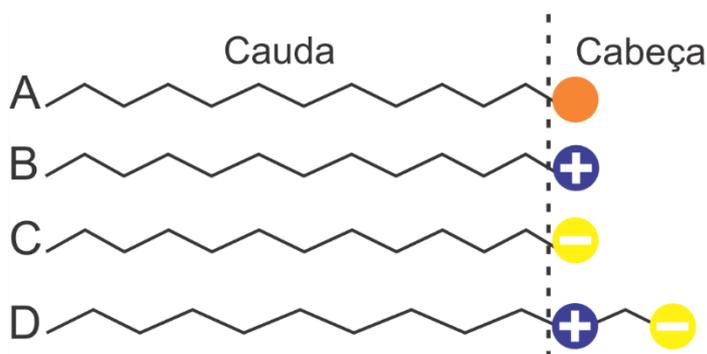


Fonte: Adaptado de Xu et al., (2022).

Na estabilização eletrostática, as nanoceluloses são repelidas devido à interação entre moléculas carregadas eletricamente na superfície (Figura 4 A e A-1). Surfactantes aniônicos e catiônicos atuam com esse tipo de mecanismo. Já, no impedimento estérico, moléculas são adsorvidas sobre a superfície das nanoceluloses, formando uma barreira que impede que estas se aproximem (Figura 4 B e B-1). Surfactantes não iônicos e polímeros em suspensões agem dessa forma. Os surfactantes são compostos orgânicos que possuem caráter anfifílico, ou seja, contém grupos hidrofóbicos (as chamadas caudas) e grupos hidrofílicos (as chamadas cabeças) (MISSOUM; BELGACEM; BRAS, 2013). Os surfactantes, normalmente, são

classificados de acordo com a natureza do seu grupo polar em não iônicos, catiônicos, aniônicos e anfóteros, Figura 7.

Figura 7 - Ilustração esquemática dos surfactantes não iônicos (A), surfactantes catiônicos (B), aniônicos (C), anfóteros (D).

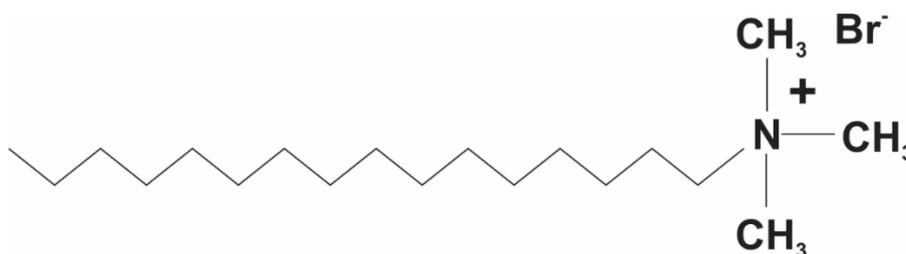


Fonte: Do autor (2022).

De acordo com Raisipour-Shirazi, Ahmadi e Garmabi, (2018) a simples adição de surfactantes aniônicos ou catiônicos pode ser empregada para diminuir a tensão superficial e evitar a agregação das MFC/NFC. Além disso, a redução da tensão superficial - devido a adição de surfactantes - influencia a eficiência do processo de secagem por pulverização, propiciando a formação de gotículas menores e aumentando a taxa de pulverização (OLIVEIRA; PETROVICK, 2010).

Os surfactantes catiônicos comumente empregados na modificação de superfície da nanocelulose contém trimetilamônio como grupo principal (ALOULOU et al., 2004). O brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) ((C₁₆ H₃₃) N (CH₃)₃ Br) é um surfactante catiônico, cuja estrutura contém uma longa cadeia hidrocarbônica (hidrofóbica) ligada à um grupo catiônico de amônio quaternário, Figura 8.

Figura 8 - Estrutura do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).



Fonte: Do autor (2022).

Segundo Tardy et al., (2017) e Paria, Manohar e Khilar, (2005) na interação entre materiais celulósicos e surfactantes catiônicos a reação cinética tende ser mais rápida e as forças de interação mais fortes, comparados com outras classes de surfactantes. A interação entre surfactantes catiônicos e materiais celulósicos é influenciada pela presença ou ausência de grupos aniônicos na superfície das nanoceluloses, como os carboxilato, sulfato e fenolatos. Esses grupos favorecem as interações eletrostáticas entre o surfactante e a superfície da nanocelulose. A presença desses grupos funcionais na superfície da nanocelulose resultam de componentes residuais presentes na matéria-prima após a polpação, branqueamento ou outros tratamentos químicos; por exemplo o grupo carboxilato pode se originar das hemiceluloses (MISSOUM; BRAS; BELGACEM, 2012) ou de tratamentos, como a oxidação mediada pelo radical TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil), por outro lado o grupo sulfato resulta da hidrólise com ácido sulfúrico. O grupo fenolato provém da lignina residual, extrativos e proteínas presentes nas fibras lignocelulósicas (LINDSTRÖM, 2017; TARDY et al., 2017).

Algumas propriedades das MFC/NFC com diferentes tipos de surfactantes estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades das micro/nanofibrilas de celulose tratadas com diferentes tipos de surfactantes.

Material	Método de secagem	Tipo/concentração de surfactante	Morfologia	Ângulo de contato (°)	Índice de tração (Nm/g)
NFC	Spray drying	CDDA 1,0%	9,06	-	-
		CDDA 2,5%	7,88	-	-
		CDDA 5,0%	7,26	-	-
NFC TEMPO-oxidada	Spray drying	CDDA 1,0%	9,89	-	-
		CDDA 2,5%	9,9	-	-
		CDDA 5,0%	9,93	-	-
NFC TEMPO-oxidada	Estufa	CTAB (0,81 mmol/L)	-	~77	~50

Tabela 3 (Continuação)

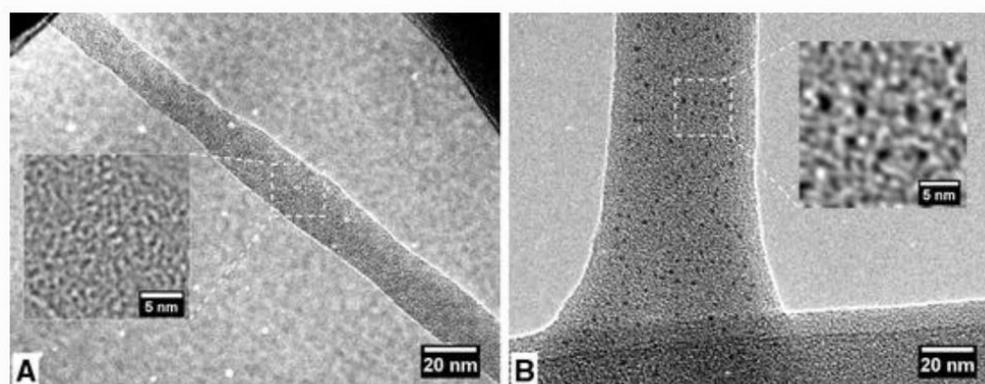
NFC					
TEMPO-oxidada	Estufa	CTAB (3,6 mmol/L)	-	~75	~98
NFC		DDAB (0,63 mmol/g)	-	67,7 ± 1,6	-
TEMPO-oxidada	Estufa	DDAB (1,28 mmol/g)	-	59,7 ± 1,9	-

Fonte: Dados médios obtidos dos seguintes estudos: Park et al., 2017; Syverud et al., 2011a e Xhanari et al., 2011.

Park et al., (2017) demonstraram que o diâmetro médio das partículas de celulose secas por pulverização tenderam a reduzir conforme o aumento da concentração de surfactante cloreto de didecildimetilamônio (CDDA) nas suspensões de NFC. Por outro lado, não houve efeito significativo com a adição de CDDA no diâmetro médio das micropartículas produzidas a partir da secagem por pulverização das NFC TEMPO - oxidadas. Os autores Syverud et al., (2011) demonstraram que a modificação de nanofibrilas (pré-tratadas com oxidação TEMPO) com CTAB, resultou no aumento da hidrofobicidade da superfície das NFC. A mesma tendência foi reportada no estudo de Xhanari et al., (2011) que observaram um ligeiro acréscimo na hidrofobicidade da superfície de NFC TEMPO-oxidadas após a adição do surfactante brometo de didecildimetilamônio (DDAB).

Fairman et al., (2014) mostraram que adição do surfactante CTAB (5% em massa) na suspensão de nanofibras impediu a formação de ligações de hidrogênio entre as fibrilas celulósicas após a secagem. Esses autores também relataram que após a secagem não foi possível recuperar as propriedades das NFC tratadas com quantidades inferiores a 5% em massa do surfactante CTAB. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), comprovaram a adsorção do CTAB sobre as superfícies das nanofibrilas, Figura 9. Os pontos pretos (Fig 9 b) são, possivelmente, as moléculas do surfactante CTAB adsorvidos nas superfícies das NFC.

Figura 9 - a) HRTEM da NFC não modificada; b) HRTEM da NFC modificada por CTAB. (Aumento de 100.000 x).



Fonte: (SYVERUD et al., 2011b).

Além de melhorar as características hidrofóbicas das nanoceluloses, a adição de surfactantes catiônicos com grupos de amônio quaternário pode proporcionar materiais com propriedades antimicrobianas, devido às suas propriedades antissépticas e germicidas (LITTUNEN et al., 2016; SAINI et al., 2016). Ainda, muitos estudos têm aplicado o surfactante CTAB em suspensões de nanocelulose para o desenvolvimento de novos materiais à base de celulose, tais como espumas absorventes (MARIANO et al., 2018), carreadores para sistemas de liberação controlada de fármacos (GUPTA; RAGHAV, 2020; PUTRO et al., 2019; RAGHAV; SHARMA; KENNEDY, 2021; ZAINUDDIN et al., 2021) e modificadores reológicos (GAHROOEE et al., 2021; XIN et al., 2013). Tais vantagens, podem, portanto, expandir a aplicação das nanoceluloses em setores no qual, até o momento, seu uso é limitado.

3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Devido à abundância de grupos hidroxilas, a nanocelulose forma ligações de hidrogênio entre as nanofibrilas adjacentes durante a secagem. Esse efeito resulta em agregados de nanoceluloses, em consequência, a redispersão desses nanomateriais ao reumedecer se torna um desafio. De acordo com a literatura apresentada, muitas estratégias têm sido estudadas visando minimizar os efeitos ocorridos durante a secagem das suspensões de nanocelulose. Basicamente, tais técnicas se baseiam em bloquear/substituir os grupos hidroxilas presentes na estrutura química das nanoceluloses, prevenindo/minimizando a formação de ligações de hidrogênio interfibrilares por interações eletrostáticas ou estéricas. A incorporação de surfactantes

pode ser uma estratégia eficaz para reduzir as interações interfibrilares e melhorar a eficiência do processo de secagem por SD. Além disso, o uso de surfactantes pode conferir novas funcionalidades nas MFC/NFC para aplicações específicas, por exemplo, como excipiente para a liberação controlada de medicamentos.

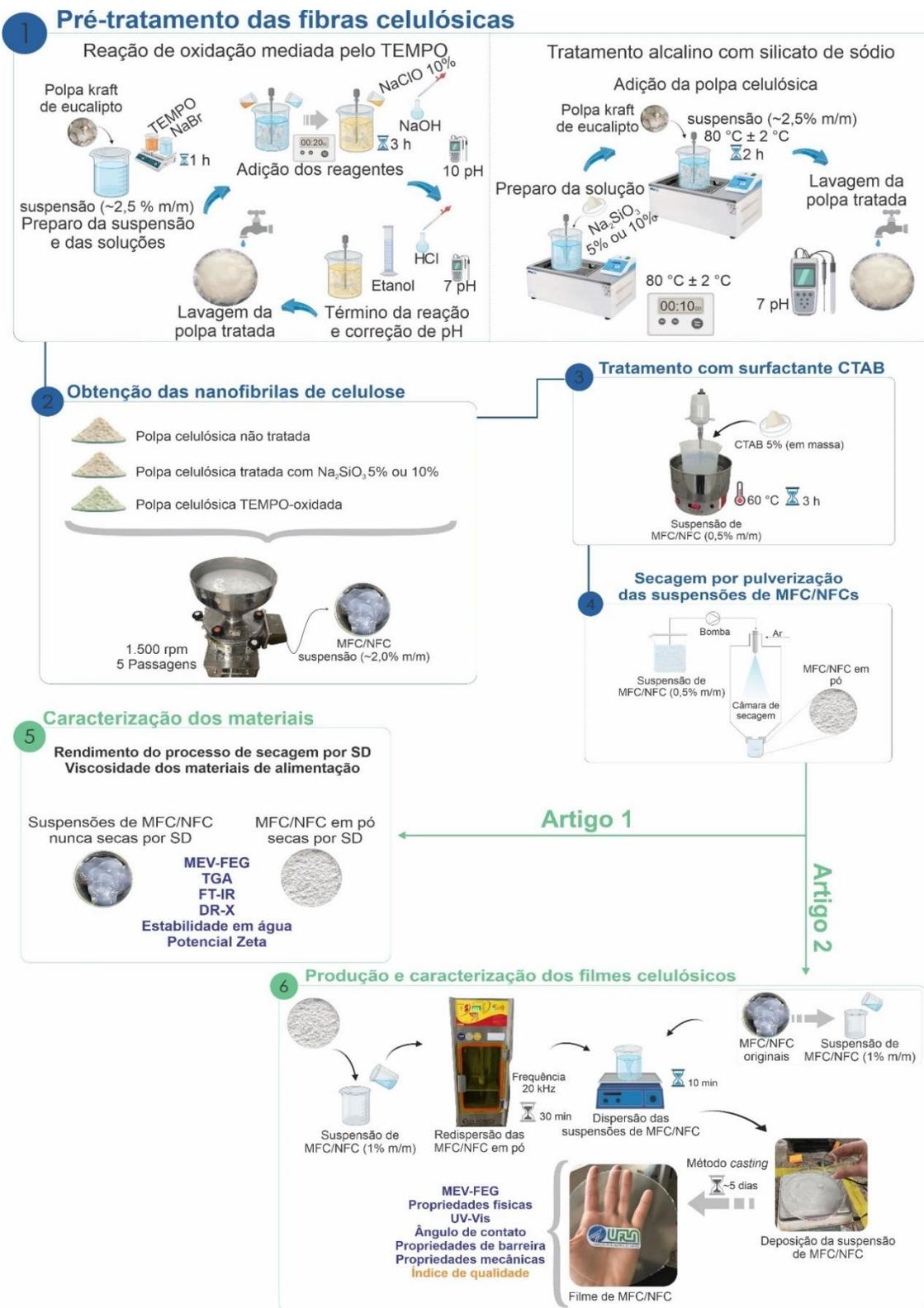
A partir dessa breve revisão, pode-se constatar que a secagem das nanoceluloses atrelada à preservação das suas características únicas, ainda, é um assunto amplamente discutido. Sabendo que as características intrínsecas dos materiais precursores e as diferentes técnicas de secagem podem resultar em materiais com características variáveis, mais pesquisas podem ser realizadas com outros aditivos, como surfactantes catiônicos, para demonstrar a relação entre as interações interfibrilares durante o processo de secagem. Esses estudos são de grande importância, pois podem fornecer novas descobertas quanto a redispersão das MFC/NFC secas, trazendo grandes benefícios para a comercialização e aplicação desses nanomateriais. Portanto, a presente tese buscou explorar o efeito do uso do surfactante catiônico CTAB nas suspensões de MFC/NFC não tratadas e tratadas pela solução alcalina de silicato de sódio e pela reação de oxidação mediada pelo TEMPO sobre os aspectos da secagem por pulverização, bem como seus efeitos nas micropartículas secas. Ainda, o principal diferencial desta pesquisa inclui o estudo da redispersão das micropartículas de celulose secas por pulverização para a confecção de filmes celulósicos e a caracterização dos filmes produzidos.

4 ESTRUTURAÇÃO DA PESQUISA

Os trabalhos desenvolvidos ao longo desta tese originaram dois artigos, portanto a pesquisa foi estruturada em duas partes: i) Artigo 1, dedicado ao estudo sobre a avaliação do rendimento de secagem por pulverização de nanofibrilas de celulose não tratadas e tratadas com silicato de sódio a concentração de 5% e 10% (m/m) e oxidadas com 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oxil (TEMPO) e, posteriormente, modificadas com surfactante catiônico CTAB, bem como sobre a caracterização das propriedades microestruturais, térmicas e químicas das micropartículas celulósicas secas; e ii) Artigo 2, direcionado para o efeito dos tratamentos aplicados às nanofibrilas de celulose na capacidade de redispersão da celulose microfibrilada seca por pulverização para a produção de filmes celulósicos. O fluxograma das etapas metodológicas empregadas

nesta tese está apresentado na Figura 10. Todas as atividades propostas na metodologia foram realizadas, exclusivamente, em laboratório.

Figura 10 - Fluxograma da estrutura geral da pesquisa.



Fonte: Do autor (2022).

REFERÊNCIAS

- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 2, p. 557–565, fev. 2008.
- AL-GHARRAWI, M. et al. The influence of barrier pigments in waterborne barrier coatings on cellulose nanofiber layers. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 19, n. 1, p. 3–14, jan. 2022.
- ALOULOU, F. et al. Adsorption of cationic surfactants and subsequent adsolubilization of organic compounds onto cellulose fibers. **Colloid and Polymer Science**, v. 283, n. 3, p. 344–350, 2004.
- ALVES, L.; FERRAZ, E.; GAMELAS, J. A. F. Composites of nanofibrillated cellulose with clay minerals: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 272, p. 101994, out. 2019.
- AMOROSO, L. et al. Sustainable Cellulose Nanofiber Films from Carrot Pomace as Sprayable Coatings for Food Packaging Applications. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 10, n. 1, p. 342–352, 10 jan. 2022.
- ARPAGAUS, C. et al. Nanocapsules formation by nano spray drying. Em: **Nanoencapsulation technologies for the food and nutraceutical industries**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 346–401.
- ARPAGAUS, C. et al. Nano spray drying for encapsulation of pharmaceuticals. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 546, n. 1–2, p. 194–214, jul. 2018.
- ARUN, R. et al. Biodegradable nano composite reinforced with cellulose nano fiber from coconut industry waste for replacing synthetic plastic food packaging. **Chemosphere**, v. 291, p. 132786, mar. 2022.
- ASHORI, A.; NOURBAKHS, A. Performance properties of microcrystalline cellulose as a reinforcing agent in wood plastic composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 41, n. 7, p. 578–581, out. 2010.
- BAI, L. et al. Surface coating of UF membranes to improve antifouling properties: A comparison study between cellulose nanocrystals (CNCs) and cellulose nanofibrils (CNFs). **Chemosphere**, v. 217, p. 76–84, fev. 2019.
- BECK, S.; BOUCHARD, J.; BERRY, R. Dispersibility in Water of Dried Nanocrystalline Cellulose. **Biomacromolecules**, v. 13, n. 5, p. 1486–1494, 14 maio 2012.
- BRINCHI, L. et al. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 1, p. 154–169, abr. 2013.
- DE AMORIM DOS SANTOS, A. et al. Comparison of pre-treatments mediated by endoglucanase and TEMPO oxidation for eco-friendly low-cost energy production of cellulose nanofibrils. **Environmental Science and Pollution Research**, 17 ago. 2022.

- DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials today**, v. 16, n. 6, p. 220–227, 2013.
- ESPARZA, Y. et al. Aggregate morphology and aqueous dispersibility of spray-dried powders of cellulose nanocrystals. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 43, p. 19926–19936, 2019.
- EYHOLZER, CH. et al. Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form. **Cellulose**, v. 17, n. 1, p. 19–30, fev. 2010.
- FAIRMAN, E. Avoiding aggregation during drying and rehydration of nanocellulose. 2014.
- FAIRMAN, E. et al. Avoiding Aggregation During Drying and Rehydration of Nanocellulose. p. 60, 2014.
- FAROOQ, M. et al. Eco-friendly Flame-Retardant Cellulose Nanofibril Aerogels by Incorporating Sodium Bicarbonate. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 32, p. 27407–27415, 15 ago. 2018.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1989.
- FILKOVA, I.; MUJUMDAR, A. S. Industrial spray drying systems. **Handbook of industrial drying**, v. 1, p. 263–308, 1995.
- GAHROOEE, T. R. et al. Rheological characterization of CNC-CTAB network below and above critical micelle concentration (CMC). **Carbohydrate Polymers**, v. 257, p. 117552, 2021.
- GARDNER, D. J. et al. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. **Journal of adhesion science and technology**, v. 22, n. 5–6, p. 545–567, 2008.
- GHARSALLAOUI, A. et al. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. **Food Research International**, v. 40, n. 9, p. 1107–1121, nov. 2007.
- GUPTA, R. D.; RAGHAV, N. Nano-crystalline cellulose: Preparation, modification and usage as sustained release drug delivery excipient for some non-steroidal anti-inflammatory drugs. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 147, p. 921–930, mar. 2020.
- HAMMAMI, C.; RENÉ, F. Determination of freeze-drying process variables for strawberries. **Journal of Food Engineering**, v. 32, n. 2, p. 133–154, maio 1997.
- HE, Y.; ZHU, B.; INOUE, Y. Hydrogen bonds in polymer blends. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 10, p. 1021–1051, 2004.
- HEDE, P. D.; BACH, P.; JENSEN, A. D. Two-fluid spray atomisation and pneumatic nozzles for fluid bed coating/agglomeration purposes: A review. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 14, p. 3821–3842, jul. 2008.

HINDS, W. C. **Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles.** [s.l.] John Wiley & Sons, 1999.

HUTTON-PRAGER, B. et al. Investigation of cellulose nanocrystals (CNC) and cellulose nanofibers (CNF) as thermal barrier and strengthening agents in pigment-based paper coatings. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 19, n. 1, p. 337–346, jan. 2022.

JANARDHANAN, S.; SAIN, M. M. Isolation of cellulose microfibrils—an enzymatic approach. **Bioresources**, v. 1, n. 2, p. 176–188, 2006.

JEFFREY, G. A.; JEFFREY, G. A. **An introduction to hydrogen bonding.** [s.l.] Oxford university press New York, 1997. v. 12

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate polymers**, v. 71, n. 3, p. 343–364, 2008.

JOSEPH, B. et al. Cellulose nanocomposites: Fabrication and biomedical applications. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 5, n. 4, p. 223–237, nov. 2020.

KARANDE, V. S. et al. Nanofibrillation of cotton fibers by disc refiner and its characterization. **Fibers and Polymers**, v. 12, n. 3, p. 399, 2011.

KESHANI, S. et al. Spray drying: An overview on wall deposition, process and modeling. **Journal of Food Engineering**, v. 146, p. 152–162, fev. 2015.

KIM, J. et al. Eco-friendly alkaline lignin/cellulose nanofiber drying system for efficient redispersion behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 282, p. 119122, 2022.

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

LI, P. et al. Recyclable deep eutectic solvent for the production of cationic nanocelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v. 199, p. 219–227, nov. 2018.

LIIMATAINEN, H. et al. Fabrication of cationic cellulosic nanofibrils through aqueous quaternization pretreatment and their use in colloid aggregation. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, p. 187–192, mar. 2014.

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

LITTUNEN, K. et al. Synthesis of cationized nanofibrillated cellulose and its antimicrobial properties. **European Polymer Journal**, v. 75, p. 116–124, fev. 2016.

MANDATO, S. et al. Liquids' atomization with two different nozzles: Modeling of the effects of some processing and formulation conditions by dimensional analysis. **Powder Technology**, v. 224, p. 323–330, jul. 2012.

- MARIANO, M. et al. Microstructural characterization of nanocellulose foams prepared in the presence of cationic surfactants. **Carbohydrate Polymers**, v. 195, p. 153–162, set. 2018.
- MASCARENHAS, A. R. P. et al. Fibers pre-treatments with sodium silicate affect the properties of suspensions, films, and quality index of cellulose micro/nanofibrils: Effect of Na₂SiO₃. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 0, n. 0, 19 jul. 2022.
- MENDONÇA, M. et al. Alkaline Pretreatment Facilitate Mechanical Fibrillation of Unbleached Cellulose Pulps for Obtaining of Cellulose micro/nanofibrils (MFC). **Journal of Natural Fibers**, p. 1–16, 29 jun. 2022.
- MISSOUM, K.; BELGACEM, M.; BRAS, J. Nanofibrillated cellulose surface modification: a review. **Materials**, v. 6, n. 5, p. 1745–1766, 2013.
- MISSOUM, K.; BRAS, J.; BELGACEM, M. N. Water Redispersible Dried Nanofibrillated Cellulose by Adding Sodium Chloride. **Biomacromolecules**, v. 13, n. 12, p. 4118–4125, 10 dez. 2012.
- MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941–3994, 2011.
- MURUGESAN, R.; ORSAT, V. Spray Drying for the Production of Nutraceutical Ingredients—A Review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 1, p. 3–14, jan. 2012.
- NIU, X. et al. Rosin modified cellulose nanofiber as a reinforcing and co-antimicrobial agents in polylactic acid /chitosan composite film for food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 183, p. 102–109, mar. 2018.
- OLIVEIRA, O. W.; PETROVICK, P. R. Spray drying plant extracts: Foundations and applications. **Braz. J. Pharmacogn**, v. 20, p. 641–650, 2010.
- O’SULLIVAN, J. J. et al. Atomisation technologies used in spray drying in the dairy industry: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 243, p. 57–69, fev. 2019.
- PANDEY, A. Pharmaceutical and biomedical applications of cellulose nanofibers: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 3, p. 2043–2055, jun. 2021.
- PARIA, S.; MANOHAR, C.; KHILAR, K. C. Kinetics of adsorption of anionic, cationic, and nonionic surfactants. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 44, n. 9, p. 3091–3098, 2005.
- PARK, C.-W. et al. Effect of Spray-drying Condition and Surfactant Addition on Morphological Characteristics of Spray-dried Nanocellulose. **Journal of Forest and Environmental Science**, v. 33, n. 1, p. 33–38, 28 fev. 2017.
- PENG, Y. et al. Influence of drying method on the surface energy of cellulose nanofibrils determined by inverse gas chromatography. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 405, p. 85–95, set. 2013a.

PENG, Y. et al. Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. **Cellulose**, v. 20, n. 5, p. 2379–2392, out. 2013b.

PENG, Y.; GARDNER, D. J.; HAN, Y. Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method. **Cellulose**, v. 19, n. 1, p. 91–102, fev. 2012.

PENG, Y.; HAN, Y.; GARDNER, D. J. Spray-drying cellulose nanofibrils: effect of drying process parameters on particle morphology and size distribution. **Wood and Fiber Science**, v. 44, n. 4, p. 448–461, 2012.

PHANTHONG, P. et al. Nanocellulose: Extraction and application. **Carbon Resources Conversion**, v. 1, n. 1, p. 32–43, abr. 2018.

PIÑÓN-BALDERRAMA, C. I. et al. Encapsulation of Active Ingredients in Food Industry by Spray-Drying and Nano Spray-Drying Technologies. **Processes**, v. 8, n. 8, p. 889, 24 jul. 2020.

POSADA, P. et al. Drying and redispersion of plant cellulose nanofibers for industrial applications: a review. **Cellulose**, v. 27, n. 18, p. 10649–10670, dez. 2020.

PUTRO, J. N. et al. The effect of surfactants modification on nanocrystalline cellulose for paclitaxel loading and release study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 282, p. 407–414, maio 2019.

RAGHAV, N.; SHARMA, M. R.; KENNEDY, J. F. Nanocellulose: A mini-review on types and use in drug delivery systems. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 2, p. 100031, dez. 2021.

RAISIPOUR-SHIRAZI, A.; AHMADI, Z.; GARMABI, H. Polylactic acid nanocomposites toughened with nanofibrillated cellulose: microstructure, thermal, and mechanical properties. **Iranian Polymer Journal**, v. 27, n. 10, p. 785–794, out. 2018.

SAINI, S. et al. Surface cationized cellulose nanofibrils for the production of contact active antimicrobial surfaces. **Carbohydrate Polymers**, v. 135, p. 239–247, jan. 2016.

SAITO, T. et al. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 6, p. 1687–1691, 2006.

SALMÉN, L.; STEVANIC, J. S. Effect of drying conditions on cellulose microfibril aggregation and “hornification”. **Cellulose**, v. 25, n. 11, p. 6333–6344, 2018.

SHISHIR, M. R. I.; CHEN, W. Trends of spray drying: A critical review on drying of fruit and vegetable juices. **Trends in Food Science & Technology**, v. 65, p. 49–67, 2017.

SILVA, L. et al. **Análise Termogravimétrica de nanofibrilas de juta tratadas com digestor anaeróbico (sobrenadante AD)**. III CBCTEM. **Anais...** Florianópolis: 2017. . Acesso em: 10 fev. 2021

SINGH, A.; VAN DEN MOOTER, G. Spray drying formulation of amorphous solid dispersions. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 100, p. 27–50, maio 2016.

SINQUEFIELD, S. et al. Nanocellulose Dewatering and Drying: Current State and Future Perspectives. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 26, p. 9601–9615, 6 jul. 2020.

SJOSTROM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. [s.l.] Gulf professional publishing, 1993.

SYVERUD, K. et al. Films made of cellulose nanofibrils: surface modification by adsorption of a cationic surfactant and characterization by computer-assisted electron microscopy. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 2, p. 773–782, fev. 2011a.

SYVERUD, K. et al. Films made of cellulose nanofibrils: surface modification by adsorption of a cationic surfactant and characterization by computer-assisted electron microscopy. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 2, p. 773–782, fev. 2011b.

TANIGUCHI, T.; OKAMURA, K. New films produced from microfibrillated natural fibres. **Polymer International**, v. 47, n. 3, p. 291–294, 1998.

TARDY, B. L. et al. Nanocellulose–surfactant interactions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 29, p. 57–67, maio 2017.

TIBOLLA, H. et al. Cellulose nanofibers produced from banana peel by enzymatic treatment: Study of process conditions. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 664–674, jan. 2017.

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced by spray drying. **Journal of Food Engineering**, v. 88, n. 3, p. 411–418, out. 2008.

TURBAK, A. F.; SNYDER, F. W.; SANDBERG, K. R. **Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential**. J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.:(United States). **Anais...ITT Rayonier Inc.**, Shelton, WA, 1983.

VEHRING, R.; FOSS, W. R.; LECHUGA-BALLESTEROS, D. Particle formation in spray drying. **Journal of Aerosol Science**, v. 38, n. 7, p. 728–746, jul. 2007.

VELÁSQUEZ-COCK, J. et al. Improved redispersibility of cellulose nanofibrils in water using maltodextrin as a green, easily removable and non-toxic additive. **Food Hydrocolloids**, v. 79, p. 30–39, 2018.

WITTNER, M. O.; KARBSTEIN, H. P.; GAUKEL, V. Spray performance and steadiness of an effervescent atomizer and an air-core-liquid-ring atomizer for application in spray drying processes of highly concentrated feeds. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 128, p. 96–102, jun. 2018.

XHANARI, K. et al. Reduction of water wettability of nanofibrillated cellulose by adsorption of cationic surfactants. **Cellulose**, v. 18, n. 2, p. 257–270, abr. 2011.

XIN, X. et al. Influence of CTAB and SDS on the properties of oil-in-water nano-emulsion with paraffin and span 20/Tween 20. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 418, p. 60–67, 2013.

XU, L. et al. Green-plasticized poly(lactic acid)/nanofibrillated cellulose biocomposites with high strength, good toughness and excellent heat resistance. **Composites Science and Technology**, v. 203, p. 108613, fev. 2021.

XU, Y. et al. Redispersion of dried plant nanocellulose: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 294, p. 119830, out. 2022.

ZABIHOLLAHI, N. et al. Development and characterization of carboxymethyl cellulose based probiotic nanocomposite film containing cellulose nanofiber and inulin for chicken fillet shelf life extension. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 160, p. 409–417, out. 2020.

ZAINUDDIN, N. et al. Cetyltrimethylammonium bromide-nanocrystalline cellulose (CTAB-NCC) based microemulsions for enhancement of topical delivery of curcumin. **Carbohydrate Polymers**, v. 254, p. 117401, 2021.

ŽEPIČ, V. et al. Morphological, thermal, and structural aspects of dried and redispersed nanofibrillated cellulose (NFC). **Holzforschung**, v. 68, n. 6, p. 657–667, 2014.

ZIAEE, A. et al. Spray drying of pharmaceuticals and biopharmaceuticals: Critical parameters and experimental process optimization approaches. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 127, p. 300–318, jan. 2019.

ZIMMERMANN, M. V. et al. Drying techniques applied to cellulose nanofibers. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 35, n. 8, p. 628–643, abr. 2016.

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

**ARTIGO 1 - MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE NANOFIBRILAS
CELULÓSICAS ASSOCIADA À SECAGEM POR PULVERIZAÇÃO:
RENDIMENTO DE SECAGEM E CARACTERIZAÇÃO
MICROESTRUTURAL, TÉRMICA E QUÍMICA**

Artigo submetido a revista Industrial Crops and Products

Modificação superficial de nanofibrilas celulósicas associada à secagem por pulverização: rendimento de secagem e caracterização microestrutural, térmica e química

Carine Setter^a, Adriano Reis Prazeres Mascarenhas^b, Matheus Cordazzo Dias^c, Ana Cristina Freitas de Oliveira Meira^d, Nayara Tamires da Silva Carvalho^a, Mário Sérgio Lorenço^a, Maria Alice Martins^e, Gustavo Henrique Denzin Tonoli^a, Tiago José Pires de Oliveira^{*}

^a Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Lavras, C.P. 3037, 37200-900, Lavras, MG, Brasil

^b Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Rondônia, 76940-000 Rolim de Moura, RO, Brasil

^c Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Estadual do Amapá, AP. Av. Pres. Vargas, 650- Central, Macapá, AP, 68900-070, Brasil

^d Departamento de Ciências dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras, C.P. 3037, 37200-900 Lavras, MG, Brasil

^e Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA Instrumentação, Quinze de Novembro St, POB 741, São Carlos, SP, Brasil

*Autor correspondente: Tiago José Pires de Oliveira, Departamento de Engenharia, Universidade Federal de Lavras, 37200-900, Lavras, MG, Brasil, e-mail: tiago.pires@ufla.br

Resumo: Este estudo investigou o efeito da adição de surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em suspensões de celulose microfibrilada (MFC/NFC) na eficiência do processo de secagem por pulverização, bem como sobre as propriedades das micropartículas secas e na sua capacidade de redispersão em água. Os resultados indicaram que as MFC/NFC pré-tratadas com silicato de sódio a 10% e modificada com surfactante, resultou em maior rendimento de secagem. As dimensões das partículas formadas pela secagem dependeram das características das MFC/NFC precursoras, no geral, as partículas foram menores que 8 μm . A fração cristalina de todas as partículas produzidas por pulverização foi superior ao das MFC/NFC precursoras nunca secas por pulverização. Além disso os pós foram termoestáveis a temperaturas elevadas (>200 °C), o que fornece bons indícios para aplicações em compósitos. A estabilidade em água demonstrou que as soluções de celulose reidratadas foram influenciadas pelos tratamentos e pelo processo de secagem. A adição de surfactante mostra-se atraente para aumentar o rendimento de secagem por pulverização de MFC/NFC, trazendo perspectivas quanto a redução de custos e expansão da comercialização de MFC/NFC. Além disso, os resultados fornecem insights fundamentais sobre a relação entre a modificação superficial das MFC/NFC associada ao processo de secagem com as características do material seco por pulverização.

Palavras-chave: Celulose nanofibrilada; Spray Dryer; Surfactante; Redispersão

**SURFACE MODIFICATION OF CELLULOSIC NANOFIBRILS BY SPRAY DRYING:
DRYING YIELD AND MICROSTRUCTURAL, THERMAL AND CHEMICAL
CHARACTERIZATION**

Abstract: This study investigated the effect of the addition of cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in cellulose nanofibril suspensions (MFC/CNF) on the efficiency of the spray drying process, as well as on the properties of the dried microparticles and on their water redispersibility. The results indicated that MFC/CNF pretreated with 10% sodium silicate and modified with surfactant resulted in higher drying yields. The particle sizes formed by drying depended on the characteristics of the precursor MFC/CNF, in general, the particles were smaller than 8 μm . The crystalline fraction of all particles produced was higher than that of never dried (NS) MFC/CNF. Furthermore the powders were thermostable at elevated temperatures (>200 $^{\circ}\text{C}$), which provides good evidence for applications in composites. Water stability showed that the rehydrated cellulose solutions were influenced by the treatments and the drying process. The addition of surfactant proves attractive to increase the spray drying yield of MFC/CNF, bringing prospects regarding cost reduction and expansion of MFC/CNF commercialization. Furthermore, the results provide fundamental insights into the relationship between the surface modification of MFC/CNF associated with the drying process with the characteristics of the spray-dried material.

Keywords: Nanofibrillated Cellulose; Spray Dryer; Surfactant; Redispersion.

1. Introdução

Nos últimos anos, materiais celulósicos nanométricos, como as nanofibrilas de celulose, têm ganhado considerável atenção devido às suas características aprimoradas em comparação com as fibras celulósicas nativas, incluindo elevada resistência e rigidez, alta razão de aspecto e área superficial, baixa densidade e excelente química de superfície (Shak et al., 2018). As nanofibrilas de celulose (NFC), também conhecida como celulose microfibrilada (MFC), é caracterizada por uma rede tridimensional de fibrilas com diâmetros em nanoescala (<100 nm) e comprimento de vários micrômetros, produzidas a partir de processos mecânicos (Mhlongo et al., 2022). Esses processos envolvem fibrilação mecânica por meio de vários equipamentos, como homogeneizador de alta pressão, microfluidizador ou moinho microfibrilador (Posada et al., 2020).

Independentemente do método empregado, as MFC/NFC são processadas como suspensões aquosas e, portanto, existe uma necessidade em secar esses materiais, visando, principalmente, reduzir custos de transporte e armazenamento, limitar o crescimento de microrganismos e melhorar a compatibilidade com materiais hidrofóbicos. Contudo, o principal obstáculo associado a secagem das MFC/NFC está na forte tendência em formar ligações de hidrogênio durante a sua desidratação,

resultando em agregados de celulose microfibrilada (DÉLÉRIS; WALLECAN, 2017). Esse fenômeno pode comprometer as características e a funcionalidade das nanofibrilas de celulose e, conseqüentemente, limitar a sua aplicação.

Portanto, essas desvantagens têm estimulado o desenvolvimento de diferentes alternativas que limitem ou minimizem os efeitos promovidos durante a secagem da nanocelulose. Peng; Gardner; Han, (2012) investigaram diferentes processos de secagem, incluindo secagem a vácuo, liofilização, secagem supercrítica e secagem por pulverização, buscando encontrar o método mais adequado. Dentre esses, o processo de secagem por pulverização mostrou ser o processo relativamente mais econômico, em relação ao processo de liofilização e secagem supercrítica, e escalável para produção de nanocelulose seca. O processo de secagem por pulverização é uma técnica amplamente difundida com aplicação em diversas demandas das indústrias, como na produção de extratos alimentícios, produtos químicos orgânicos e inorgânicos, fertilizantes e entre outros. Basicamente, a secagem em spray dryer (SD) consiste numa operação contínua, onde ocorre rápida transferência de calor e massa e, portanto, é uma tecnologia indicada, especialmente, para materiais termicamente sensíveis. Além disso, o processo de pulverização é um processo versátil e flexível, no qual os parâmetros do processo, como temperatura de entrada, vazão de ar de atomização e pressão e taxa de alimentação, podem ser ajustados para se produzir materiais secos com propriedades específicas e estáveis (Amin et al., 2014).

Contudo, apesar das vantagens relacionadas ao processo de secagem por SD, a aderência de material à parede da câmara de secagem e a aglomeração das partículas são uma das principais causas que afetam negativamente a eficiência de produção e qualidade do produto. Para superar o problema de adesão na parede do secador é, comumente, utilizado materiais auxiliares, como a maltodextrina. No entanto, o problema do uso da maltodextrina como coadjuvante de secagem de suspensões de nanofibrilas de celulose é a sua quantidade excessiva retida nas micropartículas. Com isso, antes da aplicação dos pós produzidos é necessário incluir etapas adicionais de remoção do material de parede, lavagem e filtragem, (Velásquez-Cock et al., 2018), aumentando os custos de produção.

Nesse sentido, o uso de surfactantes nas suspensões de MFC/NFC com o intuito de aumentar a eficiência de produção e evitar ou minimizar a formação de ligações de hidrogênio formadas durante a secagem por pulverização parece ser uma alternativa interessante. De fato, o uso de surfactantes na secagem por pulverização provou ter

efeitos positivos no rendimento de produção de micropartículas de celulose; Park et al., (2017), por exemplo, demonstraram que o rendimento de secagem de suspensões de nanofibrilas de celulose passou de 12,2% para 30,4%, com a adição de 2,5% de surfactante cloreto de didecildimetilamônio (CDDA). Embora o estudo tenha mostrado que a presença de surfactante não impediu a formação de agregados, houve tendência decrescente no diâmetro das partículas secas conforme a adição de surfactante.

Esparza et al., (2019) também relataram que a incorporação de surfactante nonilfenol etoxilato reduziu o grau de aglomeração de nanocristais de celulose secos por pulverização, ainda, os autores comprovaram que o uso de surfactante melhorou a molhabilidade e redispersão dos pós. Esse efeito está em consonância com o estudo de Fairman, (2014) que demonstrou que filmes secos em estufas produzidos com NFC comerciais e surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), 5% em massa, foram mais fáceis de redispersar do que os filmes sem adição de surfactante. Os surfactantes têm a capacidade de reduzir as interações interpartículas (Moghbeli et al., 2019) e a tensão superficial, produzindo gotículas com diâmetros menores durante a pulverização, como resultado a transferência de calor e massa tende a ser mais efetiva. Em decorrência desses efeitos, a adição de surfactantes pode resultar em maiores rendimentos e em produtos de qualidade superior.

Além disso, os surfactantes são moléculas anfifílicas que possuem parte hidrofóbicas e hidrofílicas, portanto, ao mesmo tempo pode introduzir novas funcionalidades na nanocelulose, ampliando o potencial uso de MFC/NFC em aplicações industriais. Hossain et al., (2020), por exemplo, relataram que a celulose microcristalina modificada com surfactante catiônico CTAB foi capaz de melhorar a estabilidade de emulsões Pickering, tendo potencial uso como modificadores reológicos em diversos produtos formulados. Outros estudos demonstraram o uso de nanocristais de celulose modificados com surfactante CTAB como excipiente para a liberação controlada de medicamentos hidrofóbicos (Zainuddin et al., 2021, 2017). Essas diferentes abordagens demonstram avanços importantes na secagem e redispersão de MFC/NFC, trazendo perspectivas promissoras quanto a comercialização das NFC em larga escala. No entanto, a incorporação de surfactantes na secagem por pulverização de suspensões de nanofibrilas de celulose, ainda, são escassos. Diante disso, o objetivo do estudo foi investigar o efeito da adição de surfactante catiônico CTAB em suspensões de nanofibrilas de celulose na eficiência

do processo de secagem por pulverização, bem como sobre as propriedades morfológicas, térmicas e químicas das micropartículas secas. Além disso, investigamos capacidade de redispersão dos pós em água.

2. Material e Métodos

2.1 Material

Como matéria-prima inicial foi utilizada polpa comercial kraft branqueada de *Eucalyptus* sp. cedidas pelo laboratório de nanotecnologia florestal, localizado na Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, Brasil. Para os pré-tratamentos das fibras celulósicas foram utilizados os seguintes reagentes: silicato de sódio (Na_2SiO_3) (Reagente ACS, > 99%, Dinâmica Química, Brasil); TEMPO (N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina - $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NO}$) (Reagente ACS, > 98%, Alfa Aesar, Germany). O surfactante utilizado foi o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB - $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) (Reagente ACS, >99%, PM 364,45 g/mol, Dinâmica Química, Brasil).

2.2 Pré-tratamentos das fibras celulósicas

Para alcançar a adsorção do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) na superfície das nanofibrilas de celulose foram exploradas duas estratégias: i) reação de oxidação mediada pelo radical TEMPO; e ii) tratamento alcalino com silicato de sódio (Na_2SiO_3).

2.2.1 Oxidação mediada por TEMPO

Esta etapa foi baseada no trabalho de Fukuzumi et al., (2009). 60 g de fibras foram dispersas em 2400 mL de água deionizada. Os reagentes TEMPO (0,016 g/g de fibra) e o brometo de sódio (0,1 g/g de fibra) foram solubilizados em água deionizada sob agitação constante por 1 hora. Em seguida, esses reagentes solubilizados foram adicionados à suspensão de fibras celulósicas, e essa mistura foi agitada por 20 min. O processo de oxidação mediado por TEMPO foi iniciado adicionando-se gradativamente a solução de hipoclorito de sódio (10% NaClO) (6,25 mL/g de fibra). A mistura foi agitada à temperatura ambiente por três horas, e um pH de 10 foi mantido pela adição de gotas de hidróxido de sódio 0,5 M (NaOH). Posteriormente, 100 mL de etanol foram adicionados para interromper a reação, e o pH do sistema foi corrigido para 7 pela adição de gotas de ácido clorídrico 0,5 M (HCl). Finalizada a reação, a solução da suspensão foi filtrada e a polpa tratada foi lavada em água deionizada.

2.2.2 Tratamento alcalino com silicato de sódio

Fibras de celulose kraft branqueadas de *Eucalyptus sp.* foram pré-tratadas com silicato de sódio em duas concentrações. Para isso, inicialmente foram preparadas soluções com água deionizada e silicato de sódio nas respectivas concentrações, 5% e 10% (m/m), conforme a metodologia proposta por Mascarenhas et al., (2022). As soluções de silicato de sódio foram solubilizadas em banho maria a $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob agitação mecânica constante. Em seguida, cerca de 60 g de fibras foram dispersas em cada uma das soluções de silicato, obtendo-se suspensões com concentração de 2,5% (m/m). As suspensões permaneceram em banho maria a $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob agitação constante por 2 horas (Dias et al., 2019). Após esse período, a solução da suspensão foi filtrada e a polpa tratada foi lavada em água deionizada até atingir pH 7. A presença de cargas superficiais negativas foi confirmada pelas medições de potencial Zeta que apresentou valor médio de -22 mV e -24 mV, para as NFC tratadas com silicato de sódio a 5% e 10%, respectivamente.

2.3 Produção das nanofibrilas de celulose (MFC/NFC)

As suspensões celulósicas pré-tratadas na concentração de 2% (m/m) foram fibriladas mecanicamente em um moinho microfibrilador, Super Masscoloider (Masuko®, Sangyo – Modelo MKCA6-2, Japão). Foram realizadas 5 passagens no moinho com rotação de 1.500 rpm, seguindo a metodologia proposta por Mendonça et al., (2022). A distância inicial entre os discos de pedras foi de 10 μm , sendo ajustada gradualmente conforme o aumento da viscosidade da suspensão.

2.4 Preparo e secagem das suspensões de MFC/NFC via Spray Dryer

As suspensões de NFC na concentração de 0,5% (m/m) foram aquecidas em banho maria até a temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após atingir essa temperatura, o surfactante catiônico CTAB (5% em massa) foi adicionado diretamente na suspensão, sendo mantida sob agitação constante a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 horas (Abitbol et al., 2014). Após esse tempo de reação, a suspensão permaneceu sob agitação constante à temperatura ambiente por período overnight, para assegurar a completa dissolução. As suspensões previamente preparadas foram secas no equipamento Mini Spray Dryer LM MSDi 1.0 (LabMaq, Brasil). O equipamento Spray Dryer foi configurado para operar com vazão do ar de secagem de $0,64\text{ m}^3/\text{min}$, vazão da alimentação de $0,3\text{ L/H}$, vazão de ar

comprimido durante a atomização de 30 L/min e temperatura da câmara de entrada de 150 °C.

As condições experimentais de secagem foram definidas a partir de pré-testes. Para fins de comparação suspensões de nanofibrilas de celulose sem tratamento e suspensões de nanofibrilas TEMPO-oxidadas sem adição de surfactante também foram submetidas ao processo de secagem por pulverização. Todos os tratamentos avaliados foram codificados para facilitar o entendimento ao longo do trabalho, Tabela 1.

Tabela 1 Design experimental e codificação dos tratamentos.

Tratamento das NFC	Condição	
	Nunca secas por pulverização (NS)	Secas no Spray-drier (SD)
Sem tratamento	NFC	NFC-SD
Na ₂ SiO ₃ (5%) e adição de surfactante CTAB	S5-CTAB	S5-CTAB-SD
Na ₂ SiO ₃ (10%) e adição de surfactante CTAB	S10-CTAB	S10-CTAB-SD
TEMPO-oxidada	T-NFC	T-NFC-SD
TEMPO-oxidada e adição de surfactante CTAB	T-CTAB	T-CTAB-SD

2.5 Rendimento do processo de secagem por SD e viscosidade das suspensões

O rendimento do processo foi determinado pelo método gravimétrico como a razão entre a quantidade de pó coletada após cada experimento de secagem e pela quantidade inicial de sólidos contidos nas suspensões de alimentação. A viscosidade das suspensões de nanofibrilas de celulose foram determinadas por meio do viscosímetro rotacional com cilindros concêntricos (Brookfield DVIII Ultra, Brookfield Engineering Laboratories, EUA). O spindle SC4-31 (11,76 mm de diâmetro e 30,68 mm de comprimento) foi utilizado para as suspensões. As suspensões na concentração de 0,5% (m/m) foram submetidas a uma rampa crescente com taxa de cisalhamento variando entre 3,43 s⁻¹ a 64,63 s⁻¹. Ao longo do ensaio experimental (~2 min) foram coletados 19 pontos.

2.6 Caracterização das suspensões e das micropartículas secas

2.6.1 Morfologia

As micrografias das amostras preparadas a partir das MFC/NFC em suspensão e em pó foram obtidas por meio do microscópio eletrônico de varredura FEG de ultra alta

resolução (UHR) (Tescan-Clara, Czech Republic), nas condições de 10 KeV, 90 pA, com distância de trabalho de 10 mm. Para a análise das MFC/NFC nunca secas por pulverização, foram preparadas suspensões com concentração de 0,001% (m/m), as quais, posteriormente, foram sonicadas em sonificador de ponteira ultrassônico (Marca, Eco sonics; Modelo QR500, Brasil) e amplitude de potência ultrassônica de 75% (potência de saída de 750 W) durante 2 min. Uma alíquota de cada suspensão foi depositada sobre fitas de carbono dupla-face, previamente, fixadas em stubs de alumínio. As amostras em pó foram depositadas diretamente sobre a fita de carbono dupla-face. Após um período overnight em recipiente com sílica gel para secagem, as amostras foram metalizadas em evaporador de ouro Sputtering (BAL-TEC, modelo SCD-050, Principality of Liechtenstein). O diâmetro das estruturas em suspensão e em pó foram determinadas com o auxílio do Software ImageJ. Para isso, foram obtidas de 100 a 200 medições.

2.6.2 Termogravimetria (TG)

Para avaliar as propriedades térmicas das MFC/NFC em suspensão, foram produzidos filmes, contendo cerca de 1% de sólidos, pelo método *casting*. A análise térmica dos filmes e dos pós foram realizadas em um analisador termogravimétrico (Shimadzu, modelo TGA/DTG-60H). Amostras com aproximadamente 4 mg foram depositadas em um cadinho de alumina e aquecidas da temperatura ambiente (25 °C) até 600 °C a taxa de aquecimento constante 10 °C/min, sob atmosfera de ar sintético (concentração em volume de 20% de O₂ e 80% de N₂), a taxa de 60 mL/min. Os dados de perda de massa das amostras, o tempo e temperatura foram registrados usando o software TGA. Os intervalos de temperatura (temperatura inicial e final), correspondente a cada etapa térmica, foram definidos pelo ponto em que se dá a interseção do prolongamento de duas retas, conforme ilustrado na Figura 1.

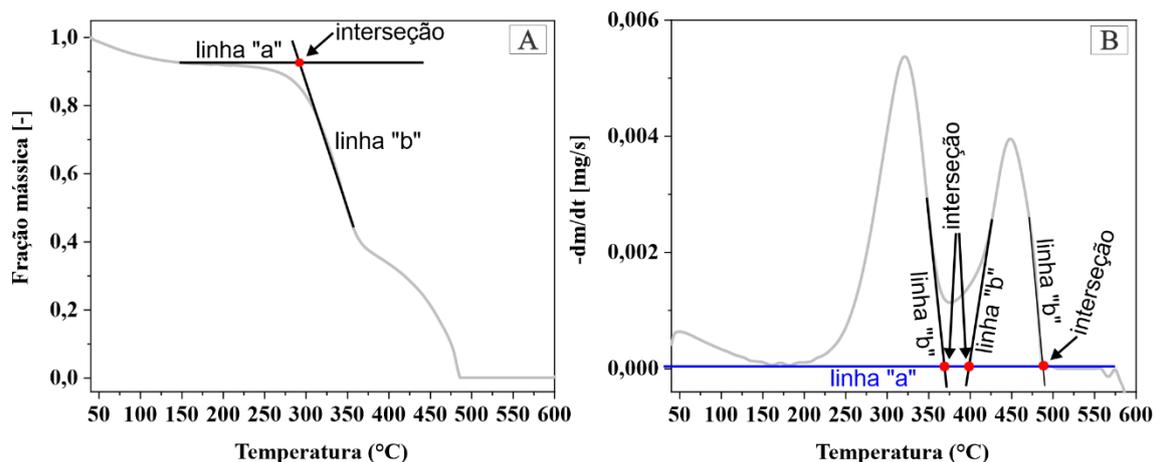


Figura 1 Representação da determinação das temperaturas iniciais e finais obtidas a partir das curvas (A) TG e (B) DTG.

2.6.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Paras as leituras FT-IR das NFC em suspensão, foram utilizados os filmes contendo cerca de 1% de sólidos. A identificação dos grupos funcionais químicos presentes nas amostras dos filmes das suspensões e dos pós foram examinadas por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) (FTIR, Bruker, Vertex 70v) equipado com um acessório de reflexão total atenuada (ATR). Para cada amostra, foram obtidas 32 varreduras utilizando-se a faixa espectral entre 4000 e 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

2.6.4 Fração cristalina

A fração cristalina dos filmes das suspensões e das micropartículas em pó foi determinado por difração de raios-X (DRX). Os difratogramas foram obtidos pelo difratômetro XRD 6000 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japão), operando com tensão de 30 kV, corrente de 30 mA e fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). As amostras foram varridas ao longo da faixa de ângulo de 2θ entre 5 e 40°, a taxa de varredura de 1°/min. Os difratogramas foram deconvoluídos com o auxílio do software Magic Plot (3.0.1), os planos cristalinos e amorfo foram ajustados com base nas informações relatadas no estudo de (French, 2014). A fração cristalina foi calculada de acordo com a Equação 1.

$$F_c (\%) = \frac{A_c}{A_t} \times 100 \quad (1)$$

Em que: F_c é a fração cristalina (%); A_c é soma das áreas referentes ao domínio cristalino e A_t é a área do domínio total.

2.6.5 Estabilidade em água e potencial Zeta

A estabilidade em água das amostras foi realizada conforme a metodologia proposta por Guimarães et al. (2015) e Silva et al. (2021). Resumidamente, foram preparadas suspensões de MFC/NFC em água deionizada com concentração de 0,25% (m/m). As suspensões preparadas a partir das MFC/NFC em pó foram dispersadas sob agitação constante overnight em agitador magnético. Um volume de 10 mL de cada suspensão dispersada foi inserido em tubo de ensaio para a aquisição de imagens. As imagens foram capturadas de hora em hora ao longo de 8 horas. Com o auxílio do software ImageJ foi mensurado a altura do material celulósico sedimentado e a altura total do líquido. A estabilidade foi calculada conforme a Equação 2:

$$\text{Estabilidade} = \frac{\text{Altura decantada}}{\text{Altura Total}} \times 100 \quad (2)$$

O potencial Zeta é um índice importante que permite mensurar a magnitude da repulsão ou atração eletrostática entre as partículas que, por sua vez, influencia a estabilidade das suspensões de NFC (Zhang et al., 2018). A carga elétrica superficial das MFC/NFC nunca secas por pulverização e das micropartículas de celulose em pó foram determinadas por meio de medidas de potencial Zeta, utilizando o equipamento Nano-ZS90X Malvern Zetasizer (Inglaterra, Reino Unido). As suspensões de MFC/NFC contendo 0,25% de sólidos (m/m) foram diluídas na concentração de 0,1% (m/m) e sonicadas por 3 min a 50% de amplitude de potência ultrassônica. As leituras foram realizadas em temperatura de 25 °C, utilizando-se 1 mL de cada suspensão 0,1% (m/m). Para cada tratamento foram realizadas 5 medições.

2.7 Análise estatística

Os resultados de rendimento de secagem por pulverização foram analisados por meio do software SISVAR – Sistema de Análise de Variância, versão 5.6 (Ferreira, 2008). Os dados foram submetidos à análise de variância e aqueles detectados como

significativos pelo teste F, foram avaliados pelo teste de Scott Knott, a 5% de significância.

3. Resultados e discussões

3.1 Rendimento de secagem por pulverização e viscosidade das suspensões

O rendimento da produção de micropartículas de celulose em pó via secagem por pulverização variou entre 25% e 51%, sendo que as suspensões de MFC/NFC pré-tratadas com silicato de sódio a 5% e a 10% apresentaram rendimentos maiores, Figura 2A.

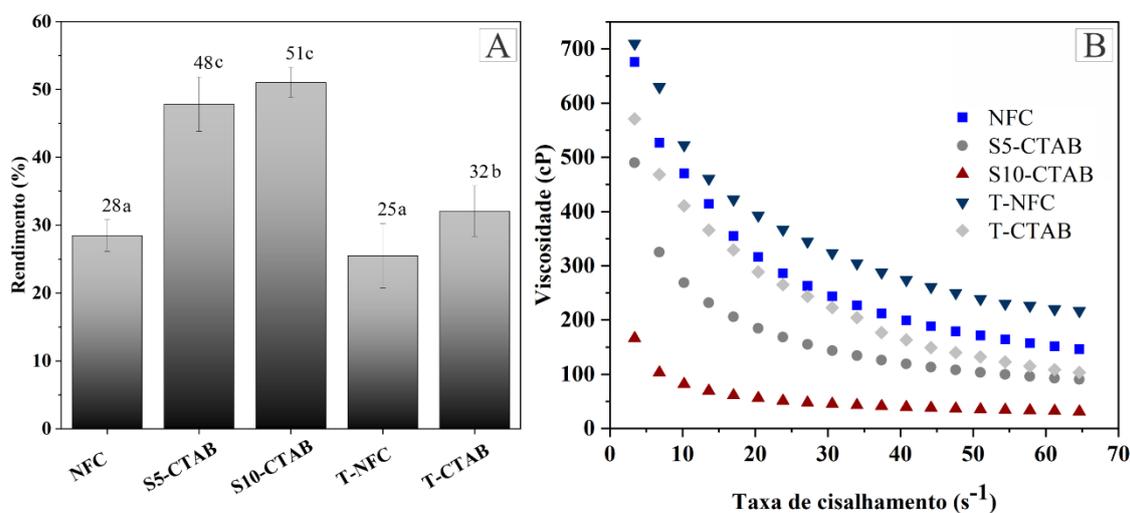


Figura 2 (A) Rendimento das MFC/NFC em pó obtidas a partir das suspensões de nanofibrilas de celulose não tratadas e tratadas; (B) viscosidade das suspensões de nanofibrilas de celulose em função da taxa de cisalhamento.

Em específico, houve o aumento de 82,1% na produção de micropartícula de celulose em pó com o tratamento S10-CTAB, em comparação ao rendimento das suspensões de MFC/NFC sem tratamento (NFC). O rendimento das micropartículas de celulose em pó produzidas a partir das suspensões S5-CTAB também foi significativamente maior do que das MFC/NFC sem tratamento (NFC), sendo que o aumento percentual foi cerca de 71,4%. Já, o rendimento da produtividade de micropartículas de celulose em pó para o tratamento T-CTAB foi cerca de 28,0% superior ao tratamento T-NFC. Isso comprova que a adição de surfactante catiônico CTAB influenciou de forma positiva sobre o rendimento da produção de micropartículas de celulose secas via Spray Dryer.

Conforme sugerido por Corrêa-filho et al., (2019) o baixo rendimento obtido no processo de secagem por spray drying ocorre, principalmente, em virtude da aderência do material à parede da câmara de secagem, ineficiência do ciclone na coleta de partículas finas e alta viscosidade do material de alimentação. Como mostrado na Fig. 2B, os tratamentos com adição de surfactante (S5-CTAB, S10-CTAB e T-CTAB) apresentaram menor viscosidade do que os materiais sem acréscimo de surfactante (NFC e T-NFC). De fato, durante o preparo das soluções de alimentação foi observado que após o tratamento com surfactante catiônico CTAB as suspensões se tornaram mais fluidas, ou seja, menos viscosas. Isso pode ser explicado em função da concentração de surfactante utilizada nesse estudo, que não foi suficientemente elevada para formar micelas. Alguns estudos têm demonstrado que o aumento da viscosidade de suspensões de nanocelulose tem ocorrido apenas em concentrações mais altas de surfactantes, devido ao emaranhamento de micelas ligadas à cadeia celulósica (Jakobsen et al., 2018; Quennouz et al., 2016). A secagem de produtos pegajosos, como as nanofibrilas de celulose, é problemática devido à sua adesividade à parede da câmara de secagem e ao problema de aglomeração, reduzindo assim o rendimento do processo. Nesse contexto, pode-se afirmar que a concentração de surfactante empregada nesse estudo (5% em massa) foi suficientemente eficiente para garantir suspensões menos viscosas e contribuir com o aumento do rendimento de secagem. Park et al., (2017) estudando o efeito de diferentes proporções (1%, 2,5% e 5%) de surfactante cloreto de didecildimetilamônio no rendimento de produção de nanofibrilas de celulose secas por pulverização observaram teor ótimo de 2,5%. Além disso, os surfactantes diminuem a tensão superficial facilitando a quebra das gotículas, resultando em maior área de superfície, logo, a transferência de calor e massa se torna mais eficiente (Samborska et al., 2022). Essa condição, pode ter contribuído para a redução da aderência das partículas umas às outras e a parede do secador, aumentando a taxa de produção.

Além desses fatores, o considerável aumento no rendimento da produção de micropartículas de celulose a partir da secagem das suspensões tratadas com silicato de sódio, pode ter ocorrido pelo fato do pré-tratamento alcalino ter proporcionado maior grau de fibrilação, ou seja, maior individualização das nanofibrilas de celulose, assim pode se inferir que havia maiores quantidades de grupos hidroxilas disponíveis para estabelecimento de ligações de hidrogênio. Sabe-se que as forças intermoleculares de atração entre as cadeias de celulose se intensificam durante a secagem e, portanto, nos materiais mais individualizados a capacidade de aglomeração é maior devido a elevada

razão de aspecto e superfície de contato. Nesse sentido, possivelmente, os agregados formados durante a secagem das suspensões de nanofibrilas tratadas com silicato de sódio eram mais densos e, em consequência disso, por gravidade, foram depositados de forma mais rápida, limitando a capacidade de aderir na parede do equipamento. Foi comprovado visualmente que após o processo de secagem das suspensões S5-CTAB e S10-CTAB houve uma redução significativa de material depositado na parede da câmara de secagem.

Embora as nanofibrilas de celulose TEMPO-oxidada tenham apresentado maior grau de fibrilação do que as MFC/NFC tratadas com silicato de sódio, a sua suspensão é mais viscosa devido à elevada razão de aspecto e intumescimento proporcionado pela reação de oxidação via TEMPO. Nessa condição as partículas ficam mais coesas o que faz com que a taxa de deposição na parede da câmara de secagem aumente e, em consequência, o rendimento diminua. O rendimento da produção de micropartículas de celulose em pó via secagem por pulverização é um dos parâmetros-chave na determinação econômica e eficiência da operação de secagem. Em processos de secagem por pulverização em escala laboratorial ou piloto, o rendimento de produção de 50% é considerado a referência de que o processo de secagem foi bem-sucedido (Bhandari et al., 1997). Diante disso, pode-se afirmar que a operação de secagem das suspensões S5-CTAB (48%) e S10-CTAB (51%) foi mais eficiente do que os demais tratamentos. Embora, o rendimento do tratamento T-CTAB não tenha atingido o valor mínimo estabelecido para uma operação de secagem bem-sucedida (50%), os resultados foram superiores aos encontrados por Park et al., (2017), no qual o valor máximo de rendimento de secagem para nanofibrilas TEMPO-oxidadas com adição de cloreto de didecil dimetil amônio (2,5% em massa) foi de 12,4%.

3.2 Propriedades morfológicas

As distribuições do diâmetro das partículas obtidas para as nanofibrilas de celulose em suspensão e micropartículas de celulose em pó estão apresentadas na Figura 3.

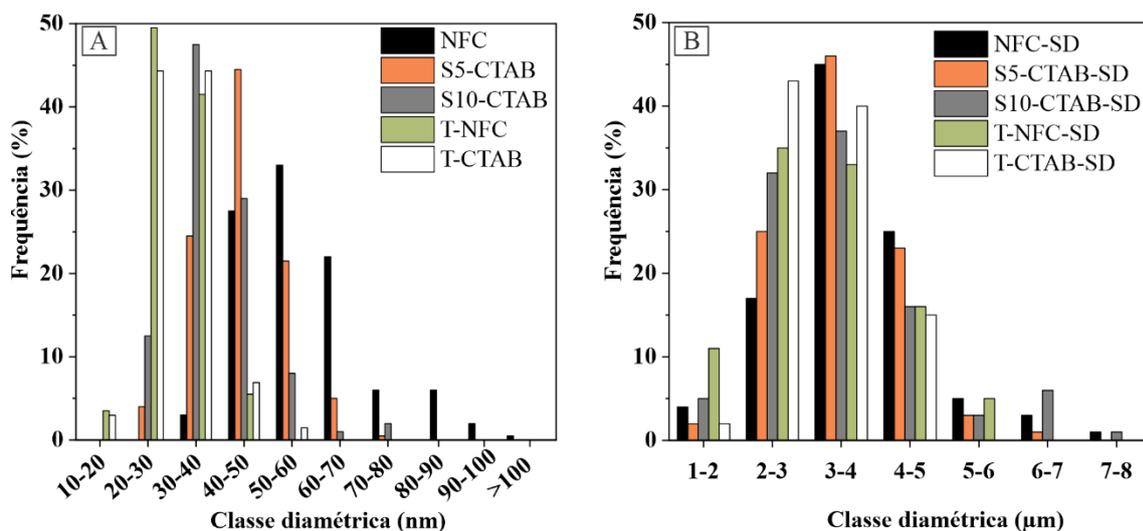


Figura 3 Histograma da distribuição de frequência por classe diamétrica: (A) classe diamétrica das nanofibrilas de celulose nunca secas por pulverização; (B) classe diamétrica das micropartículas celulósicas secas por pulverização (Spray Dryer - SD).

Após a fibrilação, todos os tratamentos apresentaram diâmetro na escala nanométrica, Figura 3 A. A amplitude da distribuição diamétrica das MFC/NFC se estendeu de 30 nm a >100 nm, sendo que a maior concentração do diâmetro das nanofibrilas ficou nas classes entre 40 nm e 70 nm. Já para as MFC/NFC pré-tratadas com silicato de sódio, a amplitude da classe de diâmetro foi de 20 nm a 80 nm, do qual a maior frequência de classe diamétrica ocorreu entre 40 nm e 50 nm para o tratamento S5-CTAB, enquanto para o tratamento S10-CTAB a maior frequência se deu entre 30 nm e 40 nm. Em contrapartida, a amplitude diamétrica das MFC/NFC TEMPO-oxidadas sem e com CTAB prosseguiu de 10 nm a 50 nm e a maior concentração de frequência diâtrica estava nas classes entre 20 nm e 40 nm. A suspensão de nanofibrilas de celulose não tratadas (NFC) apresentou diâmetro médio maior (58 nm \pm 13 nm), em relação aos demais tratamentos. O diâmetro médio das nanofibrilas tratadas com silicato de sódio tendeu a diminuir em função da concentração de silicato, de modo que o tratamento S5-CTAB obteve diâmetro médio de 45 nm \pm 9 nm, enquanto a suspensão S10-CTAB apresentou diâmetro médio de 40 nm \pm 9 nm. As nanofibrilas oxidadas mediadas por TEMPO atingiram menores valores de diâmetro médio, 29 nm \pm 6 nm para T-NFC e 31 nm \pm 6 nm para T-CTAB.

O pré-tratamento das polpas celulósicas com silicato de sódio atuou de forma similar aos tratamentos alcalinos com hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio. Esses pré-tratamentos alcalinos causam o inchamento da fibra celulósica o que,

consequentemente, rompe as ligações de hidrogênio entre as micro/nanofibrilas, facilitando o processo de fibrilação mecânica (Dias et al., 2019). Nesse estudo, notou-se que a fibrilação das fibras celulósicas pré-tratadas com silicato de sódio foi mais eficiente do que das polpas de celulose sem tratamento. Em função disso, as nanofibrilas S5-CTAB e S10-CTAB apresentaram-se mais individualizadas e com diâmetro médio menor, sendo que esse efeito foi mais pronunciado nas MFC/NFC tratadas com 10% de Na_2SiO_3 , Figura 4 E.

O menor diâmetro das nanofibrilas TEMPO-oxidadas também pode ser explicado com base nos efeitos que a reação de oxidação provoca nas fibras de celulose. De acordo com Kalia et al., (2014), a reação de oxidação mediada pelo radical TEMPO introduz grupos carboxilas (COO^-) responsáveis por promover forças repulsivas entre as microfibrilas dentro da parede celular, isso reduz a coesão das microfibrilas mantidas por ligações de hidrogênio. Além disso, a oxidação afrouxa a parede celular primária e a camada S1 tornando a camada S2 mais acessível e mais propensa a fibrilação; conjuntamente, a reação promove a hidratação e, com isso, as fibras incham tornando-se mais flexíveis e as regiões cristalinas mais acessíveis. Ainda, a reação de oxidação resulta na cisão das regiões amorfas, gerando pontos fracos dentro da parede celular. Essas alterações promovidas pela reação de oxidação via TEMPO, possibilita que as nanofibrilas sejam liberadas de forma mais efetiva dos feixes das microfibrilas, resultando em diâmetros menores.

O efeito da secagem no diâmetro das nanofibrilas de celulose pode ser visualizado a partir do histograma de distribuição de frequência, Figura 3 B. De modo geral, após a secagem por pulverização das MFC/NFC, partículas com vários micrômetros de tamanho foram observadas. Pode ser visto a partir do histograma que a maior frequência do diâmetro das micropartículas obtidas a partir da secagem das suspensões sem tratamento (NFC-SD) e tratadas com silicato de sódio a 5% (S5-CTAB-SD) e 10% (S10-CTAB-SD), ficaram nas classes entre 3 μm a 4 μm . Já, para os tratamentos T-NFC-SD e T-CTAB-SD a maior concentração do diâmetro das micropartículas ocorreu entre as classes diamétricas de 2 μm a 3 μm e de 3 a 4 μm . Os valores de diâmetro médio das micropartículas apresentaram tendência semelhante ao dos tratamentos originais, ou seja, as micropartículas derivadas da secagem da suspensão NFC obtiveram diâmetro médio de partícula maior (3,7 $\mu\text{m} \pm 1,0 \mu\text{m}$), seguido pelos tratamentos S5-CTAB-SD (3,5 $\mu\text{m} \pm 0,9 \mu\text{m}$), S10-CTAB-SD (3,5 $\mu\text{m} \pm 1,1 \mu\text{m}$), T-NFC-SD (3,2 $\mu\text{m} \pm 0,9 \mu\text{m}$) e T-CTAB-SD (3,1 $\mu\text{m} \pm 0,7 \mu\text{m}$). Esses resultados

indicam que o diâmetro das nanofibrilas antes e após a secagem dependem dos pré-tratamentos empregados.

Segundo Zaitone; Al-Zahrani, (2021) a estrutura morfológica das partículas formadas variam conforme as características das suspensões de MFC/NFC e com os parâmetros de secagem, principalmente, temperatura. Portanto, essas diferenças em termos de tamanho de partícula podem estar atribuídas, principalmente, as dimensões das nanofibrilas de celulose precursoras, tendo em vista que foram mantidos os parâmetros de secagem para todos os tratamentos. Zhong et al., (2015) comprovaram que o tamanho das partículas de celulose secas por pulverização foram diretamente proporcionais ao tamanho dos materiais celulósicos precursores, ou seja, nanofibrilas com diâmetros menores produziram partículas secas com tamanho menor.

O diâmetro médio das micropartículas de celulose obtidas em nosso estudo está em consonância com os valores obtidos por Zhong et al., (2015), que produziram celulose em pó a partir da secagem de nanofibrilas de celulose TEMPO-oxidadas com tamanho de partícula em torno de $3,8 \mu\text{m} \pm 2,1 \mu\text{m}$. As morfologias das nanofibrilas em suspensão e secas por pulverização foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura de ultra alta resolução e as micrografias estão apresentadas na Figura 4.

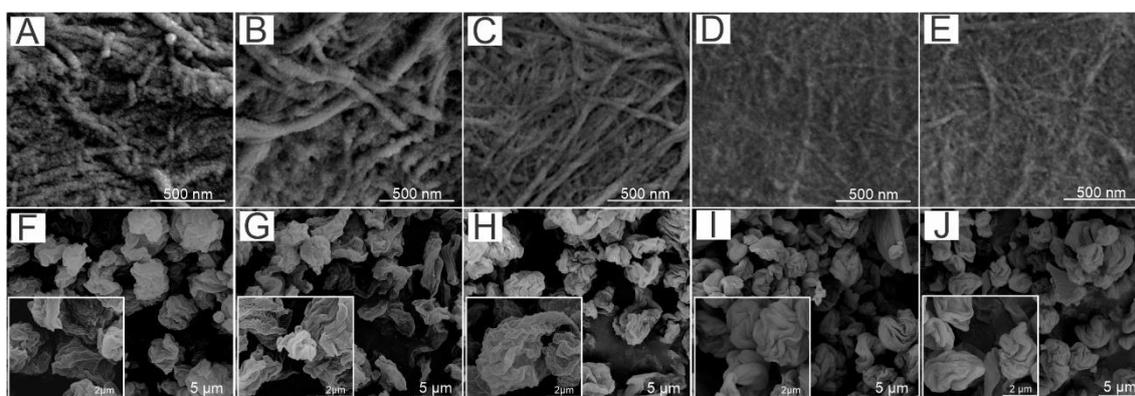


Figura 4 Micrografias das nanofibrilas de celulose antes e após a secagem por pulverização: (A) NFC, (B) S5-CTAB, (C) S10-CTAB, (D) T-NFC, (E) T-CTAB, (F) NFC-SD, (G) S5-CTAB-SD, (H) S10-CTAB-SD, (I) T-NFC-SD e (J) T-CTAB-SD. Imagens obtidas por elétrons secundários.

As suspensões de MFC/NFC são constituídas por uma rede de nanofibrilas altamente entrelaçadas sobrepostas umas às outras, Figura 4 (A-E). Todas as MFC/NFC em suspensão exibiram estruturas morfológicas em forma de agulha. Além disso,

observa-se claramente que as nanofibrilas TEMPO-oxidadas apresentaram diâmetros mais finos do que os demais tratamentos, indicando que reação de oxidação favoreceu a produção de nanofibrilas celulósicas mais individualizadas e com diâmetros menores.

Por outro lado, as micrografias das micro/nanofibrilas de celulose em pó revelaram partículas esféricas regulares e irregulares com superfície rugosa, ocasionada pelo emaranhamento das nanofibrilas (Figura 4 F-J). A interpretação esquemática do processo de secagem por pulverização da suspensão de nanofibrila de celulose está representado na Figura 5.

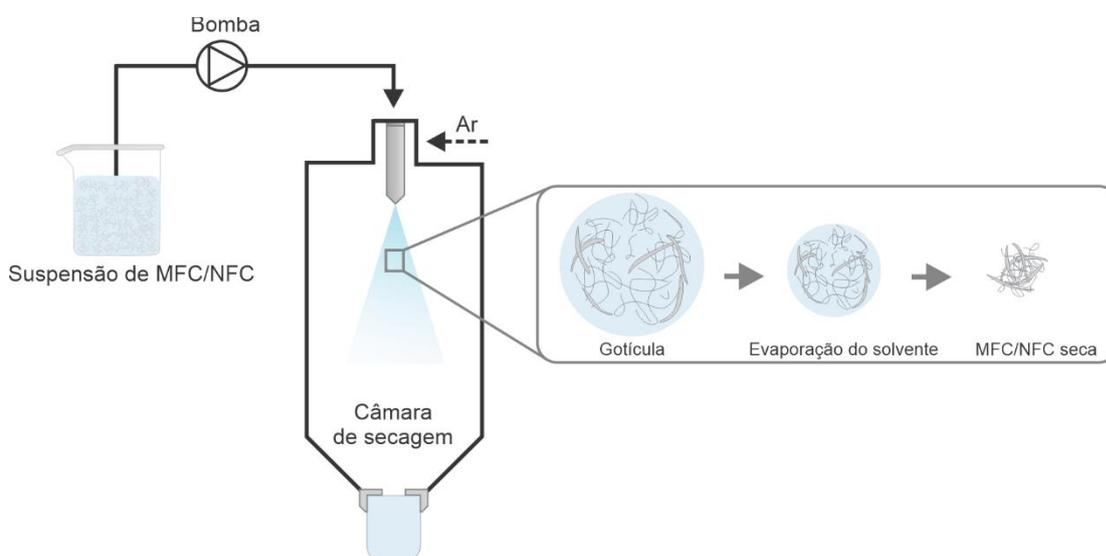


Figura 5 Representação esquemática dos mecanismos de formação de partículas de celulose secas via Spray Dryer.

Conforme explicado por Peng et al. (2012) durante a secagem por pulverização de suspensões de MFC/NFC, as nanofibrilas, cuja dimensão é maior que o diâmetro da gota, são muito flexíveis para superar a tensão superficial da água e com isso são curvadas dentro da gota. À medida que a evaporação prossegue, as gotículas reduzem de tamanho e a concentração de MFC/NFC se acumula na superfície formando uma rede emaranhada de nanofibrilas de celulose. Em decorrência disso, são formadas partículas sólidas compactas com superfície rugosa ou onduladas.

Esses achados demonstram que o processo de secagem por pulverização causa alteração estrutural nas nanofibrilas de celulose. Diversos estudos empregando a secagem de nanofibrilas de celulose por meio da técnica de pulverização relatam que durante o processo partículas de MFC/NFC aglomeradas foram formadas (Peng et al.,

2012b; Zaitone and Al-Zahrani, 2021). Esse fenômeno ocorre porque durante o processo de secagem as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos hidroxilas das cadeias celulósicas são removidas, ao passo que o estabelecimento de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas nas fibrilas adjacentes da cadeia de celulose são maximizadas (Kim et al., 2022), como resultado são geradas micropartículas de MFC/NFC agregadas. Apesar do processo de secagem por pulverização não ter preservado as dimensões nanométricas das nanofibrilas, estudos têm reportado o uso bem-sucedido de micropartículas de celulose em pó como agentes de reforço em compósitos (Peng et al., 2018; Wang et al., 2018). Por exemplo, Peng et al., (2018) demonstraram que a incorporação de micropartículas de MFC/NFC secas por SD (5% m/m) na matriz de polipropileno aumentou a resistência a tração em 25,3%. Esses dados são de interesse particular na produção de micropartículas de celulose secas por SD para aplicação como reforço em compósitos produzidos, principalmente, com matrizes poliméricas hidrofóbicas.

3.3 Propriedade térmica dos filmes de MFC/NFC e das MPC de celulose em pó

O perfil de degradação térmica obtidos experimentalmente por termogravimetria para os materiais originais e micropartículas em pó estão representados pelas curvas de perda de massa (TG) e derivada de perda de massa (DTG) na Figura 6. A partir das curvas de TG (Figura 6 A e C), observa-se que durante a decomposição dos filmes de MFC/NFC e das MFC/NFC em pó ocorreram três eventos térmicos: secagem, emissão e combustão dos materiais voláteis e combustão do carbono sólido. O primeiro estágio está associado a perda de umidade das amostras e ocorreu até entre ~147 °C para os filmes de MFC/NFC; e até entre ~122 °C para as micropartículas de celulose secas via SD. As perdas de massa relacionadas a esse evento, de modo geral, corresponderam cerca de 4 a 8%.

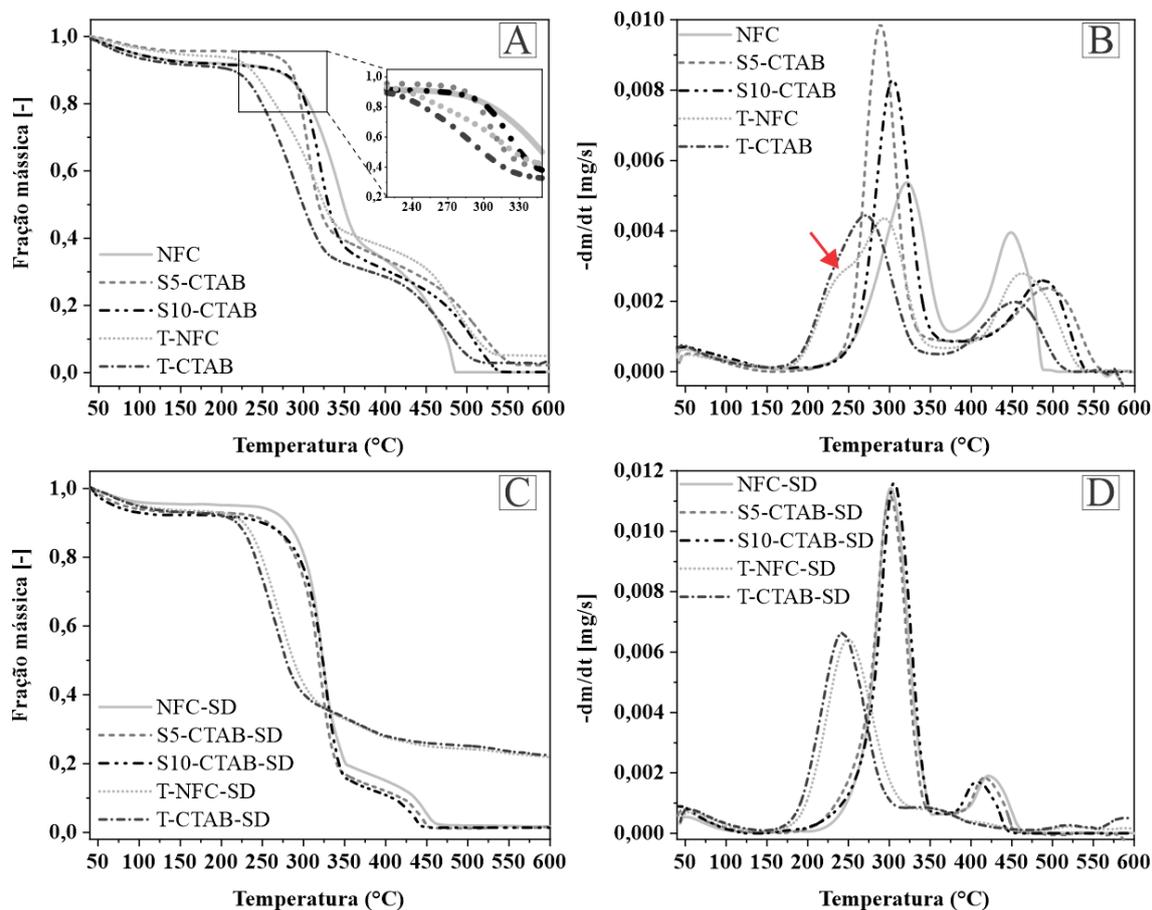


Figura 6 Curvas de perda de massa (TG) e derivada de perda de massa (DTG) das nanofibrilas de celulose antes e após a secagem por pulverização: (A) Curva TG das MFC/NFC nunca secas por pulverização, (B) Curva DTG das MFC/NFC nunca secas por pulverização, (C) Curvas TG das MFC/NFC secas por SD e (D) Curvas DTG das MFC/NFC secas por SD.

A Tabela 2 apresenta os eventos de degradação térmica dos materiais e os respectivos intervalos de temperatura. As perdas de massa correspondentes aos eventos de degradação térmica estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 2 Eventos térmicos com os respectivos intervalos de temperatura e taxa máxima de desvolatilização $(dm/dt)_{\text{máx}}$.

Material	1ª Etapa		2ª Etapa				3ª Etapa		
	T _p (°C)	T _f (°C)	T _i (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	(dm/dt) _{max} [mg/seg]	T _i (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)
NFC	47	146	295	322	368	0,0053	398	449	492
S5-CTAB	55	140	283	289	334	0,0097	420	495	557
S10-CTAB	47	146	291	304	352	0,0082	422	489	539
T-NFC	52	147	231	294	341	0,0044	403	461	538
T-CTAB	47	123	224	271	328	0,0045	382	455	510
NFC-SD	52	105	292	302	351	0,0114	393	422	458
S5-CTAB-SD	50	104	282	302	344	0,0112	391	417	455
S10-CTAB-SD	43	105	287	306	348	0,0116	379	409	455
T-NFC-SD	56	120	223	250	321	0,0064	329	358	421
T-CTAB-SD	55	122	218	243	306	0,0066	324	353	413

* Ti é a temperatura inicial; Tp se refere a temperatura de pico; Tf é a temperatura final.

Tabela 3 Perdas de massa associadas aos eventos térmicos ocorridos durante a análise térmica das MFC/NFC e MFC/NFC secas por SD.

Material	Perda de massa (%)			Resíduo (%)
	1ª Etapa	2ª Etapa	3ª Etapa	
NFC	7,30 ^(0,25)	53,45 ^(0,64)	39,14 ^(0,45)	0,29 ^(0,01)
S5-CTAB	4,23 ^(0,20)	53,64 ^(0,90)	39,52 ^(0,70)	2,25 ^(0,05)
S10-CTAB	7,46 ^(0,31)	55,44 ^(0,82)	36,57 ^(0,50)	0,22 ^(0,02)
T-NFC	5,17 ^(0,23)	51,22 ^(0,87)	38,28 ^(0,35)	5,01 ^(0,12)
T-CTAB	7,53 ^(0,32)	56,71 ^(0,59)	32,06 ^(0,51)	3,72 ^(0,15)
NFC-SD	4,28 ^(0,11)	75,49 ^(0,66)	17,17 ^(0,21)	1,73 ^(0,05)
S5-CTAB-SD	6,11 ^(0,22)	77,45 ^(0,40)	11,75 ^(0,14)	2,04 ^(0,10)
S10-CTAB-SD	7,23 ^(0,12)	75,93 ^(0,59)	15,12 ^(0,31)	1,40 ^(0,08)
T-NFC-SD	5,72 ^(0,14)	57,36 ^(0,48)	10,45 ^(0,12)	21,84 ^(0,24)
T-CTAB-SD	6,24 ^(0,18)	54,89 ^(0,76)	11,54 ^(0,18)	22,52 ^(0,13)

Valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão.

O segundo evento térmico, representa a principal fase de degradação da celulose e ocorreu em distintas faixas de temperatura (Tabela 2). De maneira geral, para os materiais originais, a principal fase de decomposição da celulose ocorreu na faixa de temperatura entre 224 °C e 368 °C, enquanto para os materiais secos por SD o estágio ativo do processo termoquímico ocorreu entre 218 °C e 351 °C. Estudos reportam que a faixa de temperatura entre 200 °C e 400 °C está associada a emissão e combustão da fração volátil da celulose (Boukaous et al., 2018; Liu et al., 2019). Nessa faixa de temperatura, tem-se o início do processo de despolimerização, desidratação e degradação das unidades glicosídicas.

Isso justifica a perda de massa intensa ocorrida nessa região temperatura, no qual a perda de massa para os filmes de MFC/NFC atingiu cerca de 51-57%, enquanto para as micropartículas de celulose em pó, em razão da degradação majoritária da celulose, a perda de massa situou-se entre ~55 e 77% (Tabela 3). Dentre todos os materiais analisados, a termo estabilidade das celulosas oxidadas via TEMPO sem CTAB (T-NFC e T-NFC-SD) e com adição de CTAB (T-CTAB e T-CTAB-SD) foram ligeiramente inferiores. Ainda, a modificação das MFC/NFC TEMPO-oxidadas com surfactante catiônico, resultou em materiais menos estáveis. A temperatura máxima dos picos DTG dos tratamentos T-CTAB e T-CTAB-SD foram cerca de 23 °C e 7 °C inferior ao dos materiais T-NFC e T-NFC-SD, respectivamente. Esse ligeiro decréscimo está relacionado a estrutura do surfactante catiônico, que atua como catalisador de degradação térmica por causa dos grupos reativos presentes nessas moléculas (Camani et al., 2020).

A extensa perda de massa das amostras T-NFC e T-NFC-SD ocorreu entre 231 °C - 341 °C e 223 °C -321 °C, respectivamente. Conforme relatado por Isogai; Saito e Fukuzumi, (2011) a redução da estabilidade térmica da celulose é causada pela formação de grupos carboxilatos de sódio a partir das hidroxilas primárias C6 na superfície das fibras de celulose, decorrente da oxidação mediada pelo radical TEMPO. A redução da estabilidade térmica de nanofibrilas de celulose após a modificação via oxidação utilizando TEMPO também foi observada em outros estudos (Chiulan et al., 2021; Fukuzumi et al., 2010).

Excepcionalmente, para o tratamento T-NFC a curva DTG é caracterizada por um pico máximo, que corresponde a degradação da celulose, e por um pico menor (Figura 6 A seta) antes do pico máximo, que ocorre particularmente em torno de 240 °C. Esse pico com menor intensidade é atribuído às reações adicionais de descarboxilação, tendo

em vista que a reação de oxidação mediada pelo radical TEMPO insere grupos carboxilas na superfície das fibras celulósicas (Fukuzumi et al., 2010; Jankowska et al., 2018). Jankowska et al., (2018) estudando a decomposição térmica de NFC TEMPO-oxidadas também evidenciaram um pico menos intenso em torno de 241 °C, associado à reação de descarboxilação. A ausência desse pico na curva DTG das MFC/NFC TEMPO-oxidadas modificada com CTAB (T-CTAB) pode ser considerada indicativo de adsorção do surfactante catiônico na superfície das nanofibrilas celulósica, uma vez que as moléculas de surfactante interagem eletrostaticamente com cargas aniônicas, incluindo grupos carboxilas.

Foram evidenciadas mudanças na faixa de temperatura do segundo evento térmico com o processo de secagem. De modo geral, após o processo de secagem das MFC/NFC via SD o início de degradação térmica da celulose ocorreu em temperaturas relativamente inferiores. Especificamente, o processo de secagem das MFC/NFC antecipou o início da degradação térmica da celulose de 295 °C para 292 °C (NFC e NFC-SD), de 283 °C para 282 °C (S5-CTAB e S5-CTAB-SD), de 291 °C para 287 °C (S10-CTAB e S10-CTAB-SD), de 231 °C para 223 °C (T-NFC e T-NFC-SD) e de 224 °C para 218 °C (T-CTAB e T-CTAB-SD). O ponto final de degradação térmica da celulose também sofreu alteração com o processo de secagem. Esse efeito foi mais pronunciado nas MFC/NFC oxidadas via TEMPO sem (T-NFC e T-NFC-SD) e com adição de CTAB (T-CTAB e T-CTAB-SD), no qual a temperatura final foi cerca de 20 °C e 22 °C, respectivamente, mais baixas do que as dos materiais precursores. Por exemplo, na amostra T-NFC o fim da decomposição da celulose ocorreu a 341 °C, enquanto para as partículas de celulose secas por pulverização (T-NFC-SD) a temperatura final correspondente a degradação térmica da celulose foi 321 °C.

Além disso, nas análises térmicas das MFC/NFC secas por pulverização, com exceção dos materiais S5-CTAB-SD e S10-CTAB-SD, o pico DTG deslocou-se para temperaturas mais baixas, em relação aos respectivos materiais originais, Figura 6 D. Em específico, o processo de secagem das nanofibrilas de celulose sem tratamento (NFC-SD) deslocou o pico DTG de 322 °C para 302 °C; para as amostras T-NFC-SD o pico DTG se deslocou de 294 °C para 250 °C; e para os materiais T-CTAB-SD o pico máximo DTG passou de 271 °C para 243 °C. Com base nisso, pode-se afirmar que o processo de secagem por SD reduziu a estabilidade térmica das MFC/NFC, principalmente NFC não tratada e MFC/NFC TEMPO-oxidadas. Para as MFC/NFC tratadas com silicato de sódio e secas por pulverização (S5-CTAB-SD e S10-CTAB-

SD) as maiores diferenças nas temperaturas iniciais, de pico e finais, em comparação aos materiais precursores, ocorreram no terceiro evento térmico (combustão).

Quiévy et al., (2010) também verificaram redução da estabilidade térmica em MFC/NFC secas por pulverização, quando comparada com o material precursor. Os autores atribuíram esse comportamento à aglomeração das nanofibrilas, que ocorre durante o processo de secagem. Segundo Quiévy et al., (2010) a remoção de água, durante o processo de secagem, ocasiona a aproximação das microfibrilas, dos feixes de microfibrilas e dos agregados formados o que, conseqüentemente, aumenta o número de pontos de contato (físicos e/ou químicos) formando uma espécie de rede. A formação dessa rede de microfibrilas facilita o processo de transferência de calor de uma microfibrila para outra, logo, as reações de degradação térmica são antecipadas.

A redução da estabilidade térmica das partículas em pó, em relação às amostras precursoras, também pode estar associada à variação de distribuição granulométrica dos materiais submetidos a análise térmica, tendo em vista que as amostras originais estavam na forma de filmes e os materiais secos por SD na forma de pós finos. Com isso, as micropartículas em pó apresentavam maior área superficial o que facilita a difusão térmica e torna os materiais mais suscetíveis a decomposição. De fato, o aumento da intensidade do pico DTG nas amostras SD, comprovou que esses materiais sofreram degradações mais aceleradas, nesse estágio do processo termoquímico, reduzindo rapidamente a massa inicial do material. Essas observações confirmam a perda de massa significativa que ocorreu no segundo estágio térmico, principalmente, para as amostras NFC-SD, S5-CTAB-SD e S10-CTAB-SD, no qual a perda de massa foi cerca de 41%, 44%, 37%, respectivamente, maior do que as dos materiais precursores.

A terceira etapa ocorreu em temperaturas superiores a 382 °C para os filmes de suspensões de MFC/NFC e em temperaturas maiores que 324 °C para as micropartículas de celulose secas por SD, e está relacionado a etapa de combustão do resíduo sólido formado na etapa anterior. Observa-se que a perda de massa nesse terceiro estágio foi consideravelmente inferior do que a obtida no segundo estágio (Tabela 3). Esse fato está relacionado a oxidação do resíduo sólido formado na segunda etapa, enquanto na segunda fase ocorre a desvolatilização e queima dos voláteis que, proporcionalmente, representam a maior fração do material (M. O. dos S. Silva et al., 2021).

Para todas as micropartículas de celulose em pó, o terceiro pico, correspondente a oxidação do resíduo sólido, também foi deslocado para temperaturas mais baixas, indicando o avanço da combustão e combustão completa em temperaturas mais baixas. Contudo, curiosamente, o teor de resíduos obtido ao final do processo de combustão dos materiais T-NFC-SD (21,84%) e T-CTAB-SD (22,52%) foram consideravelmente maiores do que os resíduos dos materiais originais, T-NFC (5,01%) e T-CTAB (3,72%), respectivamente. Duas suposições podem ser feitas para explicar esse comportamento: 1) Peng et al., (2013b) reportam que durante o processo de remoção de água das gotículas de suspensões de nanofibrilas de celulose sob temperatura relativamente alta, as nanofibrilas superficiais tornam-se compactas, formando uma casca sólida.

Segundo esses autores, durante a degradação térmica, a camada compacta formada pode prevenir a degradação das microfibrilas internas, levando em consideração que a decomposição se inicia na superfície das partículas formando uma camada de material inerte que já reagiu; 2) Geng et al., (2019) explicam que em razão das nanofibrilas TEMPO-oxidadas conterem maior conteúdo de grupos carboxilas, durante o processo termoquímico, liberam grande quantidade de gás não inflamável (CO_2) o que dilui o gás inflamável (O_2). Essa reação induzirá a decomposição a ocorrer em temperaturas mais baixas, logo o processo de degradação a baixas temperaturas influenciará no rendimento de resíduos.

Compilando essas informações, provavelmente, no processo térmico das partículas T-NFC-SD e T-CTAB-SD grande quantidade de gases não inflamáveis foram formados, os quais, conseqüentemente, retardaram o processo de combustão. Além disso, dado a existência de uma camada compacta de proteção após a secagem por pulverização, essa condição - menor concentração de O_2 e baixa temperatura -, possivelmente, contribuiu para maior formação de resíduo sólido. Jankowska et al. (2018) avaliaram a estabilidade térmica de nanofibrilas TEMPO-oxidadas em atmosfera de nitrogênio, contudo o comportamento térmico foi semelhante ao encontrado nesse estudo. Os autores verificam alto teor de resíduo sólido e atribuíram esse ocorrido pelo fato da degradação térmica das nanofibrilas TEMPO-oxidadas terem ocorrido numa temperatura mais baixa.

A estabilidade térmica dos materiais é um fator importante a ser considerado para a aplicação futura, principalmente, em produtos que serão submetidos a processos de aquecimento, como em processamento de compósitos. Embora, a secagem por pulverização tenha causado reduções na estabilidade térmica, todas as micropartículas

de celulose secas foram estáveis a temperaturas superiores a 200 °C, isso as torna adequadas para o uso como fase dispersa em compósitos poliméricos processados em temperatura mais baixas, como poliestireno (Anžlovar et al., 2021) e poli (ácido láctico) (PLA) (Mokhena et al., 2018).

3.4 Fração cristalina

Tanto o processo de modificação química da celulose como a secagem, podem interferir na cristalinidade da celulose, que por sua vez afeta as suas características térmicas e mecânicas. Assim, o efeito dos tratamentos químicos e da secagem das suspensões de MFC/NFC foram analisadas por difração de raios X, Figura 7.

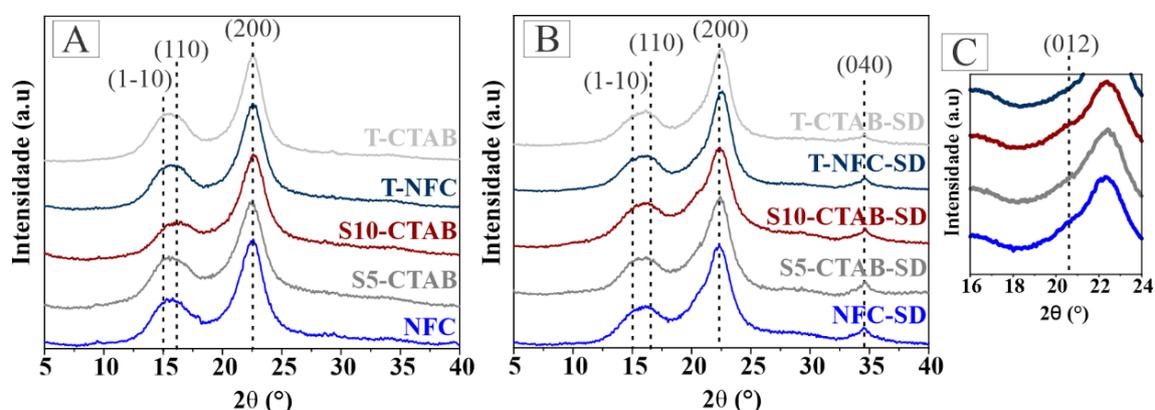


Figura 7 Padrão de difração de raios-X dos materiais celulósicos; (A) Difratoograma das nanofibrilas de celulose; (B e C) Difratoograma das micropartículas de celulose secas por pulverização.

A partir dos padrões de DRX para as nanofibrilas de celulose preparadas por diferentes abordagens (Figura 7 A), observa-se que os tratamentos químicos não alteraram a estrutura original dos cristais das nanofibrilas. Para todas as amostras analisadas, dois picos de difração principais foram constatados: pico de intensidade máxima no ângulo $2\theta = 22,5^\circ$, atribuído ao plano cristalográfico (200); e um pico amplo em torno de $2\theta = 15,6^\circ$. Esse pico amplo é a deconvolução de dois picos correspondentes aos planos cristalográficos (1-10) e (110), geralmente, em $2\theta = 14,9^\circ$ e $2\theta = 16,5^\circ$, respectivamente.

Após o processo de secagem, observa-se que todas as micropartículas de celulose exibiram o pico de intensidade alta em $2\theta = 22,4^\circ$ (200), o pico de intensidade mínima que se sobrepõe a $2\theta = 15,2^\circ$ (plano 1-10) e $16,8^\circ$ (110) e um pico adicional em $34,6^\circ$

(plano 040), Figura 6 B. Esses planos são característicos de estruturas da celulose tipo I, celulose nativa (Azubuike et al., 2012). A ausência de um pico definido por volta de 34° (plano 040) nos difratogramas dos filmes de MFC/NFC (Figura 7 A), pode estar relacionado com a sobreposição de inúmeros picos, que ocorre devido a deformação e/ou destruição de cristais durante o processo de fibrilação (Xu et al., 2013). Ainda, após o processo de secagem por pulverização foi evidenciado, para as amostras NFC-SD, S5-CTAB-SD e S10-CTAB-SD, um ombro no pico de maior intensidade em torno do ângulo $2\theta = 20,7^\circ$, que corresponde ao plano cristalográfico (012), Figura 7 C.

A partir dos padrões de DRX, a fração cristalina (FC) das amostras foram calculadas, Tabela 4.

Tabela 4 Frações cristalinas das nanofibrilas de celulose antes e após a secagem por pulverização.

Tratamento	F _C (%)	
	MFC/NFC nunca secas por pulverização	MFC/NFC secas por SD
NFC	56,0 (0,20)	63,7 (0,46)
S5-CTAB	47,5 (0,29)	59,0 (0,76)
S10-CTAB	48,2 (0,33)	53,2 (1,70)
T-NFC	54,5 (0,52)	66,2 (0,85)
T-CTAB	56,1 (0,40)	60,6 (0,18)

Valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão.

Os resultados mostram que o tipo de tratamento aplicado nas fibras de celulose afetou a cristalinidade. A partir dos difratogramas, observou-se que o tratamento da celulose em solução de Na₂SiO₃ a 5% e 10% não afetou a forma polimórfica da celulose, contudo a fração cristalina foi menor do que a FC das NFC sem tratamento. A FC das nanofibrilas de celulose tratadas com silicato de sódio reduziu para 48,2% quando a concentração foi de 10% de Na₂SiO₃, e atingiu valor mínimo na concentração de 5% de Na₂SiO₃ (47,5%), isso corresponde a redução percentual de 13,9% e 15,2%, respectivamente, no grau de cristalinidade, em relação a NFC não tratada.

Geralmente, os pré-tratamentos alcalinos removem parcialmente os componentes amorfos que envolvem a celulose semicristalina, com isso as cadeias celulósicas ficam mais suscetíveis à ação de forças de cisalhamento durante a fibrilação mecânica,

podendo causar danos/destruições nas regiões cristalinas da celulose (Claro et al., 2019). Andrade-Mahecha et al., (2015) comentam que o índice de cristalinidade está associado ao grande número de ligações moleculares secundárias presentes nas regiões cristalinas e ao nível de compactação nessas regiões. Nesse estudo, a fibrilação das polpas de celulose tratadas com silicato de sódio foi mais efetiva do que as polpas *in-natura*, de fato durante o processo de fibrilação mecânica foi observado que a formação de gel ocorreu com número de passagens menor para esses materiais. Diante disso, provavelmente, a força de cisalhamento contínua promovida pelos discos de moagem causou a destruição das regiões cristalinas, reduzindo o grau e cristalinidade. Alila et al., (2013) observaram que o processo de fibrilação resultante de múltiplas passagens pela homogeneização resultou em índices de cristalinidade inferior, conforme o aumento do número de passagens.

Em contrapartida, os resultados de frações cristalinas confirmam que a oxidação pelo radical TEMPO teve pouca influência na cristalinidade dos tratamentos, sendo que a FC do material T-NFC sofreu uma pequena redução de 2,7%, em relação as NFC não tratadas. Já, para o material TEMPO-oxidada tratada com CTAB (T-CTAB) não foram evidenciadas alterações consideráveis na FC em relação as NFC não tratadas. Kaffashsaie et al., (2021) trabalharam com nanofibrilas de celulose TEMPO-oxidadas e observaram que reação de oxidação não interferiu de forma significativa sobre a cristalinidade das NFC.

Claramente, a fração cristalina aumentou com o processo de secagem (Tabela 4). Comparando-se as suspensões originais com as micropartículas de celulose secas, houve o acréscimo de 13,8% (NFC-SD), 24,2% (S5-CTAB-SD), 10,4% (S10-CTAB-SD) e 21,5% (T-NFC-SD) e 8,0% (T-CTAB-SD) na FC. Durante o processo de secagem por pulverização, as MFC/NFC são submetidas a condições de elevada temperatura e baixa umidade, as quais podem alterar a cristalinidade da celulose. Assim, conforme Furtado et al., (2021) as regiões não cristalinas da celulose podem ser transformadas em regiões cristalinas, devido a reorganização e reorientação que as moléculas sofrem nessas condições de calor e umidade.

Em condições não aquosas ou de alta concentração de celulose, as ligações de hidrogênio são passíveis de ocorrer diretamente entre os grupos hidroxilas das cadeias de celulose, com isso as fibrilas de celulose se aproximam de uma forma ordenada, formando regiões cristalinas. Os grupos hidroxilas existentes nas moléculas de celulose possuem forte tendência para formar ligações de hidrogênio intermoleculares e

intramoleculares. Essas ligações de hidrogênio restringem o movimento das cadeias celulósicas, em razão da formação de uma estrutura compacta com regiões altamente ordenadas (Wang et al., 2019). Os valores mais elevados de FC após o processo de secagem por pulverização são desejáveis no desenvolvimento de compósitos com, tendo em vista que a região cristalina contribui para se obter materiais com melhores propriedades estruturais (Rajeshkumar et al., 2021).

3.5 FT-IR

A análise FT-IR foi utilizada para investigar as alterações químicas decorrentes do pré-tratamento das fibras celulósicas e da adição de surfactante catiônico, Figura 8.

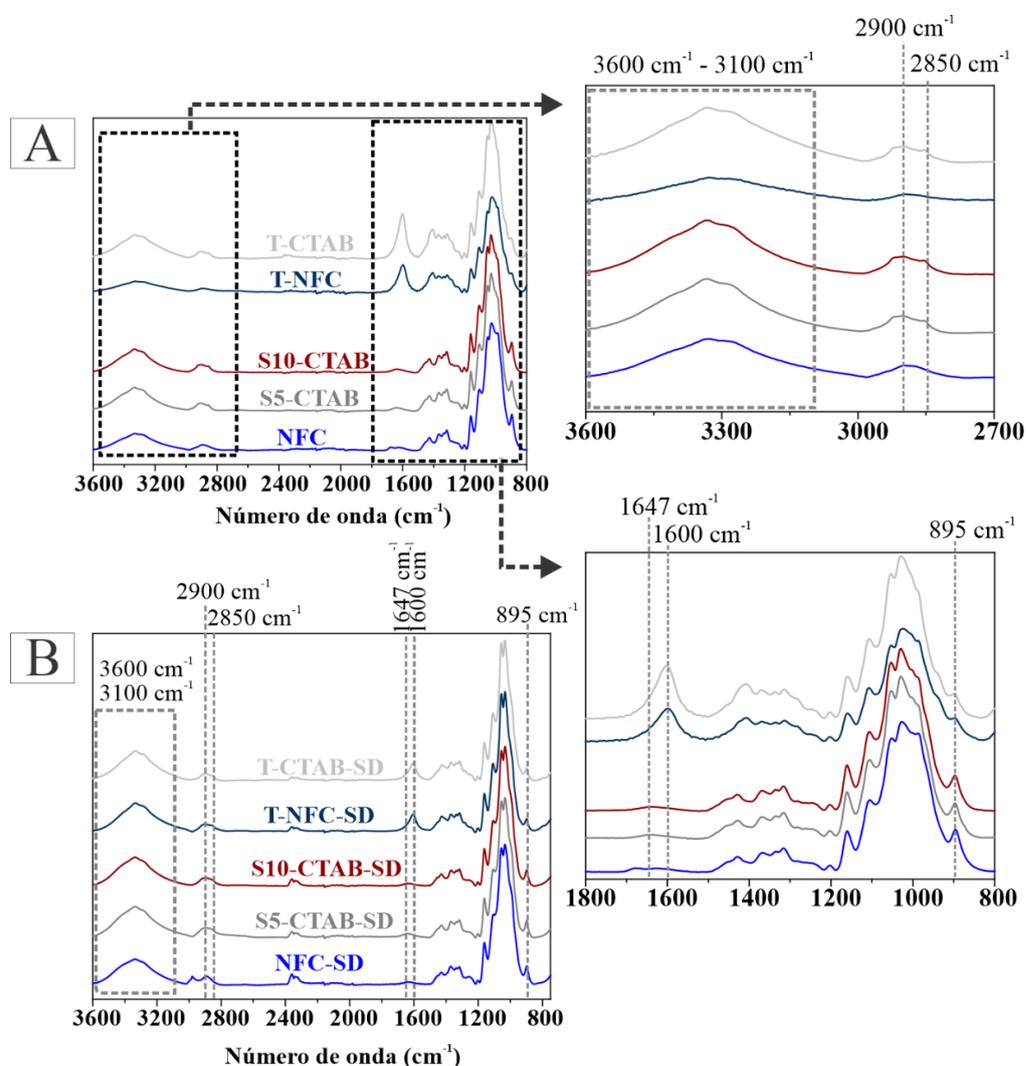


Figura 8 Espectros FTIR-ATR dos materiais celulósicos; (A) Filme de nanofibrilas de celulose, (B) micropartículas de celulose secas por SD.

A Figura 8A mostra os espectros das suspensões de nanofibrilas de celulose não tratadas e tratadas. Na região entre 3600 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} observa-se em todas as amostras uma banda ampla atribuída ao estiramento dos grupos hidroxilas (OH) nas moléculas de celulose, bem como as ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares (Vanitjinda et al., 2019). No espectro dos tratamentos S5-CTAB e S10-CTAB essa banda se tornou mais estreita e mais intensa do que no espectro do material NFC, sugerindo que nos tratamentos alcalino com silicato de sódio a celulose estava mais exposta, deixando mais grupos hidroxilas na superfície. Segundo Yang et al., (2007) dentre os constituintes químicos, a celulose apresenta maior absorção nessa região espectral, portanto, possivelmente, os pré-tratamentos com Na_2SiO_3 removeu parcialmente constituintes amorfos que envolvem a celulose. Com isso, os grupos hidroxilas presentes nas superfícies das cadeias de celulose ficaram mais expostos.

Por outro lado, a banda larga, associada ao estiramento dos grupos hidroxilas, também se tornou menos pronunciada no espectro do material T-NFC, em comparação as NFC sem tratamento, o que indica que durante a oxidação medida pelo TEMPO parte dos grupos hidroxilas foram substituídos por grupos carboxila. Em torno de 2900 cm^{-1} observa-se o alongamento vibracional de ligações entre carbono e hidrogênio (C-H) presentes nas hemiceluloses e celulose. Ravindran, M.S. e Thomas, (2019) observaram um ligeiro aumento na intensidade dessa banda após a remoção de constituintes amorfos, devido a vibração de estiramento assimétrico do grupo CH_2 na celulose, que estava mais exposta. A mesma tendência foi observada em nosso estudo, no qual a banda 2900 cm^{-1} se tornou mais intensa no espectro das MFC/NFC tratadas com silicato de sódio (S5-CTAB e S10-CTAB), constatando que a celulose estava mais exposta.

Uma nova banda de intensidade fraca em $\sim 2850\text{ cm}^{-1}$ foi identificada nas suspensões de nanofibrilas após a adição de surfactante catiônico CTAB. Muitos estudos têm associado o surgimento dessa banda espectral (2850 cm^{-1}) ao estiramento assimétrico e simétrico das ligações CH_2 da cadeia alquila de CTAB (Chakraborty et al., 2019; Ly and Mekonnen, 2020), confirmando a adsorção do surfactante na superfície das MFC/NFC. Estudos têm demonstrado que, mesmo materiais celulósicos com baixa densidade de carga aniônica – decorrentes, principalmente, de grupos carboxílicos de certas hemiceluloses e/ou branqueamento – a adsorção de tensoativos catiônicos tem sido alcançada (Aloulou et al., 2004; Tardy et al., 2017). A banda de absorção em torno de 1647 cm^{-1} , correspondente a vibração de deformação angular de água adsorvida, deslocou-se para 1600 cm^{-1} (vibração de estiramento do grupo $\text{C}=\text{O}$) nas nanofibrilas de

celulose oxidadas pelo TEMPO. Isso confirma a formação de grupos carboxílicos após o processo de oxidação por TEMPO (Wu et al., 2019). É importante mencionar que na região em torno de 1600 cm^{-1} também estão presentes grupos carboxilatos de sódio ($-\text{COONa}$) (Chiulan et al., 2021; Fujisawa et al., 2011), os quais são formados devido ao elevado pH do meio reacional que favorece a oxidação da celulose pelo cátion oxoamônio derivado do catalisador TEMPO (Bailey et al., 2007; Buffa et al., 2016).

Por fim, a banda espectral em 894 cm^{-1} representa a ligação β -(1-4) glicosídica entre unidades de glicose na celulose (Liu et al., 2006). A presença dessa banda revela que os pré-tratamentos e o processo de secagem por pulverização não afetaram a estrutura principal da celulose, o que reforça as discussões de DRX. Não foram identificadas ligações químicas entre a celulose e o silicato de sódio utilizado no pré-tratamento das polpas celulósicas. Nos espectros das micropartículas de celulose em pó (Figura 8B) verifica-se que os espectros característicos da celulose foram mantidos. No entanto, em todas as amostras celulósicas secas as bandas espectrais na região entre $3600\text{ cm}^{-1} - 3100\text{ cm}^{-1}$ se tornaram mais intensas. A banda espectral 2900 cm^{-1} também ficou mais evidente, principalmente, no espectro do material T-NFC-SD.

A região espectral entre $3600\text{ cm}^{-1} - 3100\text{ cm}^{-1}$ fornece informações consideráveis a respeito das ligações de hidrogênio nas cadeias celulósicas (Tonoli et al., 2016). Portanto, o aumento considerável na intensidade dessa região espectral pode estar relacionado ao estabelecimento de ligações de hidrogênio que ocorreram durante a secagem por pulverização das nanofibrilas de celulose. Isso foi evidenciado por Fonseca et al., (2019), que verificaram uma ligeira redução na intensidade na região espectral característica das ligações de hidrogênio ($3600\text{ cm}^{-1} - 3100\text{ cm}^{-1}$) para materiais menos cristalinos devido a cisão das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Essas observações corroboram com os resultados discutidos na análise de difração de raios-X (DRX), no qual a fração cristalina das amostras secas por pulverização foi superior ao dos materiais precursores.

3.6 Estabilidade em água e potencial Zeta

A aglomeração das nanofibrilas de celulose, geralmente, ocorre durante a secagem. Este fenômeno promove perdas nas características únicas desse material. Portanto, a estabilidade em água das nanofibrilas de celulose foi avaliada antes e após o processo de secagem, Figura 9. Com base na Figura 9A, pode-se afirmar que as nanofibrilas celulósicas TEMPO-oxidadas se mostraram mais estáveis do que os demais

tratamentos, ao longo de todo o período de ensaio de estabilidade em água. Comparando-se com as suspensões sem tratamento (NFC) a estabilidade das NFC TEMPO-oxidadas após 8 horas de ensaio foi cerca de 1,1 vezes mais estável.

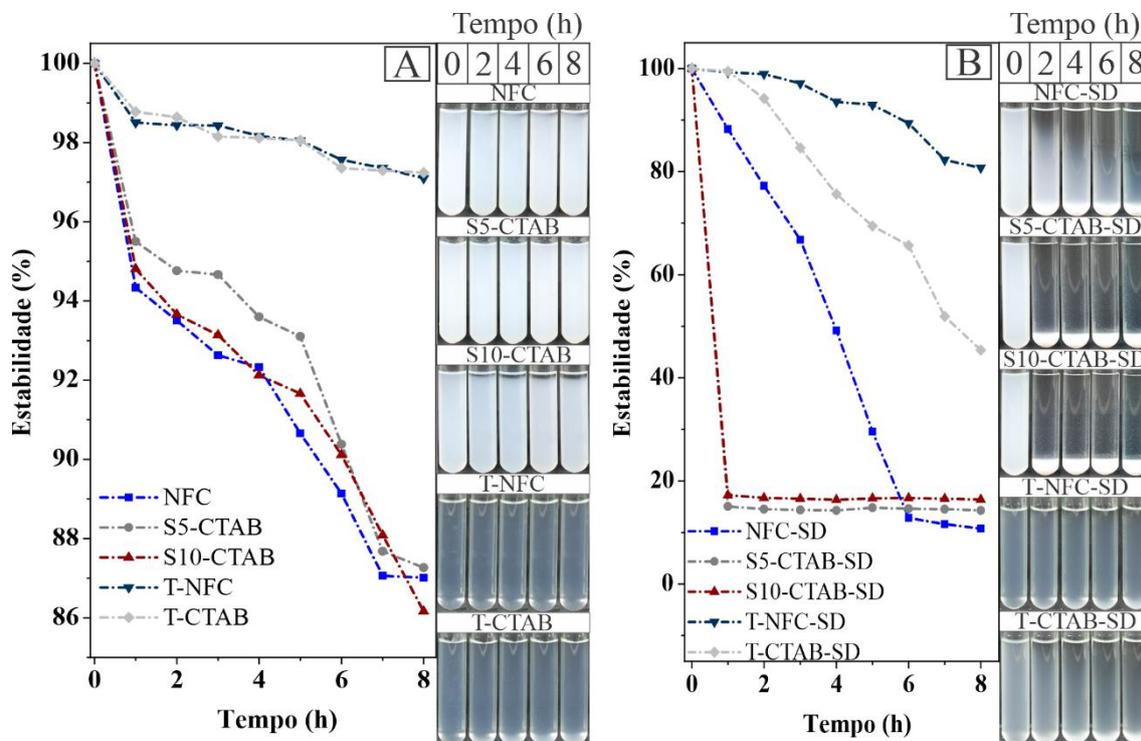


Figura 9 Curvas e imagens de sedimentação das suspensões durante o período de ensaio de estabilidade em água; (A) Suspensões de MFC/NFC nunca secas por pulverização; (B) Suspensões de micropartículas de celulose secas SD redispersas.

Os grupos carboxilas (-COOH) e hidroxilas (OH) presentes nas hemiceluloses e os grupos OH presentes na cadeia de celulose são responsáveis pela repulsão eletrostática (Claro et al., 2019), dessa forma quando maior a quantidade desses grupos, mais estável será a suspensão. Como já discutido, a reação de oxidação mediada pelo radical TEMPO introduz grupos carboxilas por meio da oxidação seletiva dos grupos hidroxilas na posição C6 na unidade de anidroglicose. Assim, a inserção desses grupos carboxilas com alta densidade de carga aniônica são responsáveis por aumentar a intensidade da carga superficial e, conseqüentemente, as forças repulsivas entre as micro/nanofibrilas. Isso explica a elevada estabilidade das suspensões T-NFC e T-CTAB em relação aos materiais. Essas observações estão em consonância com valores de potencial Zeta, no qual os tratamentos T-NFC e T-CTAB apresentaram maiores valores negativos de 30 e 25 mV, respectivamente (Figura 10), logo, maior a repulsão

eletrostática entre as micro/nanofibrilas. De acordo com Patel e Agrawal, (2011) as dispersões de nanopartículas podem ser classificadas conforme os valores de potencial Zeta em altamente instáveis ($\pm 0 - 10$ mV), relativamente estáveis ($\pm 10 - 20$ mV), moderadamente estáveis ($\pm 20 - 30$ mV) e altamente estáveis ($\pm > 30$ mV). Portanto, dentro dessa classificação as suspensões de MFC/NFC TEMPO-oxidadas são tidas como moderadamente estáveis. Por outro lado, as suspensões de nanofibrilas de celulose NFC, S5-CTAB e S10-CTAB, que apresentaram carga superficial elétrica de -15 mV, -12 mV e -12 mV, respectivamente, são relativamente estáveis. É amplamente aceito que quanto maior o valor absoluto do potencial Zeta, maior é a repulsão eletrostática entre as partículas e mais estável será a suspensão (Qing et al., 2016; Zainuddin et al., 2021).

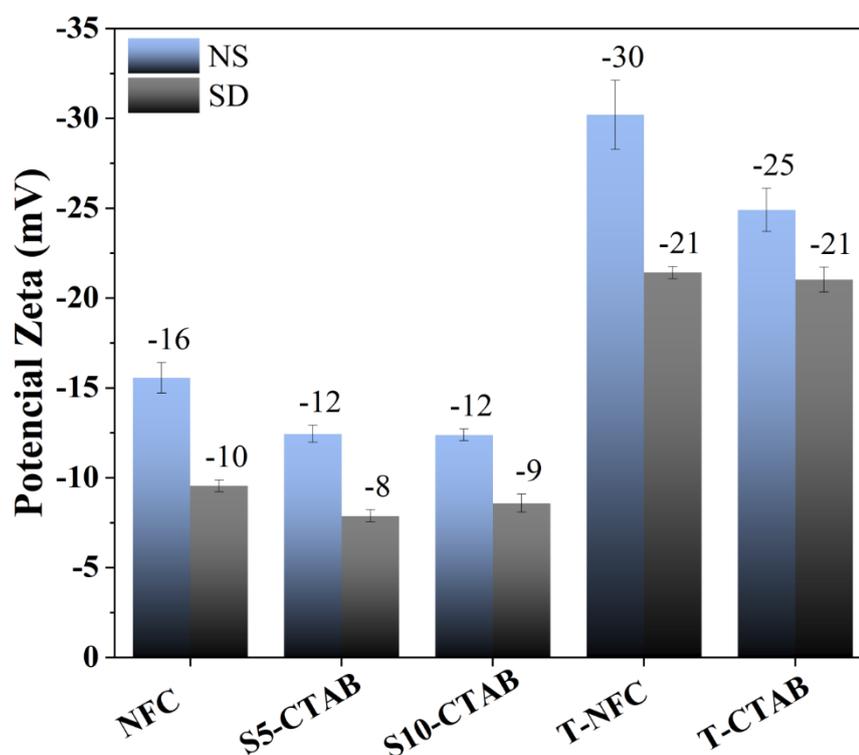


Figura 10 Valores de potencial Zeta obtidos para as nanofibrilas de celulose nunca secas por pulverização (NS) e para as micropartículas de celulose secas por pulverização (SD).

Além disso, quando em meio aquoso diluído, as micro/nanofibrilas de celulose se movimentam aleatoriamente (movimento Browniano) seguindo várias direções. As partículas menores se movimentam mais lentamente do que as partículas maiores, o que

aumenta a probabilidade de essas interagirem e permanecerem em suspensão devido a forças de repulsão eletrostática. Dessa forma, pode-se afirmar que o maior grau de fibrilação das MFC/NFC TEMPO-oxidadas, ou seja, maior individualização (discutido no tópico 3.2) e a elevada carga superficial aniônica contribuíram para se obter MFC/NFC dispersíveis em soluções aquosas, evitando a sua agregação e sedimentação devido as forças de repulsão eletrostáticas, produzindo suspensões moderadamente estáveis.

As imagens de sedimentação das suspensões NFC, S5-CTAB e S10-CTAB, mostram que no tempo $t=0$, todas as nanofibrilas estão dispersas no meio aquoso (Figura 9). Mas, a partir do tempo $t=1$ as curvas de sedimentação evidenciam que há um decaimento rápido na estabilidade das suspensões, principalmente, nas amostras NFC e S10-CTAB, como resultado observa-se a separação de fases entre a água e as micro/nanofibrilas em sedimentação. Ao longo do ensaio essa interface clara se tornou mais evidente nas suspensões S10-CTAB, indicando que maiores quantidades de micro/nanofibrilas foram sedimentadas. Embora as micro/nanofibrilas S10-CTAB tenham apresentado maior grau de fibrilação do que as amostras NFC e S5-CTAB, a sua suspensão se mostrou a mais instável. Esses observados sugerem que as interações eletrostáticas entre as nanofibrilas de celulose S10-CTAB foram enfraquecidas com a adição do surfactante catiônico CTAB.

Ranjbar e Hatzikiriakos, (2020) avaliaram o efeito de surfactantes iônico nas propriedades de suspensões de nanocristais de celulose (NCC) e explicaram que atração das moléculas de CTAB na superfície do material celulósico reduz as forças de repulsão eletrostática entre as NCC, além disso a atração hidrofóbica entre as caudas das moléculas surfactantes contribui para as forças de atração entre as nanopartículas adjacentes. Sob essas condições, os materiais celulósicos tendem a se agregar, como resultado as suspensões se tornam instáveis. Vários estudos relataram o efeito da adição de surfactante na estabilidade de suspensões celulósicas. Por exemplo Gahrooe et al., (2021) mostraram que a carga superficial dos NCC se tornou menos negativa com a adição surfactante CTAB, com isso as interações eletrostáticas entre as partículas foram enfraquecidas e, conseqüentemente, começaram a se agregar. A mesma tendência foi comprovada por Dhar et al., (2012), os quais observaram que as suspensões de nanocristais de celulose se tornaram instáveis após a adição de surfactante catiônico, ocorrendo separação de fase.

Esses efeitos ocorridos nas suspensões de nanocelulose com a adição de surfactantes, podem ser explicados com base nos diferentes mecanismos de ligação que ocorrem conforme o aumento da concentração de tensoativos (Alila et al., 2005; Tardy et al., 2017), Figura 11.

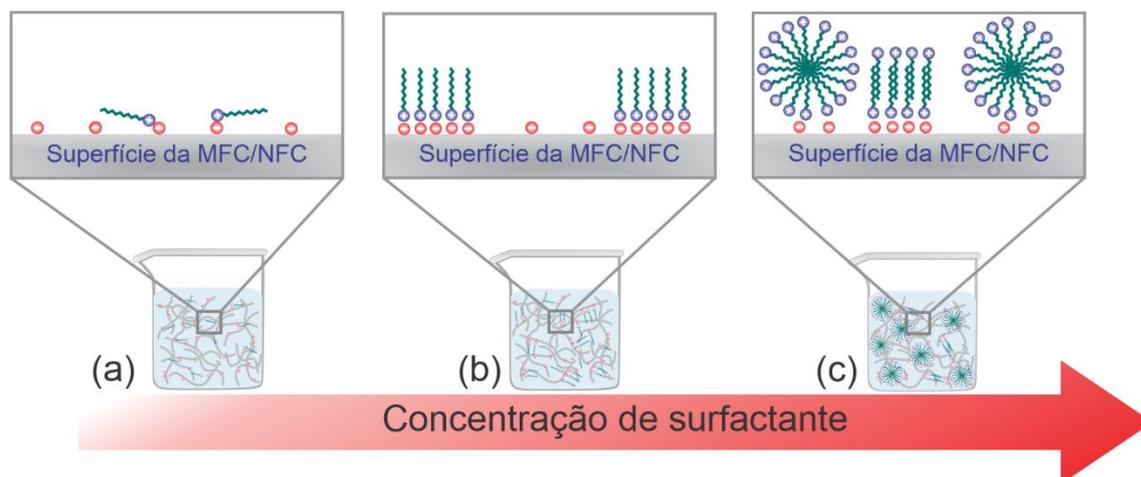


Figura 11 Esquema ilustrativo do mecanismo de interação entre as moléculas de surfactante e a superfície do material celulósico: (b) monômeros adsorvidos na superfície da MFC/NFC; (c) formação de hemimicelas; (d) formação de admicelas e micelas.

Em baixas concentrações de surfactante a adsorção na superfície da celulose ocorre, essencialmente, por interações eletrostáticas entre as cargas superficiais negativas da celulose e a cabeça polar da molécula de tensoativo catiônico. Nessa condição, as caudas hidrofóbicas dos surfactantes adsorvidos ficam planas no substrato celulósico, a fim de minimizar a sua área de contato com as moléculas de água, Figura 11a. À medida que a concentração de surfactante aumenta, ocorre uma alteração na conformação das moléculas adsorvidas de orientação plana para perpendicular, com isso a MFC/NFC ligada ao tensoativo interage com a extremidade apolar da molécula de surfactante que está adsorvida na superfície de MFC/NFC adjacentes, formando hemimicelas Figura 11b. Essas interações entre as extremidades hidrofóbicas dos tensoativos adsorvidos na superfície das MFC/NFC resultam na formação de agregados que, quando em repouso, se depositam na parte inferior pela ação da gravidade. Gahrooe et al., (2021) sugerem que a tendência do potencial Zeta de negativo para zero está associada a formação de hemimicelas.

Conforme a adição de tensoativo catiônico, a carga positiva na região polar da molécula do tensoativo neutraliza gradualmente as cargas negativas na superfície do material celulósico (Mei et al., 2011). A continuidade desse processo é seguido pela reversão de carga, ou seja, as cargas negativas na superfície dos materiais celulósicos se tornam positivas devido a formação de micelas (Figura 11c) de tensoativo ligadas na superfície do material celulósico (Gahrooe et al., 2021; Prathapan et al., 2016). Nesse estudo, a quantidade de CTAB adicionado nas suspensões de nanofibrilas de celulose não foi suficiente para reverter as cargas de superfície, contudo os resultados indicam que as moléculas de tensoativo formação hemimicelas nas suspensões e reduziram as forças de repulsão eletrostática entre as nanofibrilas de celulose. Como as MFC/NFC TEMPO-oxidadas com CTAB apresentaram carga superficial mais negativa (- 25 mV), a influência do surfactante na estabilidade das suspensões foi menos perceptível.

Os resultados de estabilidade em água para as micropartículas de celulose mostram claramente que as soluções reidratadas foram influenciadas pelo tipo de tratamento, Figura 9B. Independentemente do tipo de tratamento empregado, todas as soluções redispersadas se apresentaram menos instáveis, em relação as respectivas suspensões originais. De modo geral, a estabilidade do material TEMPO-oxidado (T-NFC-SD) e TEMPO-oxidado com surfactante catiônico (T-CTAB-SD) se mostraram mais estáveis do que as soluções de micropartículas de celuloses não tratadas e tratadas com silicato de sódio na concentração de 5% e 10%.

As curvas de sedimentação das soluções redispersadas das micropartículas de celulose com silicato de sódio 5% e 10%, demonstram que no período inicial ($t = 1$ hora), há um decaimento rápido, indicando a concentração das micropartículas no fundo do recipiente. Após 2 horas de ensaio as sedimentações das soluções redispersas S5-CTAB-SD e S10-CTAB-SD eram cerca de 5 vezes maiores que o material sem tratamento (NFC-SD). Já, as curvas de sedimentação dos materiais NFC-SD, T-NFC-SD e T-CTAB-SD indicam que há um decaimento linear ao longo do período de ensaio, demonstrando que nessas soluções as interações entre as micropartículas são mais prevalentes reduzindo a velocidade de sedimentação. A solução das micropartículas de celulose TEMPO-oxidadas (T-NFC-SD) se apresentaram mais estáveis durante todo o tempo de ensaio. Em relação as soluções controle (NFC-SD), a estabilidade dos materiais T-NFC-SD após 2 horas e 8 horas de ensaio foram 28,1% e 650% maior, respectivamente.

Como visto anteriormente (tópico 3.2), agregados foram formados durante a secagem por pulverização e esse fenômeno pode comprometer a estabilidade das dispersões. Além disso, foi sugerido que durante a secagem das suspensões S5-CTAB e S10-CTAB foram formados agregados mais densos e, provavelmente, o método de dispersão (agitador magnético), utilizado previamente à análise de sedimentação, não foi capaz de desfazer eficientemente esses agregados. A separação de fases numa suspensão é um processo de sedimentação impulsionado pela gravidade, tendo em vista que a dinâmica browniana das partículas de MFC/NFC reduz com o aumento do tamanho de agregados (Dhar et al., 2012). Nesse sentido, essas partículas mais densas tenderam a sedimentar rapidamente logo nas primeiras horas de ensaio.

Ainda, após o processo de secagem por pulverização as cargas superficiais das micropartículas de celulose foram inferiores ao das nanofibrilas originais, sendo que os materiais S5-CTAB-SD e S10-CTAB-SD obtiveram valores de potencial Zeta de -8 mV e -9 mV, respectivamente. Portanto, com base na classificação sugerida por Patel e Agrawal (2011), as suspensões das micropartículas de celulose secas S5-CTAB-SD e S10-CTAB-SD formaram suspensões altamente instáveis. As micropartículas sem tratamento (NFC-SD) também exibiram comportamento altamente instável após a secagem no SD, já as suspensões T-NFC-SD e T-CTAB-SD permaneceram moderadamente estáveis, mesmo após a secagem. Contudo, as curvas de sedimentação indicam que as suspensões das micropartículas T-NFC-SD e T-CTAB-SD reidratadas foram consideravelmente menos estáveis do que dos materiais precursores. Comparando-se com as suspensões precursoras a estabilidade dos tratamentos T-NFC-SD e T-CTAB-SD após 8 horas de ensaio foram cerca de 16,8% e 53,3% menos estáveis, respectivamente.

É amplamente reconhecido que o processo de secagem provoca a aglomeração das micro/nanofibrilas celulósicas, devido ao estabelecimento de ligações de hidrogênio intermoleculares que se intensifica à medida que a distância entre MFC/NFC diminui por causa da evaporação de água. Esparza et al., (2019) sugerem que maiores força de coesão entre as nanofibrilas agregadas durante o processo de secagem e partículas menos porosas, resultaram em maior resistência e, conseqüentemente, maior entrada de energia para desagregar os aglomerados. Estudos têm demonstrado que os agregados formados durante o processo de secagem por pulverização podem ser redispersados eficientemente por meio da ultrasonicação (Beuguel et al., 2018; Esparza et al., 2019). Ainda, recentemente Esparza et al., (2019a) reportaram que a adição de surfactantes

antes da secagem por pulverização facilitou a redispersão das partículas agregadas, esse resultado foi atribuído a presença de partículas porosas e pela redução da interação interpartículas promovida pelas moléculas de surfactantes adsorvidos. Essas diferentes abordagens trazem perspectivas promissoras quanto à produção de nanofibrilas de celulose secas por pulverização e redispersíveis, ampliando a comercialização e aplicação das MFC/NFC em diversos setores. As investigações dessas possibilidades estão em andamento.

4. Conclusões

A adição de surfactante afetou positivamente o rendimento de produção das micropartículas de celulose, sendo que o melhor desempenho na eficiência de secagem se correlacionou bem com as características das suspensões (viscosidade). Observou-se que para obter maiores rendimentos de secagem, deve-se optar pelo tratamento S10-CTAB (menor viscosidade). A estabilidade térmica das MFC/NFC em pó reduziu ligeiramente após o processo de secagem por pulverização, em comparação as suspensões de MFC/NFC precursoras. Todos os materiais analisados foram estáveis em temperaturas elevadas (>200 °C). A incorporação de CTAB nas suspensões não causou alterações consideráveis na fração cristalina dos materiais celulósicos. O processo de secagem por pulverização resultou em micropartículas de celulose com FC superior às suspensões precursoras e reduziu a dispersão de agregados em água.

Finalmente, é importante destacar que o uso de surfactante como agente de secagem de nanofibrilas de celulose é encorajado, tendo em vista que os resultados demonstram aumentos consideráveis no rendimento de secagem. Esses dados são de grande interesse para a fabricação de MFC/NFC secas por pulverização que apresentem maior rendimento, resultando em menores perdas e custos relacionados à produção. Além disso, a modificação com surfactante catiônico pode ser de interesse particular em aplicações que requerem melhor interação das nanofibrilas com interfaces hidrofóbicas, por exemplo emulsões e matrizes poliméricas hidrofóbicas. O processo de secagem por pulverização de MFC/NFC com a adição de surfactantes e seus efeitos sobre as propriedades das micropartículas secas é um assunto pouco explorado. A realização de mais pesquisas com outros tipos de surfactantes/concentrações e outros métodos de redispersão das partículas é importante devido à necessidade de se minimizar os custos atrelados ao transporte de suspensões aquosas de nanofibrilas de celulose.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às instituições brasileiras CAPES (Agência Federal de Apoio ao Ensino Superior), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) pelo apoio a essa pesquisa.

Referências

- Abitbol, T., Marway, H., Cranston, E.D., 2014. Surface modification of cellulose nanocrystals with cetyltrimethylammonium bromide. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 29, 46–57. <https://doi.org/10.3183/npprj-2014-29-01-p046-057>
- Alila, S., Besbes, I., Vilar, M.R., Mutjé, P., Boufi, S., 2013. Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): A comparative study. *Industrial Crops and Products* 41, 250–259. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.028>
- Alila, S., Boufi, S., Belgacem, M.N., Beneventi, D., 2005. Adsorption of a Cationic Surfactant onto Cellulosic Fibers I. Surface Charge Effects. *Langmuir* 21, 8106–8113. <https://doi.org/10.1021/la050367n>
- Aloulou, F., Boufi, S., Belgacem, N., Gandini, A., 2004. Adsorption of cationic surfactants and subsequent adsolubilization of organic compounds onto cellulose fibers. *Colloid and Polymer Science* 283, 344–350.
- Amin, M.C.I.M., Abadi, A.G., Katas, H., 2014. Purification, characterization and comparative studies of spray-dried bacterial cellulose microparticles. *Carbohydrate Polymers* 99, 180–189. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.041>
- Andrade-Mahecha, M.M., Pelissari, F.M., Tapia-Blácido, D.R., Menegalli, F.C., 2015. Achira as a source of biodegradable materials: Isolation and characterization of nanofibers. *Carbohydrate Polymers* 123, 406–415. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.01.027>
- Anžlovar, A., Švab, I., Krajnc, A., Žagar, E., 2021. Composites of polystyrene and surface modified cellulose nanocrystals prepared by melt processing. *Cellulose* 28, 7813–7827. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04040-0>
- Azubuike, C.P., Rodríguez, H., Okhamafe, A.O., Rogers, R.D., 2012. Physicochemical properties of maize cob cellulose powders reconstituted from ionic liquid solution. *Cellulose* 19, 425–433. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9631-y>
- Bailey, W.F., Bobbitt, J.M., Wiberg, K.B., 2007. Mechanism of the Oxidation of Alcohols by Oxoammonium Cations. *J. Org. Chem.* 72, 4504–4509. <https://doi.org/10.1021/jo0704614>
- Beuguel, Q., Tavares, J.R., Carreau, P.J., Heuzey, M.-C., 2018. Ultrasonication of spray- and freeze-dried cellulose nanocrystals in water. *Journal of Colloid and Interface Science* 516, 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.035>

Bhandari, B.R., Datta, N., Howes, T., 1997. Problems associated with spray drying of sugar-rich foods. *Drying technology* 15, 671–684.

Boukaous, N., Abdelouahed, L., Chikhi, M., Meniai, A.-H., Mohabeer, C., Bechara, T., 2018. Combustion of Flax Shives, Beech Wood, Pure Woody Pseudo-Components and Their Chars: A Thermal and Kinetic Study. *Energies* 11, 2146. <https://doi.org/10.3390/en11082146>

Buffa, J.M., Grela, M.A., Aranguren, M.I., Mucci, V., 2016. EPR spectroscopy applied to the study of the TEMPO mediated oxidation of nanocellulose. *Carbohydrate Polymers* 136, 744–749. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.094>

Camani, P.H., de Souza, A.G., Rosa, D. dos S., 2020. Electrostatic or Steric Stabilization of the Cellulose Nanostructures Using Different Modifying Agents, in: *Macromolecular Symposia*. Wiley Online Library, p. 2000110.

Chakraborty, A., Chakraborty, T., Menendez, M.I., Chattopadhyay, T., 2019. Surfactant-Mediated Solubilization of Magnetically Separable Nanocatalysts for the Oxidation of Alcohols. *ACS Omega* 4, 11558–11565. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01143>

Chiulan, I., Panaitescu, D.M., Radu, E.-R., Vizireanu, S., Sătulu, V., Biță, B., Gabor, R.A., Nicolae, C.A., Raduly, M., Rădițoiu, V., 2021. Influence of TEMPO oxidation on the properties of ethylene glycol methyl ether acrylate grafted cellulose sponges. *Carbohydrate Polymers* 272, 118458. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118458>

Claro, F.C., Matos, M., Jordão, C., Avelino, F., Lomonaco, D., Magalhães, W.L.E., 2019. Enhanced microfibrillated cellulose-based film by controlling the hemicellulose content and MFC rheology. *Carbohydrate Polymers* 218, 307–314. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.04.089>

Corrêa-Filho, L.C., Lourenço, M.M., Moldão-Martins, M., Alves, V.D., 2019. Microencapsulation of β -Carotene by Spray Drying: Effect of Wall Material Concentration and Drying Inlet Temperature. *International Journal of Food Science* 2019, 1–12. <https://doi.org/10.1155/2019/8914852>

Déléris, I., Wallecan, J., 2017. Relationship between processing history and functionality recovery after rehydration of dried cellulose-based suspensions: A critical review. *Advances in Colloid and Interface Science* 246, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.06.013>

Dhar, N., Au, D., Berry, R.C., Tam, K.C., 2012. Interactions of nanocrystalline cellulose with an oppositely charged surfactant in aqueous medium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 415, 310–319. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.09.010>

Dias, M.C., Mendonça, M.C., Damásio, R.A.P., Zidanes, U.L., Mori, F.A., Ferreira, S.R., Tonoli, G.H.D., 2019. Influence of hemicellulose content of *Eucalyptus* and *Pinus* fibers on the grinding process for obtaining cellulose micro/nanofibrils. *Holzforschung* 73, 1035–1046. <https://doi.org/10.1515/hf-2018-0230>

Esparza, Y., Ngo, T.-D., Fraschini, C., Boluk, Y., 2019. Aggregate morphology and aqueous dispersibility of spray-dried powders of cellulose nanocrystals. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 58, 19926–19936.

Fairman, E., 2014. Avoiding aggregation during drying and rehydration of nanocellulose.

Ferreira, D.F., 2008. SISVAR: a program for statistical analysis and teaching, in: *Revista Symposium*. pp. 36–41.

Fonseca, A. de S., Panthapulakkal, S., Konar, S.K., Sain, M., Bufalinof, L., Raabe, J., Miranda, I.P. de A., Martins, M.A., Tonoli, G.H.D., 2019. Improving cellulose nanofibrillation of non-wood fiber using alkaline and bleaching pre-treatments. *Industrial Crops and Products* 131, 203–212. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.01.046>

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

Fujisawa, S., Okita, Y., Fukuzumi, H., Saito, T., Isogai, A., 2011. Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups. *Carbohydrate Polymers* 84, 579–583. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.029>

Fukuzumi, H., Saito, T., Iwata, T., Kumamoto, Y., Isogai, A., 2009. Transparent and High Gas Barrier Films of Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation. *Biomacromolecules* 10, 162–165. <https://doi.org/10.1021/bm801065u>

Fukuzumi, H., Saito, T., Okita, Y., Isogai, A., 2010. Thermal stabilization of TEMPO-oxidized cellulose. *Polymer Degradation and Stability* 95, 1502–1508. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2010.06.015>

Furtado, M.R., da Matta, V.M., Carvalho, C.W.P., Magalhães, W.L.E., Rossi, A.L., Tonon, R.V., 2021. Characterization of spray-dried nanofibrillated cellulose and effect of different homogenization methods on the stability and rheological properties of the reconstituted suspension. *Cellulose* 28, 207–221. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03516-9>

Gahrooe, T.R., Moud, A.A., Danesh, M., Hatzikiriakos, S.G., 2021. Rheological characterization of CNC-CTAB network below and above critical micelle concentration (CMC). *Carbohydrate Polymers* 257, 117552. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117552>

Geng, C., Zhao, Z., Xue, Z., Xu, P., Xia, Y., 2019. Preparation of Ion-Exchanged TEMPO-Oxidized Celluloses as Flame Retardant Products. *Molecules* 24, 1947. <https://doi.org/10.3390/molecules24101947>

Guimarães, M., Botaro, V.R., Novack, K.M., Flauzino Neto, W.P., Mendes, L.M., Tonoli, G.H., 2015. Preparation of cellulose nanofibrils from bamboo pulp by mechanical defibrillation for their applications in biodegradable composites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 15, 6751–6768.

- Hossain, K.M.Z., Calabrese, V., Silva, M.A. da, Bryant, S.J., Schmitt, J., Scott, J.L., Edler, K.J., 2020. Cationic surfactants as a non-covalent linker for oxidised cellulose nanofibrils and starch-based hydrogels. *Carbohydrate Polymers* 233, 115816. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115816>
- Isogai, A., Saito, T., Fukuzumi, H., 2011. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *nanoscale* 3, 71–85.
- Jakobsen, T.D., Simon, S., Heggset, E.B., Syverud, K., Paso, K., 2018. Interactions between Surfactants and Cellulose Nanofibrils for Enhanced Oil Recovery. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, 15749–15758. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04206>
- Jankowska, I., Pankiewicz, R., Pogorzelec-Glaser, K., Ławniczak, P., Łapiński, A., Tritt-Goc, J., 2018. Comparison of structural, thermal and proton conductivity properties of micro- and nanocelluloses. *Carbohydrate Polymers* 200, 536–542. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.033>
- Kaffashsaie, E., Yousefi, H., Nishino, T., Matsumoto, T., Mashkour, M., Madhoushi, M., Kawaguchi, H., 2021. Direct conversion of raw wood to TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Carbohydrate Polymers* 262, 117938. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117938>
- Kalia, S., Boufi, S., Celli, A., Kango, S., 2014. Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. *Colloid Polym Sci* 292, 5–31. <https://doi.org/10.1007/s00396-013-3112-9>
- Kim, J., Bang, J., Kim, Y., Kim, J.-C., Hwang, S.-W., Yeo, H., Choi, I.-G., Kwak, H.W., 2022. Eco-friendly alkaline lignin/cellulose nanofiber drying system for efficient redispersion behavior. *Carbohydrate Polymers* 282, 119122. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119122>
- Liu, C.F., Xu, F., Sun, J.X., Ren, J.L., Curling, S., Sun, R.C., Fowler, P., Baird, M.S., 2006. Physicochemical characterization of cellulose from perennial ryegrass leaves (*Lolium perenne*). *Carbohydrate Research* 341, 2677–2687. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2006.07.008>
- Liu, J., Zhong, F., Niu, W., Su, J., Gao, Z., Zhang, K., 2019. Effects of heating rate and gas atmosphere on the pyrolysis and combustion characteristics of different crop residues and the kinetics analysis. *Energy* 175, 320–332. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.03.044>
- Ly, M., Mekonnen, T.H., 2020. Cationic surfactant modified cellulose nanocrystals for corrosion protective nanocomposite surface coatings. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 83, 409–420. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.12.014>
- Mascarenhas, A.R.P., Scatolino, M.V., Dias, M.C., Martins, M.A., Melo, R.R. de, Damásio, R.A.P., Mendonça, M.C., Tonoli, G.H.D., 2022. Fibers pre-treatments with sodium silicate affect the properties of suspensions, films, and quality index of cellulose micro/nanofibrils: Effect of Na₂SiO₃. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 0. <https://doi.org/10.1515/npprj-2022-0037>

- Mei, Z., Liu, S., Wang, L., Jiang, J., Xu, J., Sun, D., 2011. Preparation of positively charged oil/water nano-emulsions with a sub-PIT method. *Journal of Colloid and Interface Science* 361, 565–572. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.011>
- Mendonça, M., Dias, M.C., Martins, C.C.N., Durães, A.F.S., Damásio, R.A.P., Tonoli, G.H.D., 2022. Alkaline Pretreatment Facilitate Mechanical Fibrillation of Unbleached Cellulose Pulps for Obtaining of Cellulose micro/nanofibrils (MFC). *Journal of Natural Fibers* 1–16. <https://doi.org/10.1080/15440478.2022.2092252>
- Mhlongo, J.T., Nuapia, Y., Motsa, M.M., Mahlangu, T.O., Etale, A., 2022. Green chemistry approaches for extraction of cellulose nanofibers (CNFs): A comparison of mineral and organic acids. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.088>
- Moghbeli, S., Jafari, S.M., Maghsoudlou, Y., Dehnad, D., 2019. Influence of pectin-whey protein complexes and surfactant on the yield and microstructural properties of date powder produced by spray drying. *Journal of Food Engineering* 242, 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.08.025>
- Mokhena, T., Sefadi, J., Sadiku, E., John, M., Mochane, M., Mtibe, A., 2018. Thermoplastic Processing of PLA/Cellulose Nanomaterials Composites. *Polymers* 10, 1363. <https://doi.org/10.3390/polym10121363>
- Park, C.-W., Han, S.-Y., Namgung, H.-W., Seo, P.-N., Lee, S.-H., 2017. Effect of Spray-drying Condition and Surfactant Addition on Morphological Characteristics of Spray-dried Nanocellulose. *Journal of Forest and Environmental Science* 33, 33–38. <https://doi.org/10.7747/JFES.2017.33.1.33>
- Patel, V.R., Agrawal, Y.K., 2011. Nanosuspension: An approach to enhance solubility of drugs. *Journal of advanced pharmaceutical technology & research* 2, 81.
- Peng, Y., Gardner, D.J., Han, Y., 2012a. Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method. *Cellulose* 19, 91–102. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9630-z>
- Peng, Y., Gardner, D.J., Han, Y., Kiziltas, A., Cai, Z., Tshabalala, M.A., 2013. Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. *Cellulose* 20, 2379–2392. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0019-z>
- Peng, Y., Han, Y., Gardner, D.J., 2012b. SPRAY-DRYING CELLULOSE NANOFIBRILS: EFFECT OF DRYING PROCESS PARAMETERS ON PARTICLE MORPHOLOGY AND SIZE DISTRIBUTION. *WOOD AND FIBER SCIENCE* 44, 14.
- Peng, Y., Nair, S.S., Chen, H., Yan, N., Cao, J., 2018. Effects of Lignin Content on Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene Composites Reinforced with Micro Particles of Spray Dried Cellulose Nanofibrils. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 6, 11078–11086. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02544>
- Posada, P., Velásquez-Cock, J., Gómez-Hoyos, C., Serpa Guerra, A.M., Lyulin, S.V., Kenny, J.M., Gañán, P., Castro, C., Zuluaga, R., 2020. Drying and redispersion of plant

cellulose nanofibers for industrial applications: a review. *Cellulose* 27, 10649–10670. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03348-7>

Prathapan, R., Thapa, R., Garnier, G., Tabor, R.F., 2016. Modulating the zeta potential of cellulose nanocrystals using salts and surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 509, 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.075>

Qing, W., Wang, Yong, Wang, Youyou, Zhao, D., Liu, X., Zhu, J., 2016. The modified nanocrystalline cellulose for hydrophobic drug delivery. *Applied Surface Science* 366, 404–409. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.133>

Quennouz, N., Hashmi, S.M., Choi, H.S., Kim, J.W., Osuji, C.O., 2016. Rheology of cellulose nanofibrils in the presence of surfactants. *Soft Matter* 12, 157–164.

Quiévy, N., Jacquet, N., Slavons, M., Deroanne, C., Paquot, M., Devaux, J., 2010. Influence of homogenization and drying on the thermal stability of microfibrillated cellulose. *Polymer Degradation and Stability* 95, 306–314. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.020>

Rajeshkumar, G., Hariharan, V., Devnani, G.L., Prakash Maran, J., Sanjay, M.R., Siengchin, S., Al-Dhabi, N.A., Ponnuragan, K., 2021. Cellulose fiber from date palm petioles as potential reinforcement for polymer composites: Physicochemical and structural properties. *Polymer Composites* 42, 3943–3953. <https://doi.org/10.1002/pc.26106>

Ranjbar, D., Hatzikiriakos, S.G., 2020. Effect of Ionic Surfactants on the Viscoelastic Properties of Chiral Nematic Cellulose Nanocrystal Suspensions. *Langmuir* 36, 293–301. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03437>

Ravindran, L., M.S., S., Thomas, S., 2019. Novel processing parameters for the extraction of cellulose nanofibres (CNF) from environmentally benign pineapple leaf fibres (PALF): Structure-property relationships. *International Journal of Biological Macromolecules* 131, 858–870. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.134>

Samborska, K., Poozesh, S., Barańska, A., Sobulska, M., Jedlińska, A., Arpagaus, C., Malekjani, N., Jafari, S.M., 2022. Innovations in spray drying process for food and pharma industries. *Journal of Food Engineering* 321, 110960. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2022.110960>

Shak, K.P.Y., Pang, Y.L., Mah, S.K., 2018. Nanocellulose: Recent advances and its prospects in environmental remediation. *Beilstein J. Nanotechnol.* 9, 2479–2498. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.232>

Silva, L.E., Santos, A. de A. dos, Torres, L., McCaffrey, Z., Klamczynski, A., Glenn, G., Neto, A.R. de S., Wood, D., Williams, T., Orts, W., Damásio, R.A.P., Tonoli, G.H.D., 2021. Redispersion and structural change evaluation of dried microfibrillated cellulose. *Carbohydrate Polymers* 252, 117165. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117165>

Silva, M.O. dos S., Silva, M.G. da, Bufalino, L., Assis, M.R. de, Gonçalves, D. de A., Trugilho, P.F., Protásio, T. de P., 2021. Características termogravimétricas e combustão

da madeira de *Tachigali vulgaris* proveniente de plantios com diferentes espaçamentos. *Sci. For.* 49. <https://doi.org/10.18671/scifor.v49n129.01>

Tardy, B.L., Yokota, S., Ago, M., Xiang, W., Kondo, T., Bordes, R., Rojas, O.J., 2017. Nanocellulose–surfactant interactions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 29, 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2017.02.004>

Tonoli, G.H.D., Holtman, K.M., Glenn, G., Fonseca, A.S., Wood, D., Williams, T., Sa, V.A., Torres, L., Klamczynski, A., Orts, W.J., 2016. Properties of cellulose micro/nanofibers obtained from eucalyptus pulp fiber treated with anaerobic digestate and high shear mixing. *Cellulose* 23, 1239–1256. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0890-5>

Vanitjinda, G., Nimchua, T., Sukyai, P., 2019. Effect of xylanase-assisted pretreatment on the properties of cellulose and regenerated cellulose films from sugarcane bagasse. *International Journal of Biological Macromolecules* 122, 503–516. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.191>

Velásquez-Cock, J., Gañán, P., H, C.G., Posada, P., Castro, C., Dufresne, A., Zuluaga, R., 2018. Improved redispersibility of cellulose nanofibrils in water using maltodextrin as a green, easily removable and non-toxic additive. *Food Hydrocolloids* 79, 30–39. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.12.024>

Wang, L., Roach, A.W., Gardner, D.J., Han, Y., 2018. Mechanisms contributing to mechanical property changes in composites of polypropylene reinforced with spray-dried cellulose nanofibrils. *Cellulose* 25, 439–448. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1556-7>

Wang, Z., Yao, Z., Zhou, J., He, M., Jiang, Q., Li, S., Ma, Y., Liu, M., Luo, S., 2019. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from pueraria root residue. *International Journal of Biological Macromolecules* 129, 1081–1089. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.07.055>

Wu, T., Cai, B., Wang, J., Zhang, C., Shi, Z., Yang, Q., Hu, G.-H., Xiong, C., 2019. TEMPO-oxidized cellulose nanofibril/layered double hydroxide nanocomposite films with improved hydrophobicity, flame retardancy and mechanical properties. *Composites Science and Technology* 171, 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.12.019>

Xu, X., Liu, F., Jiang, L., Zhu, J.Y., Haagenson, D., Wiesenborn, D.P., 2013. Cellulose Nanocrystals vs. Cellulose Nanofibrils: A Comparative Study on Their Microstructures and Effects as Polymer Reinforcing Agents. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 2999–3009. <https://doi.org/10.1021/am302624t>

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C., 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86, 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>

Zainuddin, N., Ahmad, I., Kargarzadeh, H., Ramli, S., 2017. Hydrophobic kenaf nanocrystalline cellulose for the binding of curcumin. *Carbohydrate Polymers* 163, 261–269. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.01.036>

Zainuddin, N., Ahmad, I., Zulfakar, M.H., Kargarzadeh, H., Ramli, S., 2021. Cetyltrimethylammonium bromide-nanocrystalline cellulose (CTAB-NCC) based microemulsions for enhancement of topical delivery of curcumin. *Carbohydrate Polymers* 254, 117401. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117401>

Zaitone, B.A., Al-Zahrani, A., 2021. Spray Drying of Cellulose Nanofibers: Drying Kinetics Modeling of a Single Droplet and Particle Formation. *Chem. Eng. Technol.* 44, 1270–1277. <https://doi.org/10.1002/ceat.202000579>

Zhang, K., Zhang, Y., Yan, D., Zhang, C., Nie, S., 2018. Enzyme-assisted mechanical production of cellulose nanofibrils: thermal stability. *Cellulose* 25, 5049–5061. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1928-7>

Zhong, T., Oporto, G.S., Peng, Y., Xie, X., Gardner, D.J., 2015. Drying cellulose-based materials containing copper nanoparticles. *Cellulose* 22, 2665–2681. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0646-7>

**ARTIGO 2 - EFEITO DE DIFERENTES PRÉ-TRATAMENTOS NA
CAPACIDADE DE REDISPERSÃO DA CELULOSE MICROFIBRILADA
SECA POR PULVERIZAÇÃO: ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
BIOFILMES**

Submetido na revista International Journal of Biological Macromolecules

Efeito de diferentes pré-tratamentos na capacidade de redispersão da celulose microfibrilada seca por pulverização: elaboração e caracterização de biofilmes

Carine Setter^a, Matheus Cordazzo Dias^b, Adriano Reis Prazeres Mascarenhas^c, Gustavo Henrique Denzin Tonoli^a, Tiago José Pires de Oliveira*

^a Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Lavras, C.P. 3037, 37200-900, Lavras, MG, Brasil

^b Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Estadual do Amapá, AP. Av. Pres. Vargas, 650- Central, Macapá, AP, 68900-070, Brasil

^c Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Rondônia, 76940-000 Rolim de Moura, RO, Brasil

* Autor correspondente: Tiago José Pires de Oliveira, Departamento de Engenharia, Universidade Federal de Lavras, 37200-900, Lavras, MG, Brasil, e-mail: tiago.pires@ufla.br

Resumo: O estudo teve como objetivo avaliar a influência da adição do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) nas suspensões de micro/nanofibrilas de celulose (MFC/NFC) submetidas a diferentes pré-tratamentos para produzir partículas secas por pulverização redispersíveis. Suspensões de MFC/NFC pré-tratadas com silicato de sódio a concentração de 5% e 10% e oxidadas com 2,2,6,6,-tetrametilpiperidil-1-oxil (TEMPO) foram modificadas com surfactante CTAB e, posteriormente, secas por pulverização. Os agregados de MFC/NFC secos por pulverização foram redispersados por ultrassom para produção de filmes celulósicos pelo método *casting*. Em resumo, os resultados demonstraram que a adição de surfactante CTAB na suspensão TEMPO-oxidadas foi fundamental para alcançar a redispersão mais efetiva. Os resultados experimentais obtidos pelas micrografias, propriedades ópticas (UV-Vis), mecânicas, de barreira ao vapor de água e o índice de qualidade confirmaram que a adição de CTAB à suspensão TEMPO-oxidada favoreceu a redispersão dos agregados secos por pulverização, desenvolvendo filmes celulósicos com propriedades atraentes, fornecendo possibilidades para a elaboração de novos produtos, por exemplo, na produção de bionanocompósitos com maior desempenho mecânico. Ainda, a pesquisa traz insights interessantes quanto a redispersão e aplicação de agregados de MFC/NFC secos por pulverização, fortalecendo a comercialização de MFC/NFC para o uso industrial.

Palavras-chave: Nanofibrila de celulose; Hornificação; Modificação de superfície; Índice de qualidade.

**EFFECT OF DIFFERENT PRE-TREATMENTS ON THE REDISPERSION CAPACITY OF
SPRAY-DRIED MICROFIBRILLATED CELLULOSE: ELABORATION AND
CHARACTERIZATION OF BIOFILMS**

Abstract: This study aimed to evaluate the influence of the addition of the cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in microfibrillated cellulose (MFC/CNFs) suspensions submitted to different pretreatments to produce redispersible spray-dried (SD) MFC/CNFs. Suspensions pretreated with 5% and 10% sodium silicate and oxidized with 2,2,6,6-tetramethylpiperidiny1-1-oxyl (TEMPO) were modified with CTAB surfactant and subsequently dried by SD. The SD-MFC/CNFs aggregates were redispersed by ultrasound to produce cellulosic films by the casting method. In summary, the results demonstrated that the addition of CTAB surfactant to the TEMPO-oxidized suspension was critical to achieving the most effective redispersion. The experimental results obtained using micrographs, optical (UV-Vis), mechanical, water vapor barrier properties, and the quality index confirmed that the addition of CTAB to the TEMPO-oxidized suspension favored the redispersion of spray-dried aggregates, development of cellulosic films with attractive properties, with potential application in various products, for example, in low moisture food packaging. This research brings interesting insights into the redispersion and application of SD-MFC/CNFs aggregates, strengthening the commercialization of MFC/CNFs for industrial use.

Keywords: Cellulose nanofibril; Hornification; Surface modification; Quality index.

1. Introdução

As nanofibrilas de celulose (NFC), também conhecida como celulose microfibrilada (MFC), têm atraído considerável atenção há mais de uma década [1]. Isto se justifica porque este material possui propriedades tecnológicas interessantes, tais como: boa performance mecânica (resistência à tração ~105 MPa e módulo de Young 6,5 GPa [2]), baixa densidade (~1,6 g/cm³) [3], elevada área superficial, boas propriedades ópticas (transmitância luz visível ~90%) [2] e de barreira, que as tornam aptas a inúmeras aplicações industriais. De fato, as MFC/NFC têm sido empregadas eficientemente como matéria-prima para a formulação de filmes, revestimentos e como reforços mecânicos em compósitos [4,5]. Yook et al., (2020) [6], por exemplo, reportaram melhorias significativas nas propriedades de barreira de papéis revestidos com diferentes tipos de NFC, graças à elevada razão de aspecto das NFC. Vários estudos mostraram o uso bem-sucedido de NFC como agente de reforço em compósitos/embalagens com propriedades mecânicas aprimoradas [5,7]. Ainda, a nanocelulose mostrou grande potencial para aplicações em membranas eletrônicas flexíveis [8], cosméticos [9], hidrogéis [9], aerogéis [10] e sistemas de liberação controlada de fármacos [11].

As MFC/NFC são comumente produzidas a partir de processos mecânicos específicos, envolvendo homogeneização de alta pressão e moagem ultrafina [12]. Todos esses métodos resultam em suspensões aquosas de MFC/NFC com baixo teor de sólidos (<5%), o que acarreta elevados custos transporte, dificuldades no armazenamento e limitações para algumas aplicações, tais como polímeros e solventes orgânicos apolares [13]. Essas questões têm estimulado o estudo de vários métodos de secagem incluindo, liofilização, secagem supercrítica, secagem em estufa e pulverização [14]. No que diz respeito a economia do processo, a secagem por pulverização é a tecnologia mais adequada para aplicações industriais, pois o consumo específico de energia chega a ser 10 vezes menor do que a liofilização [15].

Além disso, essa técnica não envolve a troca de solvente, como exigido na secagem supercrítica [16], o que dificulta e encarece ainda mais a produção. Ainda, a secagem por estufa não permite obter materiais celulósicos em nanoescala e a granel, enquanto a secagem por pulverização produz partículas agregadas em pó com dimensões variando de centenas de nanômetros a dezenas de micrometros [14]. Contudo, independentemente do método de secagem, a nanocelulose terá a tendência de se aglomerar durante o processo de desidratação devido aos abundantes grupos hidroxílicos presentes na sua superfície [17], tal fenômeno pode causar perdas nas suas características únicas, limitando a sua aplicação. Dessa forma, a produção de MFC/NFC secas com capacidade de se redispersar adequadamente em solventes e retomar suas propriedades pós-redispersão é altamente desejável. Em resposta a esse problema, os surfactantes têm provado ser alternativa promissora para melhorar/facilitar a redispersão de nanoceluloses secas devido a sua capacidade de bloquear e/ou minimizar a formação de ligações de hidrogênio entre as fibrilas celulósicas adjacentes [18–20].

O CTAB é um surfactante catiônico de cadeia simples (C16) constituído por uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica. Devido à essas características, muitos estudos têm explorado o uso do CTAB em suspensões de nanocelulose para melhorar a compatibilidade com solventes e polímeros apolares [21,22], desenvolver excipientes de fármacos [23,24] e modificar as propriedade reológicas [25,26]. Outra característica interessante dos surfactantes catiônicos é a sua propriedade antimicrobiana [27], parâmetro importante a ser considerado para embalagens ativas e/ou outras aplicações que necessitam de resistência microbiana.

Apesar dos benefícios promovidos pelo CTAB, até o momento, não foi identificada, nenhuma pesquisa investigou o uso de surfactante catiônico CTAB para

facilitar a redispersão de MFC/NFC secas por pulverização, bem como as propriedades de filmes de MFC/NFC produzidos a partir dos agregados redispersos. Portanto, dado o enorme interesse de secagem das MFC/NFC associado a necessidade de se reter as suas propriedades pós-redispersão, o estudo teve como objetivo avaliar a influência da adição do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) nas suspensões de MFC/NFC submetidas a diferentes pré-tratamentos para produzir partículas secas por SD redispersíveis. Além disso, os agregados de celulose microfibrilada secos por pulverização foram redispersos por ultrassom de ponteira e foram avaliadas as propriedades morfológicas, físico-mecânicas, ópticas, ângulo de contato, barreira ao vapor de água e o índice de qualidade dos materiais estudados.

2. Material e Métodos

2.1 Tratamento e fibrilação da polpa celulósica

Fibras de polpa kraft branqueada de *Eucalyptus* sp. fornecidas pelo laboratório de nanotecnologia florestal (Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, Brasil) foram utilizadas como matéria-prima para a produção das MFC/NFC. Para alcançar a adsorção do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) na superfície das MFC/NFC foram exploradas duas estratégias: i) reação de oxidação mediada pelo TEMPO (N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina - $C_9H_{18}NO$) (Reagente ACS, > 98%, Alfa Aesar, Germany); e ii) tratamento alcalino com silicato de sódio (Na_2SiO_3) (Reagente ACS, > 99%, Dinâmica Química, Brasil); A reação de oxidação mediada pelo TEMPO da polpa celulósica foi realizada conforme a metodologia proposta por Fukuzumi et al., (2009) [28]. O rendimento da polpa após a reação de oxidação foi de 85,17%, o teor de carboxila foi de 0,72 mmol/g e o potencial Zeta de -30 mV.

O tratamento com silicato de sódio das polpas celulósicas foi baseado no estudo de Mascarenhas et al., (2022) [29], foram testadas duas concentrações 5% e 10% (m/m) de Na_2SiO_3 . O rendimento das polpas pré-tratadas com silicato de sódio foi de 85,01% para a polpa tratada com silicato de sódio a 5% e 94,93% para a polpa tratada com silicato de sódio a 10%. O tratamento da polpa celulósica em soluções alcalinas, como o silicato de sódio, promove a saponificação de ligações ésteres intermoleculares que interligam polissacarídeos e lignina [29–31]. A presença de cargas superficiais negativas foi confirmada pelas medições de potencial Zeta que apresentou valor médio de -22 mV e -24 mV, para as MFC/NFC tratadas com silicato de sódio a 5% e 10%, respectivamente.

As suspensões celulósicas tratadas na concentração de 2,0% (m/m) foram fibriladas mecanicamente em um moinho microfibrilador, modelo Super Masscoloider (Masuko®, Sangyo – Modelo MKCA6-3, Japão). Foram realizadas 5 passagens no moinho com rotação de 1.500 rpm, seguindo a metodologia proposta por Mendonça et al., (2022) [32]. A distância inicial entre os discos de pedras foi de 10 µm, sendo ajustada gradualmente conforme o aumento da viscosidade da suspensão.

2.2 Preparo e secagem por SD das suspensões de MFC/NFC

O surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio – CTAB (reagente ACS >99%, PM 364,45 g/mol, Dinâmica Química LTDA, São Paulo, Brasil) foi adicionado (5% em relação a massa seca de sólidos) [19] nas suspensões de MFC/NFC (0,5% m/m) aquecidas em banho maria a 60 °C. O sistema foi mantido sob agitação constante por 3 horas a temperatura de 60 °C [33]. Após o tempo de reação, a suspensão permaneceu sob agitação constante a temperatura ambiente por período overnight, para assegurar a completa dissolução. Finalmente, as suspensões previamente preparadas foram secas no equipamento Mini Spray Dryer LM MSDi 1.0 (LabMaq, Brasil). A temperatura de entrada foi ajustada em 150 °C, a taxa de alimentação foi de 0,3 L/h, a vazão do ar de secagem foi mantida em 0,64 m³/min e a vazão de ar comprimido durante a atomização em 30 L/min. As condições experimentais de secagem foram definidas a partir de pré-testes. Suspensões de MFC/NFC sem tratamento e TEMPO-oxidadas sem a adição de surfactante foram secas e utilizadas para fins de comparação. Todos os tratamentos avaliados foram codificados para facilitar o entendimento ao longo do trabalho, Tabela 1.

Tabela 1 Design experimental e codificação dos tratamentos.

Tratamento das NFC	Condição	
	Nunca secas por pulverização (NS)	Secas no Spray-drier (SD)
Sem tratamento	NFC	NFC-SD
Na ₂ SiO ₃ (5%) e adição de surfactante CTAB	S5-CTAB	S5-CTAB-SD
Na ₂ SiO ₃ (10%) e adição de surfactante CTAB	S10-CTAB	S10-CTAB-SD
TEMPO-oxidada	T-NFC	T-NFC-SD
TEMPO-oxidada e adição de surfactante CTAB	T-CTAB	T-CTAB-SD

2.3 Redispersão dos agregados de MFC e preparo dos filmes

Para produção dos filmes à base de celulose microfibrilada nunca secas por pulverização, as suspensões foram diluídas em água deionizada para obter a concentração de 1% (m/m) e, em seguida, dispersadas em agitador magnético por 10 min. Já, para o preparo dos filmes a partir das micropartículas de celulose agregadas secas por SD o material celulósico em pó foi suspenso em água deionizada a concentração de 1% (m/m). As soluções 1% (m/m) foram sonicadas em sonicador de ponteira ultrassônico (Marca, Eco sonics; Modelo QR500, Brasil) por 30 min. O sonicador fornece uma potência de saída de 750 W e frequência ultrassônica de 20 kHz. Posteriormente, procedeu-se a dispersão das suspensões redispersas por agitação magnética durante 10 min. Os filmes foram produzidos pela técnica *casting*, no qual cerca de 50 mL de cada suspensão foi depositada uniformemente sobre placas de acrílico (15 cm de diâmetro) e mantidas a temperatura ambiente para a evaporação do solvente. Foram produzidos 8 filmes por tratamento para posteriores caracterizações.

2.4 Caracterização dos filmes

2.4.1 Microestrutura

A microestrutura dos filmes preparados a partir das suspensões de MFC/NFC nunca secas por pulverização (NS) e micropartículas de celulose secas por SD foram observadas por microscópio eletrônico de varredura FEG de ultra alta resolução (UHR) (Tescan-Clara, Czech Republic), nas condições de 10 KeV, 90 pA, com distância de trabalho de 10 mm. Os filmes foram rapidamente congelados usando nitrogênio líquido e depois fraturados e fixados em stubs de alumínio. Após um período overnight em recipiente com sílica gel para secagem, as amostras foram metalizadas em evaporador de ouro Sputtering (BAL-TEC, modelo SCD-050, Principality of Liechtenstein). Para cada filme, foram obtidas imagens da seção transversal e da superfície após a criofratura.

2.4.2 Propriedades físicas

Os filmes foram caracterizados quanto à espessura, gramatura e densidade. As espessuras dos filmes foram adquiridas com o auxílio do micrômetro digital de ponta plana (resolução de 0,001 mm), conforme a norma TAPPI T 411 om-15 (TAPPI 2015) [34]. A gramatura foi determinada pela razão entre a massa, obtida em balança analítica (0,001 g), e a área do corpo-de-prova (0,0002011 m²), seguindo a metodologia proposta

pela norma TAPPI T 410 om-08 (2013) [35]. A densidade foi calculada determinando-se a massa, a área e a espessura dos filmes.

2.4.3 Propriedades ópticas

A transmissão de luz através dos filmes foi determinada em espectrofotômetro UV/Vis modelo Genesys 10S (Thermo Scientific, Massachusetts, EUA). As amostras foram cortadas em retângulos e, então, aderidas à parede externa da cubeta de quartzo. A varredura ocorreu na faixa entre 200 e 800 nm e o comprimento de onda obtido a 600 nm foi aplicado no cálculo da transparência dos filmes, conforme a metodologia proposta por Sothornvit et al., (2010) [36] e a norma ASTM D1746-15 [37], Equação 1.

$$Tr = \frac{\log T_{600}}{e} \quad (1)$$

Em que: Tr é a transparência (%), T_{600} é a transmitância no comprimento de onda a 600 nm (%) e e é a espessura do filme (mm).

2.4.4 Ângulo de contato

O ângulo de contato da água (AC) com a superfície dos filmes foi mensurado com o auxílio do goniômetro Kruss Drop Shape Analyzer – DSA25 (Hamburgo, Alemanha). Para cada tratamento foram preparadas seis amostras com dimensões de 2,5 x 1,0 cm que, posteriormente, foram fixadas em lâmina de vidro com auxílio de fita adesiva dupla face e colocadas na base do equipamento. Uma gota de volume específico de água foi depositada sobre a superfície do filme por meio de uma seringa. Para cada amostra foi realizado três medições de AC após a estabilização da gota d'água (~30 s), seguindo a norma ASTM D7334-08 [38]. A imagem da gota sobre a superfície da amostra foi capturada por câmera de vídeo e o *software* de análise de imagem determinou o AC entre a gota d'água e a superfície do filme.

2.4.5 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água dos filmes foi determinada seguindo a metodologia descrita por Lago et al., (2020) [39] e pela norma ASTM E96-16 (ASTM, 2016) [40]. Por tratamento, cinco amostras com 16 mm de diâmetro e espessura conhecida foram inseridas em recipientes de vidro de 40 mL com abertura na tampa

(10,2 mm de diâmetro) e com $\frac{3}{4}$ do seu volume preenchido com sílica previamente seca por 24 h a $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, os frascos foram acondicionados em dessecadores contendo solução saturada de cloreto de sódio (NaCl) para promover a umidade relativa de 75%. O experimento foi conduzido dentro de uma estufa BOD (demanda bioquímica de oxigênio) com ambiente controlado a $20 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Os recipientes foram pesados a cada 24 h, durante 7 dias. A taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) foram calculadas conforme as Eq. (2) e Eq. (3), respectivamente.

$$\text{TPVA (g/m}^2 \text{ dia)} = \frac{w}{t \times A} \quad (2)$$

Em que, w é a massa do recipiente com amostra (g), t é o tempo de duração do ensaio (dias) e A é a área de teste, correspondente a abertura da tampa (m^2).

$$\text{PVA (g mm/kPa}^{-1} \text{ dia m}^2) = \frac{(\text{TPVA} \times e)}{p \times \text{UR}_f - \text{UR}_d} \quad (3)$$

Sendo, e a espessura do filme (mm), p é a pressão de vapor da água (kPa) e $\text{UR}_f - \text{UR}_d$ é a diferença entre a umidade fora e dentro do dessecador.

2.4.6 Propriedades mecânicas

A resistência à tração e o módulo de Young foram obtidos de acordo com a norma ASTM D 882-18 [41]. O experimento foi realizado em texturômetro Stable Micro Systems (modelo TATX2i, Inglaterra, Reino Unido) com capacidade de célula de carga de 500 N. A distância inicial entre as garras foi de 50 mm e a velocidade do ensaio foi de 0,8 mm/s. Dez amostras (10 x 100 mm) foram testadas para cada tratamento. Para fins de comparação com os filmes produzido a partir das suspensões de MFC/NFC tratadas com silicato de sódio (5% e 10% m/m) e surfactante CTAB, foram testadas as propriedades mecânicas de filmes produzidos com suspensões de MFC/NFC tratadas com silicato de sódio (5% e 10% m/m) sem adição de surfactante.

2.5 Índice de qualidade e turbidez

O índice de qualidade simplificado das micro/nanofibrilas de celulose foi estimado por meio do modelo multivariado proposto por Desmaisons et al., (2017) [12], Equação 4.

$$I.Q.* = -0,03 \times X_1 - 0,144 \times X_2^2 + 5,08 \times X_2 + 4,95 \ln(X_3) + 41,1 \quad (4)$$

Em que, x_1 é a turbidez (NTU), x_2 é o módulo de Young (GPa) e x_3 é a transmitância em 550 nm. Os pesos adotados totalizaram a soma de 10 e foram distribuídos com base no direcionamento da aplicação das suspensões e dos filmes.

A turbidez das suspensões de celulose microfibrilada nunca secas por pulverização e micropartículas de celulose secas por SD redispersas por ultrassom a concentração de 0,1% (m/m) foram determinadas usando o turbidímetro portátil (Marca Policontrol, modelo AP200, Brasil) com faixa de medição de 0-1000 NTU. Cinco medições foram realizadas para cada suspensão.

2.6 Análise estatística

Para a análise estatística, considerou-se cada grupo de material, ou seja, suspensões filmogênicas nunca secas por pulverização (NS) e filmes produzidos a partir das micropartículas de celulose secas por Spray Drying (SD). Além disso, foram avaliadas as interações entre o grupo de mesmo tratamento antes e após a secagem por SD. Os resultados das propriedades físico-mecânicas, ângulo de contato e propriedades de barreira ao vapor de água foram submetidos à análise de variância e aqueles detectados como significativos pelo teste F, foram avaliados pelo teste de Scott Knott, a 5% de significância, utilizando o software SISVAR – Sistema de Análise de Variância, versão 5.6 [42].

3. Resultados e discussões

3.1 Caracterização morfológica dos filmes

A seção transversal e a superfície após a crio-fratura dos filmes MFC/NFC nunca secos por pulverização são mostradas na Figura 1.

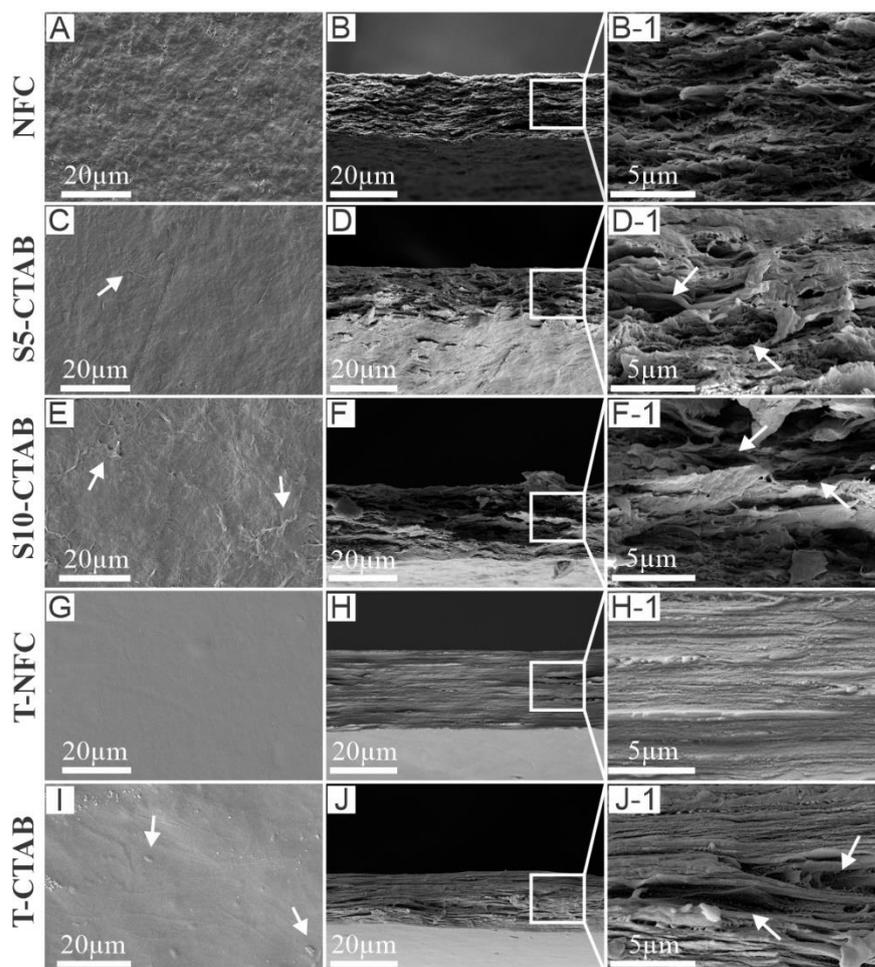


Figura 1 Micrografias dos filmes de MFC/NFC: A) NFC superfície topo, B e B-1) superfície transversal; C) S5-CTAB superfície topo, D e D-1) superfície transversal; E) S10-CTAB superfície topo, F e F-1) superfície transversal; G) T-NFC superfície topo, H e H-1) superfície transversal; I) T-CTAB superfície topo, J e J-1) superfície transversal. Imagens obtidas por elétrons secundários.

As Figura 1 C e E mostram que após o tratamento alcalino com silicato de sódio, aparentemente, a superfície dos filmes S5-CTAB e S10-CTAB se tornaram relativamente mais lisas do que o filme NFC, que se apresentou mais rugoso (Figura 1 A). Da mesma forma, o tratamento químico via reação de oxidação mediada pelo radical TEMPO resultou em filmes com morfologia de superfície mais lisas e uniformes (Figura 1 G e I). Contudo, as micrografias de superfície dos filmes com adição de surfactante revelaram a presença de agregados de MFC/NFC (Figura 1 C, E e I, seta). Isso pode estar associado à má dispersão das MFC/NFC devido à presença do surfactante catiônico que reduziu as forças de repulsão eletrostática, levando à formação de filmes com estrutura mais irregular e porosa.

Para confirmar essa suposição foi determinado os valores de potencial Zeta das suspensões antes e após a adição de surfactante. O potencial Zeta das suspensões de celulose microfibrilada tratadas com silicado de sódio a 5% e 10% e TEMPO-oxidadas foram de -22 mV, -24 mV e -30 mV, em contraste após a adição de surfactante CTAB as suspensões exibiram valor de potencial Zeta muito inferior; -12 mV para S5-CTAB e S10-CTAB e -21 mV para T-CTAB. Os menores valores de potencial Zeta indicam a redução da repulsão eletrostática entre as MFC/NFC, resultando na formação de agregados. Tendência similar foi reportada no estudo de Li et al., (2016) [43], os quais investigaram a produção de filmes de carboximetilcelulose (CMC) reforçados com nanocristais de celulose (CNC) modificados com surfactante catiônico em duas condições, baixa e alta adsorção. Os autores descobriram que em baixa adsorção de surfactante as CNC formaram agregados devido à presença de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas (OH) e os grupos amônios do surfactante, como resultado as CNC não foram bem dispersas, formando filmes de qualidade inferior.

Ainda, Syverud et al., (2011) reportaram que a presença de moléculas de tensoativo catiônico (CTAB) nos espaços interfibrilares limitaram a formação de ligações de hidrogênio entre as nanofibrilas durante a secagem. As micrografias da seção transversal após a crio-fratura confirmaram que a organização estrutural interna dos filmes fabricados com NFC modificadas com surfactante catiônico (Figura 1 D-1, F-1 e J-1, seta) eram formadas por camadas menos coesas e grandes cavidades (seta), devido à aglomeração e a fraca ligação de hidrogênio entre as MCF/NFC. A superfície transversal do filme NFC (Figura B, B-1) se apresentou mais rugosa formada por várias camadas de MFC/NFC mais compactas e entrelaçadas, enquanto a superfície de transversal do filme T-NFC (Figura H, H-1) foi composta por camadas mais densas e lisas, característica de materiais frágeis [45].

O tratamento ultrassônico, empregado para promover a redispersão das micropartículas de celulose agregadas secas por SD, desempenhou papel crucial na microestrutura dos filmes, Figura 2.

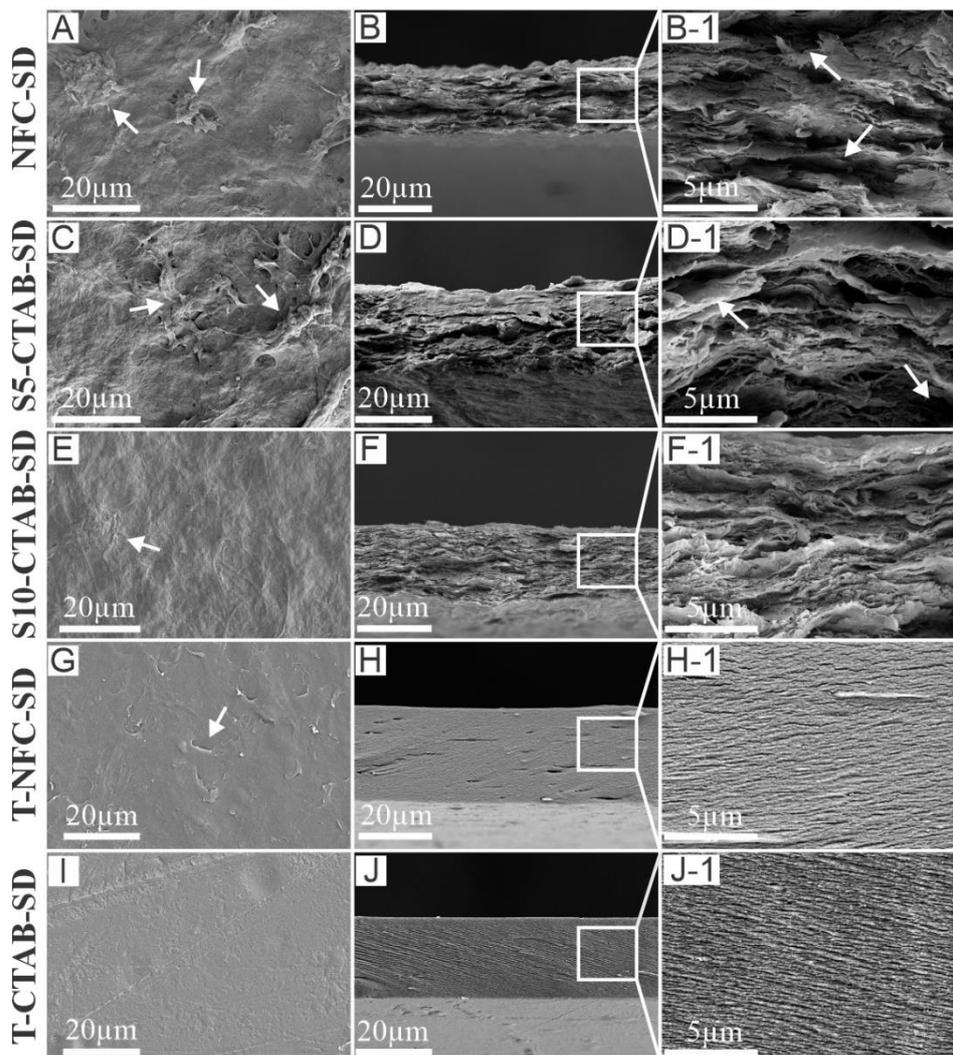


Figura 2 Micrografias dos filmes de micropartículas de celulose secas por SD: A) NFC-SD superfície topo, B e B-1) superfície transversal; C) S5-CTAB-SD superfície topo, D e D-1) superfície transversal; E) S10-CTAB-SD superfície topo, E e E-1) superfície transversal; F) T-NFC-SD superfície topo, F e F-1) superfície transversal e I) T-CTAB-SD superfície topo, J e J-1) superfície transversal. Imagens obtidas por elétrons secundários.

Para o filme S10-CTAB-SD a maior diferença foi evidenciada na seção transversal que apresentou camadas mais compactas e homogêneas (Figura 2 B, B-1) do que o filme S10-CTAB, indicando que as MFC/NFC foram bem dispersas com o processo de redispersão por ultrassom. Além disso, a estrutura interna mais compacta, provavelmente, ocorreu devido à remoção das moléculas de surfactante que não foram adsorvidas na superfície das celulosas microfibriladas, durante a evaporação do solvente no processo de secagem. Assim, era esperado menor interferência do surfactante

catiônico sobre o estabelecimento das ligações de hidrogênio entre as MFC/NFC, resultando em filmes mais homogêneos e compactos. Esse efeito também foi claramente evidenciado nas micrografias do filme T-CTAB-SD (Figura 2 I, J-1), que exibiu morfologia de superfície com presença de poucos agregados e seção transversal altamente compactada. Da mesma forma, a superfície transversal do filme T-NFC-SD (Figura 2 H, H-1) foi caracterizada por camadas densamente compactada, isso explica o considerável aumento obtido na resistência mecânica à tração dos filmes T-NFC-SD e T-CTAB-SD em relação aos filmes T-NFC e T-CTAB (Figura 8 A).

Na superfície dos filmes S10-CTAB-SD e T-NFC-SD foi observada a existência de alguns feixes de MFC/NFC que não foram totalmente redispersados (Figura 2 E e G, seta), no entanto, esses agregados são relativamente menores do que nos filmes NFC-SD e S5-CTAB-SD (Figura 2 A e C, seta). Essas observações indicam que as condições adotadas no processo ultrassônico foram parcialmente adequadas para promover a redispersão eficiente dos agregados resultantes da secagem das suspensões NFC e S5-CTAB. Portanto, nesse contexto, a menor área específica das MFC/NFC redispersas reduziu o número de ligações de hidrogênio entre as MFC/NFC, como resultado os filmes foram compostos por estrutura interna fraca e porosa (Figura 2 B-1 e D-1).

3.2 Propriedades físicas dos filmes

A Figura 3 apresenta os dados referentes às propriedades físicas dos filmes de celulose microfibriladas nunca secas por pulverização (NS) e micropartículas de celulose secas por SD.

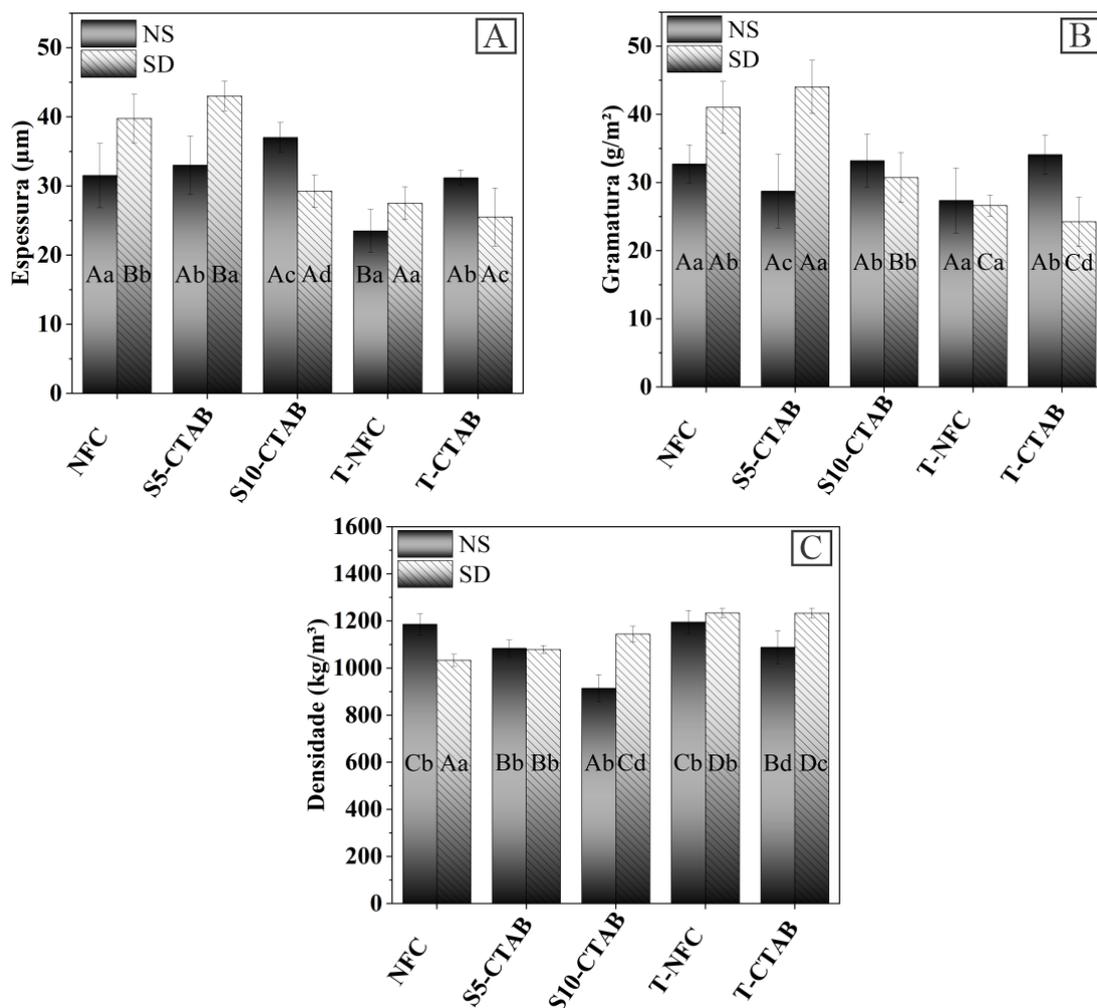


Figura 3 Propriedades físicas dos filmes de MFC/NFC (A) Espessura; (B) Gramatura; (C) Densidade. Média seguida de letra maiúscula ou minúscula iguais, dentro do mesmo grupo, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott, a 5% de significância. Letras maiúsculas denotam significância entre mesmo grupo de material (NS ou SD); letras minúsculas apontam significância entre o grupo de mesmo tratamento (NFC, S5-CTAB, S10-CTAB, T-NFC e T-CTAB).

A espessura média dos filmes produzidos com MFC/NFC NS variou entre 24 μm e 37 μm , sendo que o filme T-NFC foi significativamente menos espesso (24 μm). Já, a espessura dos filmes confeccionados com as micropartículas de celulose secas por SD situou-se entre 29 μm a 43 μm . Entre os filmes SD, os filmes NFC-SD (40 μm) e S5-CTAB-SD (43 μm) foram significativamente mais espessos dos que os demais tratamentos. Ainda, avaliando o grupo entre mesmo tratamento, observa-se que a espessura dos filmes NFC-SD e S5-CTAB-SD foi 25,0% e 30,3% maior do que a dos filmes produzidos com suspensões precursoras, NFC (32 μm) e S5-CTAB (33 μm),

respectivamente. A espessura dos filmes é afetada tanto pelo material precursor como pela concentração de sólidos na suspensão filmogênica [46,47]. Sabendo que as condições de produção dos filmes foram as mesmas, pode-se inferir que essas diferenças observadas entre as espessuras estão relacionadas, principalmente, com as características do material precursor.

Com o processo de fibrilação as dimensões das fibras celulósicas sofrem considerável redução o que proporciona maior área específica, essas características aumentam o número de ligações entre os filamentos celulósicos e melhoram o rearranjo entre os mesmos, formando uma estrutura filmogênica mais homogênea, compacta e, conseqüentemente, menos espessa [48,49]. Durante a secagem por pulverização a celulose microfibrilada se agregou, com isso a houve redução da superfície específica. Isso reduziu a quantidade de pontos de contato responsáveis pelas ligações entre os filamentos celulósicos. Nesse sentido, pode-se inferir que devido a redispersão ineficiente dos agregados resultantes da secagem das suspensões NFC e S5-CTAB os filmes foram formados por uma rede de MFC/NFC menos emaranhada e compacta, resultando em filmes mais espessos.

De fato, foi constatado pela micrografia de superfície dos filmes NFC-SD e S5-CTAB (Figura 2 A e C) a presença de muitas micropartículas e/ou feixes de MFC/NFC que não foram eficientemente desagregados e a microestrutura interna se mostrou menos coesa. Esses fatores podem ter contribuído para maior espessura dos filmes. Por outro lado, a espessura do filme S10-CTAB-SD (29 μm) foi cerca de 1,29 vezes inferior ao filme S10-CTAB (37 μm), enquanto a espessura do filme T-CTAB-SD (26 μm) foi 16,2% menor ao do filme T-CTAB (31 μm). Não foram evidenciadas diferenças significativas entre as espessuras dos filmes dentro do grupo T-NFC. Esses resultados sugerem que grande parte das micropartículas de celulose correspondentes aos tratamentos S10-CTAB-SD, T-NFC-SD e T-CTAB-SD foram desagregadas pelo método ultrassônico. Assim, a individualização mais efetiva das MFC/NFC aumentou significativamente a área de contato para o estabelecimento de ligações de hidrogênio, produzindo filmes menos espessos devido ao arranjo mais compacto e homogêneo. Tais explicações são confirmadas pelas imagens de MEV-FEG, no qual a superfície transversal dos filmes S10-CTAB-SD, T-NFC-SD, e T-CTAB-SD (Figura 2 F-1, H-1 e J-1) evidenciaram camadas mais coesas, comparando-se com os filmes produzidos a partir das respectivas suspensões precursoras.

A gramatura média das suspensões filmogênicas NS variou de 27,4 g/m² a 34,1 g/m², não sendo evidenciadas diferenças significativas entre os tratamentos. Por outro lado, os valores médios de gramatura dos filmes confeccionados com celulose em pó redispersa NFC-SD (41,0 g/m²) e S5-CTAB-SD (44 g/m²) foi significativamente superior ao demais filmes SD. Ainda, comparando-se as médias de gramatura entre o mesmo grupo, nota-se que houve diferença estatística entre os grupos NFC, S5-CTAB e T-CTAB. Os dados indicam que a gramatura dos filmes produzidos a partir de NFC-SD e S5-CTAB-SD foram 25,4% e 53,3%, respectivamente, maiores do que os filmes NFC (32,7 g/m²) e S5-CTAB (28,7 g/cm²), respectivamente. Em contraste, a gramatura do filme T-CTAB-SD (24,2 g/m²) foi 1,4 vezes menor ao do filme T-CTAB (34,1 g/m²). A gramatura é definida como a razão entre a massa da amostra e a sua respectiva área e, geralmente, está relacionada diretamente com a espessura do material. Os dados apresentados demonstraram essa relação direta com a espessura, no qual os filmes NFC-SD, S5-CTAB-SD e T-CTAB com maiores espessuras obtiveram maior gramatura do que os filmes NFC, S5-CTAB e T-CTAB-SD, respectivamente.

Contudo, pode haver exceções, por exemplo, embora o filme S10-CTAB tenha apresentado maior espessura do que o filme S10-CTAB-SD, não houve diferença estatística entre os valores médios de gramatura. Esse ocorrido pode estar atribuído à presença de espaços vazios (poros) que resultou em filmes mais espessos, contudo, mais leves. Os resultados de densidade confirmam essas afirmações (Figura 3C), no qual o filme S10-CTAB se apresentou significativamente menos denso (914 kg/m³), em relação ao filme S10-CTAB-SD (1.143 kg/m³ de densidade) e aos demais tratamentos NS. Em particular, o filme S10-CTAB foi 25,1% menos denso do que o filme S10-CTAB-SD. Esse fenômeno se justifica pelo fato de o surfactante catiônico ter induzido a aglomeração das MFC/NFC e a redução das ligações de hidrogênio, originando filmes com organização estrutural interna mais fraca provida de lacunas/espaços vazios, como comprovado pelas micrografias (Figura 1 F-1, seta).

Esses fundamentos também explicam a menor densidade do filme T-CTAB (1.088 kg/m³) que foi 9,0% e 13,3% menos denso em relação aos filmes T-NFC (1.195 kg/m³) e T-CTAB-SD (1.233 kg/m³), respectivamente. Ainda, os resultados de densidade indicam que o filme produzido a partir das micropartículas de celulose SD sem tratamento (NFC-SD) foi 13,0% menos denso do que o filme produzido com NFC nunca seca (NFC). Tais observações estão em harmonia com as discussões relacionadas

à formação dos filmes produzidos com micropartículas de celulose que não foram bem redispersadas.

3.3 Propriedades ópticas

A influência dos pré-tratamentos e da secagem das suspensões de NFC via SD sobre a capacidade de barreira contra a luz ultravioleta (UV) e visível dos filmes produzidos está demonstrada na Figura 4.

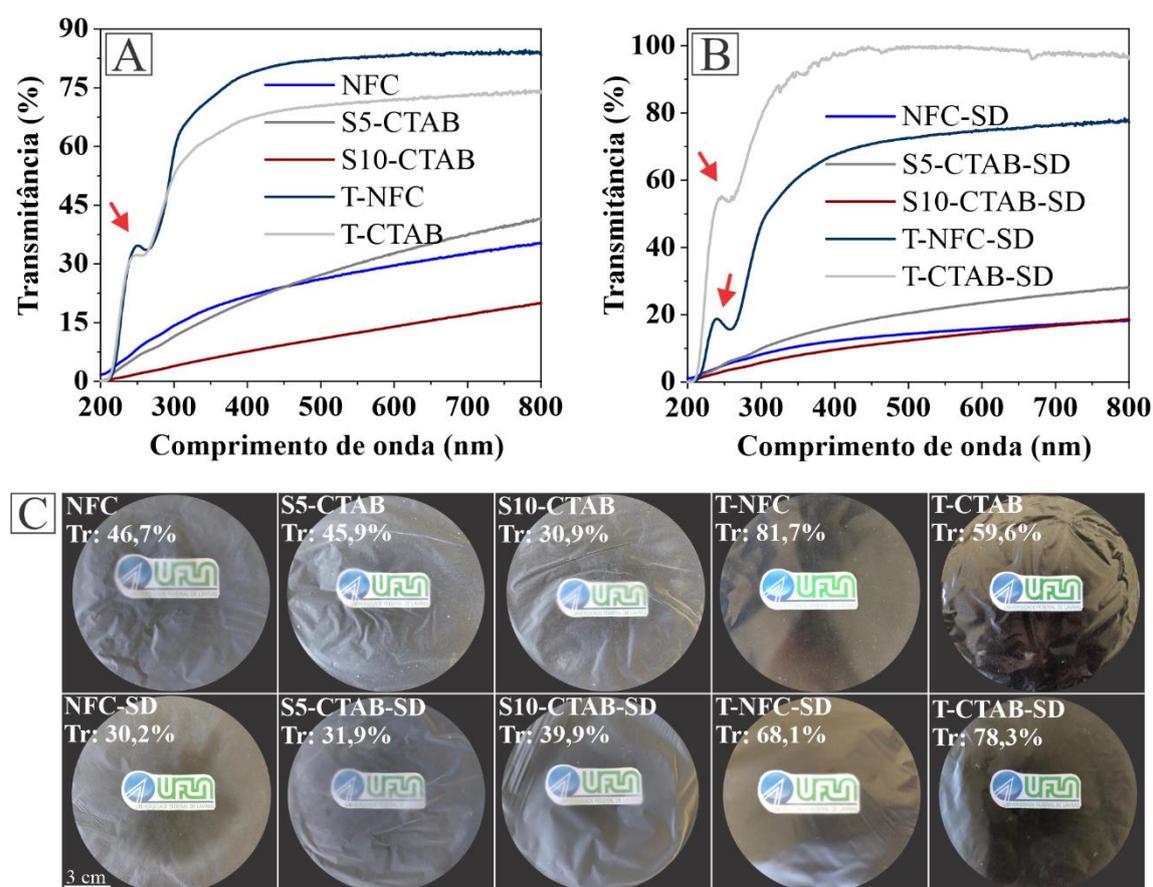


Figura 4 Transmitância óptica dos filmes de nanocelulose (A) Filmes de MFC/NFC nunca secas por pulverização e (B) Filmes de micropartículas de celulose secas por SD redispersas; (C) Transparência óptica dos filmes.

No espectro UV-Vis das suspensões filmogênica NS (Figura 4 A), com exceção dos tratamentos T-NFC e T-CTAB, observa-se que os demais tratamentos foram opticamente translúcidos com transmitância na região visível (500-800 nm) de 26-35% para o filme NFC, 27-41% para S5-CTAB e 11-20% para S10-CTAB. Por outro lado, os filmes produzidos a partir da suspensão de NFC TEMPO-oxidada sem e com

surfactante catiônico se apresentaram opticamente transparente com transmitância de 82-83% (T-NFC) e 70 -74% (T-CTAB), na faixa visível. Na região UV (200-400 nm) os valores de transmitância para os filmes NFC, S5-CTAB e S10-CTAB situaram-se abaixo de 25%, sendo que o tratamento S10-CTAB apresentou menores valores de transmitância (0,1-8%). Maior transmitância na faixa UV ocorreu nos filmes T-NFC (0,1-78%) e T-CTAB (0,1-67%), indicando baixo desempenho de barreira contra a luz nesses filmes.

A elevada transmitância alcançada nas amostras T-NFC e T-CTAB se deve ao diâmetro mais fino das MFC/NFC - característico de celulose microfibrilada TEMPO-oxidada - e a superfície mais lisa dos filmes [46]. Ainda, em todas as suspensões filmogênicas TEMPO-oxidadas observa-se na região em torno de 250 nm um pequeno ombro no espectro UV-Vis (Figura 4 A e B seta). Isso indica que durante a oxidação mediada por TEMPO certa quantidade de grupos aldeídos foram formados como estruturas intermediárias [28,46]. É interessante observar que a transmitância de luz por todo os espectros UV-Vis dos filmes S10-CTAB e T-CTAB foram relativamente menores ao dos filmes NFC e T-NFC, provavelmente, isso está relacionado a presença de aglomerados de celulose microfibrilada, causado pela adição de surfactante catiônico (discutido no tópico 3.1).

Comparando os filmes NS com os correspondentes filmes SD, observa-se que houve redução na transmitância ao longo de todo o espectro UV-Vis dos filmes SD, exceto para o filme T-CTAB-SD. A 800 nm, os filmes NFC, S5-CTAB, S10-CTAB e T-NFC apresentam transmitância de 35,2%, 41,2%, 19,9% e 83,3%, enquanto os filmes NFC-SD, S5-CTAB-SD, S10-CTAB-SD e T-NFC-SD possuem transmitância de 18,3%, 28,0%, 18,5% e 77,2%, respectivamente. Isso demonstra uma redução acentuada na transmitância desses filmes SD, indicando que capacidade de barreira à luz aumentou. A transmitância na região UV também revelou um ligeiro aumento na capacidade de barreira à luz dos filmes NFC-SD, S5-CTAB-SD, S10-CTAB-SD e T-NFC-SD. A transmitância de luz mais baixa nesses filmes SD pode ser explicada devido a presença de MFC/NFC com diâmetros maiores, agregados e/ou fragmentos de MFC/NFC que não foram totalmente redispersados pelas condições empregadas no processo ultrassônico. Quando alguns agregados, feixes não fibrilados ou parcialmente fibrilados estão presentes nos filmes, no qual os tamanhos são próximos ou superiores ao comprimento de onda da luz de irradiação, a transmitância da luz reduz por espalhamento [50]. Esses resultados estão em conformidade com o estudo de Zhu et al.,

(2014) que observaram que a transmitância de luz dos filmes de NFC TEMPO-oxidadas estava diretamente relacionada ao diâmetro da NFC, de modo que NFC com diâmetros maiores resultaram em transmitância de luz mais baixas.

Em contrapartida, à transmitância de luz do filme T-CTAB-SD foi ligeiramente superior ao do filme T-CTAB. Em particular, a transmitância de luz do filme T-CTAB-SD a 800 nm foi 96,1%, ao passo que o filme T-CTAB apresentou transmitância de 73,8%. Uma possível razão para o aumento da transmitância de luz no filme T-CTAB-SD pode ser devido ao aumento da área específica das MFC/NFC promovido pelo processo de homogeneização ultrassônica, isso pode ter ocasionado maior repulsão eletrostática, resultando em agrupamentos menos densos. Esses resultados indicam que adição de surfactante, principalmente, nas suspensões TEMPO-oxidadas teve elevado impacto no processo de redispersão, no qual as micropartículas de celulose foram eficientemente desintegradas por sonicação, resultando em MFC/NFC com elevada razão de aspecto. Esparza et al., (2019) explicam que a adição de surfactante nas suspensões de nanocelulose interfere no mecanismo de formação de partículas secas por pulverização, conforme demonstrado na Figura 5.

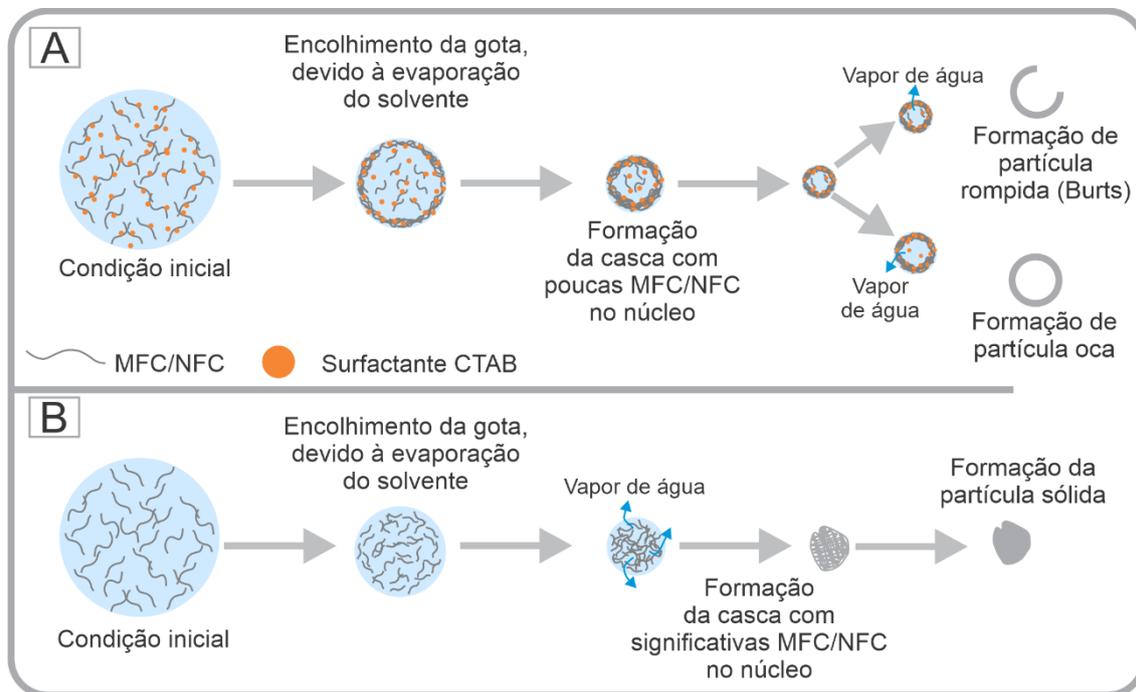


Figura 5 Esquema ilustrativo da formação de partículas durante a secagem de suspensões de MFC/NFC por Spray Drying na presença (A) e na ausência de surfactante (B).

Conforme explicado pelos autores, durante o processo de secagem por pulverização com adição de surfactante (Figura 5A) as MFC/NFC tendem a migrar para a interface líquido/ar, formando rapidamente uma crosta sólida, nesse cenário a difusão e evaporação de água são dificultadas, em consequência a pressão de vapor da água no interior da gota é maximizado à medida que a casca sólida aumenta em espessura. Assim, as partículas geradas, geralmente, serão constituídas por estruturas mais porosas ou com núcleos ocos. Por outro lado, quando não há adição de surfactante (Figura 5B) a elevada repulsão eletrostática entre as MFC/NFC retarda o processo de formação da casca sólida das partículas, durante o processo de secagem; nessa condição, as MFC/NFC estão mais dispersas dentro da gota e a difusão e evaporação de água ocorre por microcanais superficiais, dessa forma a pressão de vapor da água no interior da gota é mínimo e, com isso, forma-se partículas mais homogêneas.

Nesse contexto, possivelmente, a primeira condição (Figura 5A) prevaleceu durante a secagem das suspensões TEMPO-oxidadas modificadas com CTAB, assim grande parte dos agregados de MFC/NFC possuíam estrutura mais porosa e/ou ligações de hidrogênio interfibrilares mais fracas, com isso os efeitos de cavitação do sonicador conseguiu redispersar de forma mais efetiva as partículas aglomeradas. Provavelmente, esse efeito foi mais pronunciado nas MFC/NFC TEMPO-oxidadas pelo fato de possuírem carga superficial mais negativa (-30 mV), pois sabe-se que a presença de grupos carregados negativamente favorece a interação entre as celulosas microfibriladas e o surfactante catiônico.

Os filmes formados pelo material S10-CTAB, tanto na condição NS como SD, impediram quase completamente a passagem da luz, manifestando valores de transmitância extremamente baixos por todo espectro UV-Vis. Apesar dos filmes S10-CTAB e S10-CTAB-SD possuírem maior barreira à luz, eles mostraram certa transparência, 31,0% e 31,6%, respectivamente, Figura 4C. A excelente capacidade de barreira à luz, principalmente, na região UV é uma característica altamente desejável para filmes que serão destinados à aplicações alimentícias, pois impede que ocorra a oxidação lipídica e a foto-oxidação dos alimentos que é induzido pela radiação de luz UV [52]. No entanto, a transparência é um parâmetro importante na produção de embalagens alimentícias, tendo em vista que a exposição visual do alimento influencia diretamente na aceitabilidade do consumidor.

Os valores de transparência confirmaram que a capacidade de barreira à luz dos filmes NFC-SD, S5-CTAB-SD e T-NFC-SD foi reduzida devido à presença de

micropartículas agregadas e/ou feixes e fragmentos de MFC/NFC. Em específico, os filmes NFC-SD, S5-CTAB-SD e T-NFC-SD foram 35%, 31% e 17% menos transparentes do que os filmes NFC, S5-CTAB e T-NFC, respectivamente. O valor de transparência do filme S10-CTAB foi menor ao do filme S10-CTAB-SD, embora a transmitância de luz tenha sido maior. Esse efeito está relacionado a maior espessura do filme S10-CTAB, pois a transparência é influenciada pela espessura dos filmes, de modo que quanto maior a espessura, menor a transparência [53]. Em contraste, o filme T-CTAB-SD foi 36% mais transparente do que o filme T-CTAB, comprovando que o tamanho das MFC/NFC redispersas foram consideravelmente menores.

3.4 Propriedades de superfície dos filmes

O ângulo de contato (AC) dos filmes NS NFC e T-NFC não diferiram entre si e situaram-se por volta de 63,6° e 65,9°, respectivamente (Figura 6).

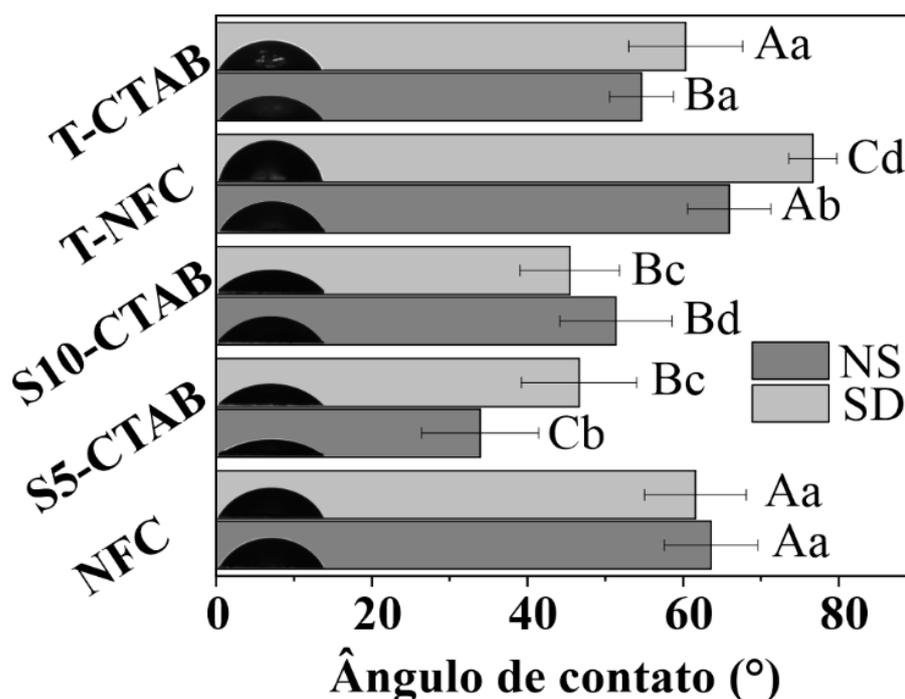


Figura 6 Ângulo de contato dos filmes de MFC/NFC. Média seguida de letra maiúscula ou minúscula iguais, dentro do mesmo grupo, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott, a 5% de significância. Letras maiúsculas denotam significância entre mesmo grupo de material (NS ou SD); letras minúsculas apontam significância entre o grupo de mesmo tratamento (NFC, S5-CTAB, S10-CTAB, T-NFC e T-CTAB).

De acordo com Farris et al., (2011) [54], as superfícies poliméricas com valores de AC inferiores a 90° são consideradas hidrofílicas. Portanto, a superfície de ambos os filmes tende a ser hidrofílica. Após a adição de surfactante catiônico houve considerável redução no AC do filme T-CTAB ($54,6^\circ$), apontando que a sua superfície é 17% mais hidrofílica do que a do filme T-NFC. Na mesma tendência, o AC dos filmes produzidos com MFC/NFC pré-tratadas com silicato de sódio e modificadas com surfactante foram 47% (S5-CTAB; AC $33,9^\circ$) e 19% (S10-CTAB; AC $51,4^\circ$) menores, em relação ao filme NFC.

Conforme Wu et al. (2014) [55] a hidrofobicidade e a hidrofiliabilidade dos filmes são influenciadas por diversos fatores, tais como química da superfície e topologia. Diante disso, uma provável razão para o AC ligeiramente menor nos filmes com adição de surfactante catiônico, principalmente, S5-CTAB e S10-CTAB, se deve ao fato das moléculas de CTAB terem limitado a formação das ligações de hidrogênio entre as MFC/NFC adjacentes e induzido a aglomeração das MFC/NFC, resultando em superfícies menos compactas constituídas por espaços vazios/lacunas. Essas lacunas/poros podem afetar a molhabilidade da superfície dos filmes, aumentando a capacidade de absorção de água durante o ensaio.

Outra possível causa da redução do AC é devido os surfactantes terem a capacidade de adsorver às interfaces e reduzir a tensão superficial ou interfacial [56]. Ao contrário do observado em nossa pesquisa, outros estudos relataram que o ângulo de contato dos filmes de nanocelulose aumentou após a modificação catiônica com CTAB [21,57]. Isso ocorreu por causa das diferentes configurações e interação das moléculas de surfactante sobre a superfície do material celulósico. Nesses estudos o surfactante resultou na cobertura completa da superfície das nanoceluloses aniônicas, nessa condição as cabeças hidrofílicas estão adsorvidas na superfície das nanocelulose, enquanto as caudas hidrofóbicas ficam orientadas para fora, aumentando a hidrofobicidade do sistema. Portanto, em nosso estudo, a redução observada nos valores de AC dos filmes com surfactante CTAB sugere que havia moléculas CTAB livres com cabeças hidrofílicas apontando para fora, aumentando o caráter hidrofílico da superfície dos filmes.

Avaliando as propriedades de superfície dos filmes produzidos com micropartículas de celulose secas e redispersas, os resultados sugerem que o filme T-NFC-SD apresentou superfície mais hidrofóbica ($76,7^\circ$), seguido pelos filmes NFC-SD ($61,6^\circ$) e T-CTAB-SD ($60,3^\circ$). Em contraste, a superfície dos filmes S5-CTAB-SD ($46,6^\circ$) e S10-CTAB-SD ($45,4^\circ$) foram significativamente mais hidrofílicas em relação aos demais

filmes SD, sugerindo baixa força de adesão entre a gota de água e a superfície filmogênica. Ainda, comparando os filmes NS com os correspondentes filmes SD, observa-se que houve alterações significativas no ângulo de contato dos filmes S5-CTAB-SD, S10-CTAB-SD e T-NFC-SD. Em particular, o AC aumentou cerca de 37% e 16% para os filmes S5-CTAB-SD e T-NFC-SD, respectivamente, em comparação com as suspensões filmogênicas precursoras.

Em contrapartida, o ângulo de contato dos filmes S10-CTAB-SD ($45,4^\circ$) foi 1,1 vezes menor do que os filmes S10-CTAB ($51,4^\circ$). Não foram evidenciadas alterações significativas no AC entre os tratamentos dos grupos NFC e T-CTAB. Esses resultados podem ser explicados com base na química de superfície dos diferentes tratamentos promovida pela redispersão dos agregados de MFC/NFC. De acordo com Zhu et al., (2014) [51] o caráter hidrofílico dos filmes de nanocelulose está atribuído a grande quantidade de grupos hidroxilas presentes nas cadeias de celulose. Com base nisso, pode-se inferir que o aumento do AC no filme S5-CTAB-SD (comparando com o filme S5-CTAB) está associado a menor quantidade de grupos hidroxilas expostas na superfície devido à má redispersão dos agregados, o que acarretou, conseqüentemente, numa superfície menos hidrofílica. Em contraste, a melhor redispersão dos agregados de MFC/NFC do tratamento S10-CTAB-SD, como já sugerido (tópico 3.1), resultou em elevado grau de exposição de grupos hidroxilas. Assim, pode-se inferir que o menor AC do filme S10-CTAB-SD se deve ao seu caráter hidrofílico decorrente do grande número de grupos hidroxilas livres presentes na superfície.

No caso do filme T-NFC-SD também foi sugerido que grande parte dos agregados foram redispersados, entretanto, ao contrário do ocorrido no filme S10-CTAB-SD, o AC aumentou consideravelmente. Dessa forma, apesar do tratamento ultrassônico não ter desintegrado totalmente os agregados de MFC/NFC, sugere-se que a redispersão resultante foi suficiente para formar uma rede tridimensional compacta mantida por ligações de hidrogênio, com poucos grupos hidroxilas livres. Ainda, a modificação da superfície celulósica via TEMPO, que é capaz de introduzir grupos aniônicos (-COO) nas cadeias celulósicas e fornecer MFC/NFC com dimensões menores, pode ter colaborado com a melhor dispersão das MFC/NFC desagregadas devido a elevada repulsão eletrostática. Santucci et al., (2016) afirmaram que filmes produzidos com nanofibrilas de menores dimensões e, portanto, maior área superficial tende a formar filmes mais compactos, formando mais interações de hidrogênio entre as cadeias celulósicas, dificultando a penetração de água na estrutura do filme.

3.5 Permeabilidade ao vapor de água

Os resultados da permeabilidade ao vapor de água (PVA) (Figura 7A) mostraram que os filmes nunca secos S5-CTAB (9,4 g mm/m² dia kPa) e S10-CTAB (9,5 g mm/m² dia kPa) apresentaram valores de PVA mais elevados entre os tratamentos NS, sendo no mínimo ~1,2 vezes mais permeáveis. Na mesma tendência, a presença de surfactante CTAB nas NFC TEMPO-oxidadas (T-CTAB) resultou num aumento de 36,6% na PVA, em comparação ao filme T-NFC. Esse ocorrido pode ser justificado devido o tratamento com surfactante catiônico ter enfraquecido as ligações de hidrogênio entre as MFC/NFC, resultando numa estrutura filmogênica menos compacta. De fato, essa explicação foi apoiada pelas imagens de MEV-FEG (Fig. 1 D-1, F-1 e J-1), no qual a organização estrutural interna dos filmes S5-CTAB, S10-CTAB e T-CTAB apresentou-se menos coesa provida de espaços vazios em lacunas em comparação aos filmes NFC e T-NFC. Essa justificativa concorda com Ferrer, Pal e Hubbe, (2017) que afirmam que os poros contidos na microestrutura dos filmes celulósicos são o caminho principal para a difusão de moléculas de ar e vapor de água.

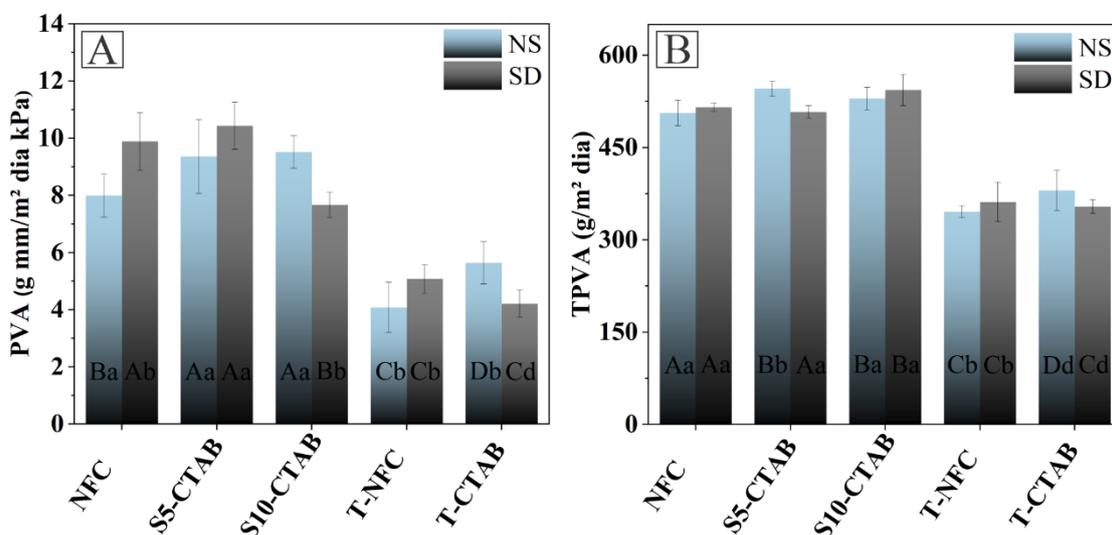


Figura 7 Propriedades de barreira ao vapor de água dos filmes de MFC/NFC: (A) permeabilidade ao vapor de água e (B) taxa de permeabilidade ao vapor de água. Média seguida de letra maiúscula ou minúscula iguais, dentro do mesmo grupo, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott, a 5% de significância. Letras maiúsculas denotam significância entre mesmo grupo de material (NS ou SD); letras minúsculas apontam significância entre o grupo de mesmo tratamento (NFC, S5-CTAB, S10-CTAB, T-NFC e T-CTAB).

O menor valor médio de PVA foi encontrado para o filme T-NFC (4,1 g mm/m² dia kPa) correspondendo a redução de ~48,8% na PVA em comparação ao filme NFC sem tratamento. O excelente desempenho de barreira ao vapor de água do filme T-NFC está atribuído ao fato dessas MFC/NFC possuírem maior razão de aspecto (relação entre o comprimento e diâmetro), ou seja, maior superfície de contato, ocasionando aumento na capacidade das micro/nanofibrilas formarem ligações de hidrogênio entre si. Portanto, pode-se inferir que a organização estrutural interna dos filmes produzidos com suspensões TEMPO-oxidadas (T-NFC) foi mais compacta do que aos demais filmes NS, o que dificultou a difusão do vapor de água entre os espaços vazios contidos na estrutura do filme. Lago et al., (2020) explicaram que a capacidade das nanofibrilas de celulose estabelecerem redes de ligações de hidrogênio percoladas e contínuas contribui para reduzir a difusão do vapor de água.

Os maiores valores de PVA atingidos pelos filmes NFC-SD (9,9 g mm/m² dia kPa) e S5-CTAB-SD (10,4 g mm/m² dia kPa), que foram significativamente mais permeáveis do que os demais filmes SD, são justificados, principalmente, em termos de porosidade a qual está relacionada ao efeito promovido pela redispersão dos agregados de MFC/NFC para a produção dos filmes. Essas inferências foram validadas por meio das micrografias dos filmes NFC-SD e S5-CTAB, os quais foram caracterizados por exibirem uma organização estrutural interna menos coesa do que aos demais tratamentos SD. Ainda, a maior difusão de moléculas de água no interior do filme NFC-SD em relação ao filme NFC (8,0 g mm/m² dia kPa), condiz com as explicações acima, no qual a microestrutura do filme NFC-SD (Fig. 2 B-1) apresentou-se menos compacta do que do filme NFC.

Por outro lado, os filmes S10-CTAB-SD (7,7 g mm/m² dia kPa) e T-CTAB-SD (4,2 g mm/m² dia kPa) apresentaram maior desempenho de permeabilidade ao vapor de água, em comparação aos filmes S10-CTAB e T-CTAB (5,6 g mm/m² dia kPa), respectivamente. Em particular, após a secagem por SD e redispersão, os valores de PVA dos filmes S10-CTAB-SD e T-CTAB-SD diminuiu 18,9% e 25,0%, em relação a PVA dos filmes S10-CTAB e T-CTAB, respectivamente. Isso demonstra uma melhoria da propriedade de barreira ao vapor de água, que ocorreu devido o processo de dispersão ultrassônico ter promovido a desagregação parcial/total dos aglomerados de MFC/NFC. Tal método de dispersão foi fundamental para desagregar as partículas de nanocelulose secas por SD convertendo-as novamente em celulose microfibriladas

individualizadas, dessa forma formou-se uma rede tridimensional mais compacta com microestrutura menos porosa. Entre os tratamentos do grupo S5-CTAB e T-NFC não foram observadas alterações significativas nos valores de PVA. Os resultados do presente estudo estão de acordo com o de Li et al., (2018) [60] que relataram que a aglomeração de NFC e o aumento de poros na microestrutura das suspensões filmogênicas são fatores que contribuem para o aumento da permeação do vapor de água.

A taxa de permeação ao vapor de água (TPVA), ou seja, a quantidade de vapor de água que permeia através da estrutura do filme por unidade de área e tempo sob condições específicas foi medida em estado estacionário, Figura 7B. Comparando-se a mesma categoria (NS), os dados médios de TPVA mostram comportamento similar aos resultados de PVA, ou seja, os filmes S5-CTAB (545,5 g/m² dia) e S10-CTAB (529,3 g/m² dia) atingiram maiores taxas de permeação ao vapor de água, ao passo que a TPVA do filme T-NFC (345,5 g/m² dia) foi consideravelmente menor. Especificamente, a TPVA do filme T-NFC foi 33%, 37%, 35% e 10% menor do que a TPVA dos filmes NFC (506,0 g/m² dia), S5-CTAB, S10-CTAB e T-CTAB (353,7 g/m² dia), respectivamente.

Para os filmes produzidos com celulose seca redispersa os menores valores de TPVA foram obtidos pelos filmes T-NFC-SD (361,4 g/m² dia) e T-CTAB-SD (353,7 g/m² dia), enquanto o filme S10-CTAB-SD (543,2 g/m² dia) atingiu maiores valores de TPVA. De acordo com Wang et al., (2020) [61] a TPVA tem uma relação inversa com a espessura do filme, ou seja, filmes com maior espessura terão menor TPVA. Diante disso, provavelmente, o filme S10-CTAB-SD atingiu maiores valores de TPVA devido a sua menor espessura em relação aos filmes NFC-SD e S5-CTAB-SD.

A espessura do filme S10-CTAB-SD não promoveu nenhuma diferença estatística no TPVA comparando-se com o filme S10-CTAB, possivelmente por causa da quantidade considerável de vazios/lacunas presentes na estrutura interna do filme S10-CTAB. Por outro lado, o valor médio de TPVA entre os filmes do grupo S5-CTAB foi relativamente menor (~6,9%) para o filme S5-CTAB-SD, que apresentou maior espessura (43 μm). Não foram evidenciadas diferenças estatísticas nos valores médios de TPVA entre os grupos NFC, T-NFC e T-CTAB. Embora tenham ocorrido algumas diferenças estatísticas entre os valores médios TPVA dos filmes celulósicos, de modo geral, os valores médios dos filmes situaram-se entre 345,5 e 543,2 g/m² dia, portanto,

atendem os requisitos de barreira para embalar produtos de panificação, queijos, frutas, vegetais e saladas [62].

3.6 Propriedades mecânicas dos filmes

Conforme mostrado na Figura 8A, o filme NFC apresentou resistência à tração (73,8 MPa) superior entre todos os filmes produzidos com suspensões de MFC/NFC nunca secas por pulverização (NS). Quando comparado com os filmes (NS) S5-CTAB (43,3 MPa), S10-CTAB (22 MPa), T-NFC (68,9 MPa) e T-CTAB (57,2 MPa) a resistência à tração do filme NFC sem tratamento aumentou 41%, 70%, 7% e 19% respectivamente.

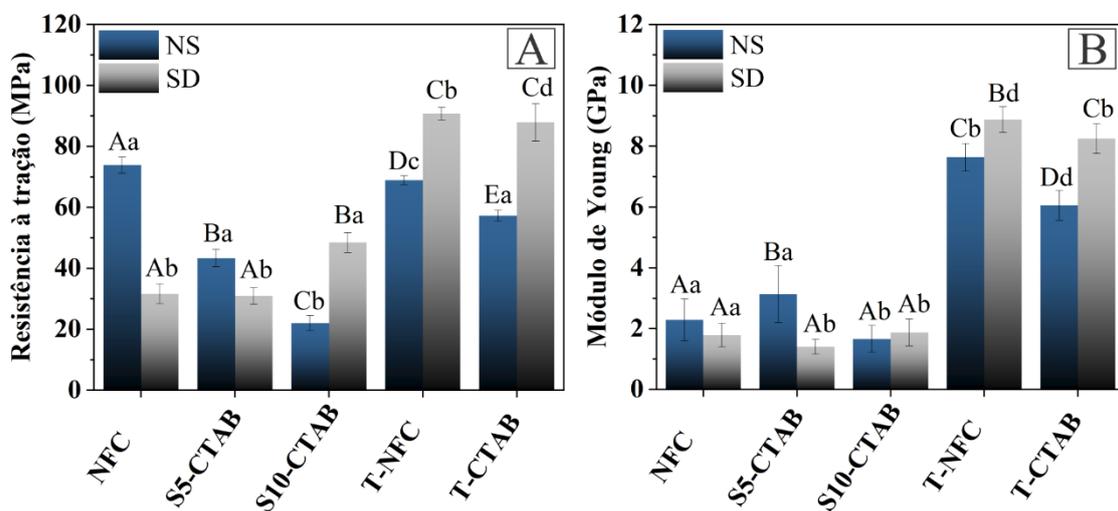


Figura 9 Propriedades mecânicas dos filmes (A) Resistência a tração e (B) Módulo de Young. Média seguida de letra maiúscula ou minúscula iguais, dentro do mesmo grupo, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott, a 5% de significância. Letras maiúsculas denotam significância entre mesmo grupo de material (NS ou SD); letras minúsculas apontam significância entre o grupo de mesmo tratamento (NFC, S5-CTAB, S10-CTAB, T-NFC e T-CTAB).

Conforme explicado por Nie et al., (2018) [63], as propriedades mecânicas dos filmes de celulose microfibrilada são consideravelmente aprimoradas com o aumento do número de ligações de hidrogênio entre as MFC/NFC. Nesse contexto, pode-se afirmar que quanto maior a quantidade de grupos hidroxilas expostas na superfície das MFC/NFC, maior será o estabelecimento de ligações de hidrogênio intermoleculares.

O pré-tratamento alcalino com silicato de sódio e a reação de oxidação mediada pelo radical TEMPO facilitaram a extração de MFC/NFC por meio do processo de fibrilação mecânico, dessa forma pode-se sugerir que as MFC/NFC obtidas se apresentavam mais individualizadas, logo, maior o grau de grupos hidroxilas expostas. Com isso, era esperado maior resistência mecânica à tração dos filmes de celulose microfibrilada tratadas com silicato de sódio e TEMPO-oxidada. Entretanto, a considerável redução na resistência mecânica à tração dos filmes S5-CTAB, S10-CTAB e T-CTAB pode ser explicada pelo fato da adição de surfactante catiônico CTAB ter induzido a aglomeração das MFC/NFC e reduzido/bloqueado o estabelecimento de ligações interfibrilas.

Após a adição de surfactante catiônico a resistência à tração do filme T-CTAB (57,2 MPa) reduziu cerca de 21%, em relação ao filme T-NFC (68,9 MPa). Ainda, para confirmar esse efeito do surfactante, foram testados filmes produzidos com silicato de sódio a 5% (S5-NFC) e a 10% (S10-NFC) sem surfactante catiônico; os resultados confirmaram que após a incorporação de CTAB a resistência mecânica a tração dos filmes S5-CTAB e S10-CTAB decresceu 40% e 73% em comparação com os filmes S5-NFC ($72,0 \pm 2,2$ MPa) e S10-NFC ($82,0 \pm 4,7$ MPa), respectivamente. Essa tendência concorda com o estudo de Syverud et al., (2011) [57] que produziram filmes de nanofibrilas de celulose TEMPO-oxidadas e confirmaram que a resistência à tração dos filmes reduziu após a adsorção do surfactante catiônico, devido a presença de moléculas de surfactante CTAB nos espaços interfibrilas que limitaram a formação de ligações de hidrogênio entre as nanofibrilas de celulose durante o processo de secagem do filme. Além disso, os agregados contidos na estrutura filmogênica atuam como pontos de tensão sob esforço mecânica, o que afeta negativamente as propriedades mecânicas [64].

Já, a pequena redução (7%) ocorrida na resistência à tração do filme T-NFC, em relação ao filme NFC, pode ser justificada com base no mecanismo de transferência de carga durante o ensaio mecânico de tração. A representação ilustrativa dos mecanismos de fratura durante o teste de tração dos filmes de NFC e T-NFC está demonstrado na Figura 9.

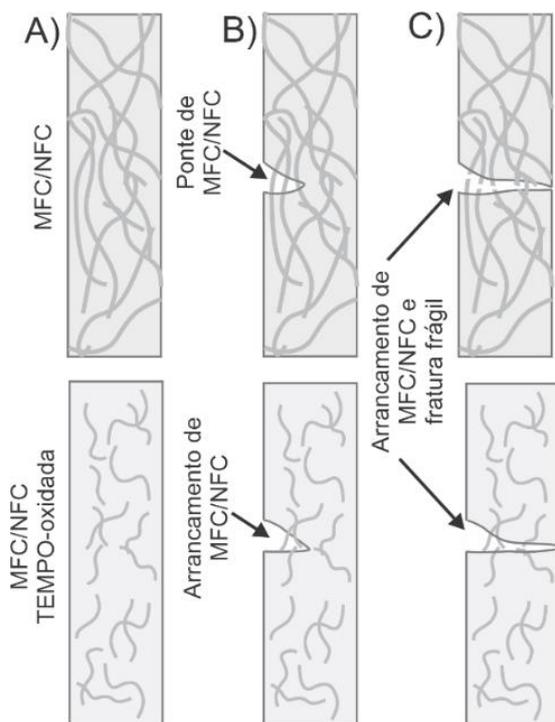


Figura 10 Representação ilustrativa dos mecanismos de fratura durante o ensaio de tração: (A) Condição inicial do corpo-de-prova (B) Início da propagação de trincas (C) Ruptura do corpo-de-prova.

Barnes et al., (2019) [65] explicam que o emaranhamento das MFC/NFC é o principal mecanismo que auxilia na transferência das cargas aplicadas sobre os filmes. As MFC/NFC obtidas por meio de polpas celulósicas TEMPO-oxidadas, geralmente, exibem diâmetros mais finos e comprimento mais curtos [66] do que as MFC/NFC nativas. Nesse contexto, por causa dos comprimentos mais longos as MFC/NFC nativas terão a capacidade de formar redes altamente emaranhadas e mais preenchidas, ao passo que as MFC/NFC TEMPO-oxidadas formarão estruturas menos entrelaçadas e mais dispersas, Figura 10A. Dito isso, durante o ensaio mecânico de tração as trincas se iniciam devido a concentração de tensão em alguns pontos menos resistentes, como lacunas. À medida que a trinca se propaga, as MFC/NFC que preenchem a zona de ruptura atuam como ponte de transferência de tensão, controlando a fissura e, consequentemente, aumentando o desempenho mecânico do filme (Figura 10B).

Por outro lado, na região de fratura com a presença de MFC/NFC TEMPO-oxidadas de comprimentos mais curtos, a transferência de tensão não será tão eficiente, pois nessas condições, sugere-se que as MFC/NFC serão rompidas mais facilmente e/ou arrancadas durante o ensaio mecânico (Figura 10B). Por fim, conforme o ensaio de

tração progride, as trincas continuam a se propagar e as MFC/NFC eventualmente falham ou são removidas [65], Figura 10C. Portanto, o maior desempenho mecânico dos filmes NFC pode ser atribuído a transferência de tensão mais efetiva das MFC/NFC e ao maior número de ligações de hidrogênio intermoleculares. Essas afirmações são apoiadas pelos resultados de módulo de elasticidade, no qual os filmes T-NFC (7,6 GPa) e T-CTAB (6,0 GPa) foram 230% e 161% mais rígidos do que o filme NFC (2,3 GPa), ou seja, a deformação elástica ocorrida durante o ensaio de tração foi significativamente menor. Ainda, a menor resistência à tração dos filmes T-NFC, em relação aos filmes NFC, pode estar atribuída aos grupos carboxilato de sódio (-COONa) presentes na superfície das MFC/NFC oxidadas, os quais não estabelecem ligações de hidrogênio [67].

No que diz respeito as propriedades mecânicas dos filmes produzidos com celulose em pó redispersa (SD), observa-se que a resistência à tração e a rigidez dos filmes T-NFC-SD (90,7 MPa; 8,9 GPa) e T-CTAB-SD (87,8 MPa; 8,2 GPa) foram superiores aos demais tratamentos SD. Além disso, comparando-se os filmes confeccionados a partir das micropartículas de celulose em pó redispersa (SD) com os filmes das respectivas suspensões precursoras (NS), os resultados indicam que a resistência mecânica e a rigidez do filme T-NFC-SD foi 32% e 17%, respectivamente, maior do que do filme T-NFC. A mesma tendência ocorreu para o filme T-CTAB-SD que foi cerca de 54% mais resistente e 36,7% mais rígido do que o filme T-CTAB. Para o filme S10-CTAB-SD, não foram evidenciadas diferenças estatísticas na rigidez, contudo a resistência mecânica do filme S10-CTAB-SD (48,4 MPa) chegou a ser ~ 2,2 vezes maior do que do filme S10-CTAB. Em contrapartida, a propriedade mecânica dos filmes NFC-SD e S5-CTAB-SD reduziram em comparação aos filmes derivados das suspensões precursoras. Em específico, para o filme NFC-SD (31,6 MPa) houve um decréscimo de 57% na resistência à tração, em relação ao filme NFC; enquanto no filme S5-CTAB-SD (30,9 MPa; 1,4 GPa) a resistência à tração diminuiu 55% e a rigidez 29%, comparando-se com o filme S5-CTAB.

Esses resultados indicam que os diferentes tratamentos aplicados sobre as suspensões de celulose microfibriladas tiveram efeito sobre a propriedade mecânica dos filmes fabricados com micropartículas de celulose em pó redispersa. Nesse estudo, foi proposto que duas situações podem ter ocorrido durante a formação de partículas por SD: 1) formação de partículas homogêneas e 2) formação de partículas ocas/porosas (Figura 5). Com base nisso, a performance mecânica inferior dos filmes NFC-SD e S5-

CTAB-SD – comparando-se com os respectivos filmes das suspensões precursoras - se deve a má redispersão dos agregados de MFC/NFC, devido a estrutura mais uniforme e mais coesa dessas micropartículas, como discutido no tópico 3.3. Os agregados de MFC/NFC dos tratamentos S10-CTAB-SD e T-NFC-SD também não foram totalmente desintegrados pelas condições de sonicação empregadas nesse estudo, no entanto, como já discutido, a redispersão resultante foi suficiente para criar uma rede estrutural forte e densa, como comprovado pelas micrografias MEV-FEG (Figura 2). Portanto, quando os agregados sofreram maior desintegração (menor percentual de agregados) a área superficial aumentou, ocasionando maior exposição dos grupos hidroxilas, então durante a secagem dos filmes celulósicos formou-se uma rede tridimensional mais compacta, estabelecida por interações de ligações de hidrogênio, aumentando a resistência mecânica à tração. Isso explica a propriedade mecânica aprimorada do filme T-CTAB-SD, no qual os agregados foram totalmente rompidos por sonicação, levando a materiais celulósicos mais individualizados e com maior razão de aspecto.

As curvas de tensão vs deformação (Figura 10) confirmam que os filmes T-NFC-SD e T-CTAB-SD foram mais resistentes, ao passo que o filme NFC apresentou melhor alongamento até a falha.

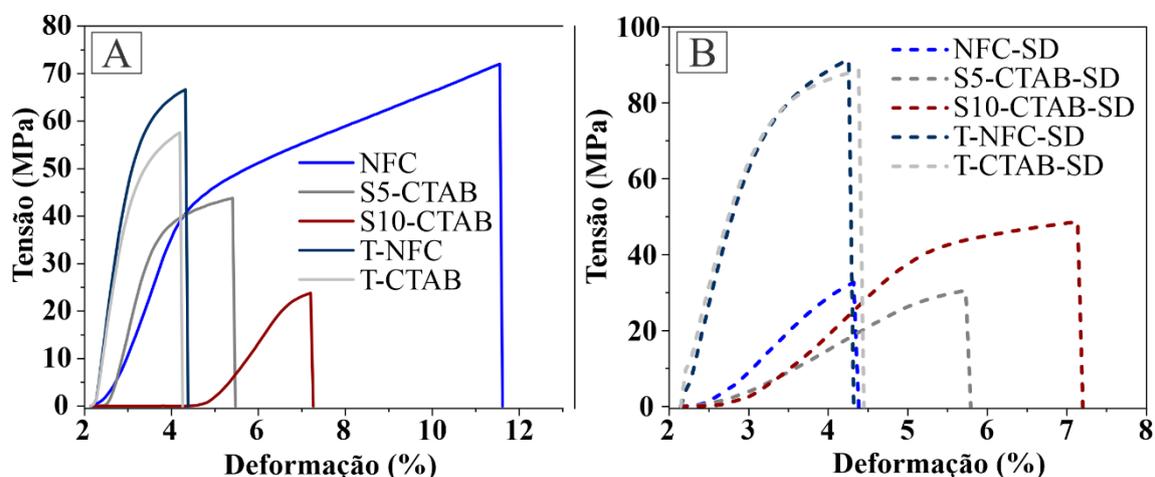


Figura 11 Curvas típicas de tensão vs deformação dos filmes de MFC/NFC. (A) filmes de MFC/NFC nunca secas por pulverização e (B) filmes de micropartículas de celulose secas por pulverização.

Até o momento, na literatura, não há estudos sobre as propriedades mecânicas de filmes de MFC/NFC produzidos a partir de agregados de celulose microfibrilada redispersas, contudo, os valores obtidos para os filmes T-NFC-SD e T-CTAB-SD foram

superiores ao de nanocompósitos epóxi (resistência à tração ~60 MPa e MOE ~4 GPa) e de amido (resistência à tração ~25 MPa e módulo de Young ~1,4 GPa), ambos reforçados com celulose microfibrilada TEMPO-oxidadas [68,69]. Ainda, as propriedades mecânicas do filme S10-CTAB-SD são comparáveis ao de nanocompósitos de acetato de celulose reforçado com NFC de palha de arroz (resistência à tração ~50 MPa e módulo de Young ~2 GPa) [64]. A partir dessas observações, pode-se inferir que esses agregados secos via pulverização e redispersos têm potencial para aplicação em compósitos e embalagens. Além disso, vale ressaltar que a elevada propriedade mecânica do filme T-CTAB-SD associada à sua elevada transparência óptica (80,9%) o torna atraente para aplicações em dispositivos optoeletrônicos [70], onde tais características são desejáveis.

3.7 Índice de qualidade das micro/nanofibrilas

As propriedades dos filmes preparados a partir das suspensões de MFC/NFC nunca secas por pulverização e micropartículas de celulose secas por SD ainda foram avaliadas quanto ao índice de qualidade (I.Q.*), Tabela 2.

Tabela 2 Índice de qualidade de MFC/NFC nunca secas por pulverização e micropartículas de celulose secas por SD.

Tratamento	Turbidez (NTU)	Transmitância (%)	Módulo de Young (GPa)	I.Q.*
NFC	396,2 ± 3,5	27,9 ± 0,4	2,3 ± 0,7	57 ± 3,2
S5-CTAB	433,8 ± 4,4	30,0 ± 0,5	3,4 ± 0,9	60 ± 4,1
S10-CTAB	412,0 ± 4,7	12,4 ± 0,8	1,7 ± 0,4	49 ± 2,2
T-NFC	14,8 ± 0,6	82,7 ± 0,0	7,5 ± 0,5	93 ± 1,6
T-CTAB	25,3 ± 2,6	71,2 ± 0,1	6,0 ± 0,5	87 ± 1,8
NFC-SD	404,8 ± 2,5	15,1 ± 0,3	1,8 ± 0,4	51 ± 1,9
S5-CTAB-SD	523,2 ± 6,6	22,0 ± 0,4	1,4 ± 0,2	48 ± 1,4
S10-CTAB-SD	471,8 ± 4,0	13,5 ± 0,3	1,9 ± 0,4	49 ± 2,1
T-NFC-SD	27,0 ± 0,0	73,7 ± 0,2	8,8 ± 0,4	95 ± 1,1
T-CTAB-SD	18,0 ± 0,7	99,5 ± 0,0	8,1 ± 0,6	96 ± 1,7

Apesar do índice de qualidade ter sido desenvolvido para NFC enzimáticas [12], nesse estudo o método foi empregado para se obter uma perspectiva do efeito da secagem das MFC/NFC por SD associado a redispersão ultrassônica sobre a qualidade das micro/nanofibrilas. No entanto, esse método adaptado talvez não seja totalmente aplicável para micropartículas de celulose secas e redispersas, portanto, esses resultados

dão principalmente um indicativo de homogeneidade das MFC/NFC e não realmente da qualidade, conforme sugerido por Rol et al., (2019) [71] que avaliou o IQ de NFC funcionalizadas.

A turbidez é o parâmetro de qualidade que determina o grau de atenuação à passagem do feixe de luz através da suspensão de MFC/NFC, sendo este valor próximo a zero para suspensão totalmente nanofibrilada [72]. Neste parâmetro a turbidez das suspensões com adição de surfactante CTAB (S5-CTAB, S10-CTAB e T-CTAB) foram relativamente maiores do que as suspensões controles (NFC e T-NFC). Em particular, a turbidez das suspensões S5-CTAB e S10-CTAB aumentou 9,5% e 4,0% em relação a turbidez da suspensão NFC, enquanto a turbidez da suspensão T-CTAB foi 1,7 vezes superior ao da suspensão T-NFC. Isso comprova a aglomeração das MFC/NFC induzida pelo surfactante CTAB, resultando no aumento da dispersão da luz. Na mesma tendência Qu et al., (2019) [20] confirmaram que a turbidez das suspensões de NFC TEMPO-oxidadas aumentou após a adição de surfactante catiônico CTAB.

Ainda, a agregação das MFC/NFC causada pelo surfactante CTAB nos filmes S10-CTAB e T-CTAB foi confirmada pela baixa transmitância em relação aos filmes NFC e T-NFC, respectivamente. No caso do filme S5-CTAB o valor médio de transmitância é comparável à referência NFC (30,0% e 27,9%, respectivamente). Em contraste, a elevada transmitância do filme T-NFC (82,7%) e a baixa turbidez (14,8 NTU) comprova a presença de MFC/NFC com dimensões menores e bem distribuídas. Isso está relacionado a reação de oxidação mediada por TEMPO que facilita a fibrilação devido ao aumento da repulsão eletrostática e intumescimento das fibras causado pela inserção de grupos carboxílicos na superfície do material celulósico, como resultado MFC/NFC de dimensões menores e mais homogêneas são produzidas.

Valores de turbidez e transmitância próximos ao obtido nesse estudo foram relatados por Moser, Lindström e Henriksson (2015) para NFC TEMPO-oxidadas (19,8 NTU e 92,4%). As características das MFC/NFC TEMPO-oxidadas, provavelmente, contribuíram para o I.Q.* mais alto (93), comparando-se ao I.Q.* das demais amostras nunca secas por pulverização (NFC, S5-CTAB, S10-CTAB e T-CTAB). Esse resultado concorda com Kargupta et al., (2021) [74] que demonstraram que há uma relação inversa entre o diâmetro médio das fibrilas e o I.Q.*. Com o processo de secagem por SD e redispersão por ultrassom dos agregados resultantes a turbidez e a transmitância das suspensões e dos filmes de MFC/NFC sofreram alterações. Os maiores valores de turbidez foram observados para NFC-SD, S5-CTAB-

SD, S10-CTAB-SD e T-NFC-SD, representando o aumento de 2,8%, 20,6%, 14,5% e 82,4%, respectivamente, comparando-se com as respectivas suspensões precursoras.

Esses aumentos se devem a presença de agregados e/ou feixes e fragmentos de MFC/NFC que não foram eficientemente redispersados, o que aumentou a dispersão da luz. Além disso, a transmitância dos filmes NFC-SD, S5-CTAB e T-NFC-SD foi 45,9%, 26,7% e 10,9%, respectivamente, maior do que das suspensões precursoras, confirmando a presença de estruturas de MFC/NFC com dimensões maiores. Em contrapartida, a turbidez da suspensão T-CTAB-SD decresceu 28,9%, enquanto a transmitância aumentou 39,7%, em comparação a suspensão T-CTAB. Esses resultados indicam que os agregados de MFC/NFC foram rompidos com o processo de sonicação em MFC/NFC individualizadas com elevada razão de aspecto, como discutido no tópico 3.3. Não foram observadas grandes alterações na transmitância do filme S10-CTAB-SD em relação a amostra S10-CTAB.

No que diz respeito ao módulo de Young, as suspensões filmogênicas NFC-SD e S5-CTAB-SD apresentaram menores valores em comparação com as amostras NFC e S5-CTAB, correspondendo a redução de 21,7% e 44,1%, respectivamente. Essa redução está associada, principalmente, à menor quantidade de ligações de hidrogênio entre as MFC/NFC [75], corroborando com as discussões anteriores. No caso dos tratamentos S10-CTAB-SD, T-NFC-SD e T-CTAB-SD o módulo de Young foi afetado positivamente com o processo de secagem seguido da redispersão por ultrassom. Especificamente, o módulo de Young dos filmes S10-CTAB-SD, T-NFC-SD e T-CTAB-SD foi 11,8%, 17,3% e 35,0% superior ao das suspensões filmogênicas S10-CTAB, T-NFC e T-CTAB, respectivamente. Embora os dados de turbidez e transmitância tenham comprovado que as amostras S10-CTAB-SD e T-NFC-SD eram constituídas por alguns agregados e/ou feixes e fragmentos de MFC/NFC, provavelmente, a redispersão dessas suspensões foram suficientes para se produzir filmes com organização estrutural compacta e homogênea (como já sugerido).

Além disso, no caso do filme S10-CTAB-SD foi sugerido (tópico 3.1) que após o processo de secagem o surfactante CTAB teve menos efeito sobre a aglomeração das MCF/NFC e estabelecimento das ligações de hidrogênio. Já, com base nas propriedades do tratamento T-CTAB-SD, pode-se afirmar que o maior módulo de Young resulta de razões de aspectos maiores que possuem maior capacidade para formar ligações entre as fibrilas, o que leva a filmes com menores proporções de espaços vazios e, em consequência, melhores propriedades mecânicas. Essa relação foi reportada por Dias et

al., (2022) [76] em que o módulo de Young foi significativamente maior (9,5 GPa) para os filmes de NFC enzimáticas menos porosos.

Finalmente, os resultados mostram que o I.Q.* das MFC/NFC obtidas a partir das suspensões NFC e NFC-SD passou de 57 para 51 enquanto o I.Q.* dos tratamentos S5-CTAB e S5-CTAB-SD foi de 60 para 48. Esses resultados correspondem ao decréscimo de 10,5% e 20,0% no IQ das amostras NFC-SD e S5-CTAB-SD, respectivamente. Em contraste, o I.Q.* dos materiais T-NFC-SD e T-CTAB-SD foi 2,2% e 10,3% superior ao das respectivas amostras precursoras. Os resultados de I.Q.* encontrados em nosso estudo estão dentro da faixa relatada por Desmaisons et al., (2017) [12], para NFC comerciais. Ainda, Rol et al., (2019) [71] recomendam I.Q.* maior que 57 para aplicações de nanocelulose em embalagens; portanto, nesse estudo, considerando as amostras secas por SD, os tratamentos T-NFC-SD e T-CTAB-SD podem ser indicados para tal finalidade.

4. Conclusões

Nosso estudo mostrou que foi possível desenvolver filmes a partir de agregados de MFC/NFC secos por pulverização redispersos pela técnica de ultrassom. De modo geral, os resultados indicam que a redispersão dos agregados de MFC/NFC com surfactante CTAB foi favorecida. Em particular, os dados experimentais mostraram que a microestrutura dos filmes S10-CTAB-SD, T-CTAB-SD foram notavelmente mais compactas e homogêneas do que os filmes provenientes das suspensões precursoras. Com isso, os filmes apresentaram-se com melhores propriedades de barreira ao vapor de água e mecânicas. O filme T-CTAB-SD apresentou excelente transmitância óptica, alta transparência e maior propriedade mecânica do que o filme T-CTAB, isso foi atribuído à dispersão uniforme e à ausência de partículas agregadas.

Os parâmetros físico-mecânicos e ópticos das suspensões e dos filmes de MFC/NFC foram empregados para calcular o I.Q*., que foi maior para os tratamentos T-NFC-SD e T-CTAB-SD. Os maiores valores indicam boa homogeneidade das MFC/NFC redispersas. Esses resultados são de particular interesse para o avanço da produção comercial de celulose microfibrilada secas por pulverização. A capacidade de redispersar agregados de MFC/NFC secos por pulverização e produzir materiais com propriedades mecânicas adequadas, boas propriedades ópticas e de barreira ao vapor de água oferece novas oportunidades para desenvolver embalagens alimentícias e/ou

materiais de reforço para o uso em revestimentos de papéis/biofilmes e em compósitos poliméricos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às instituições brasileiras CAPES (Agência Federal de Apoio ao Ensino Superior), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) pelo apoio a essa pesquisa.

Referências

- [1] F. Rol, B. Vergnes, N. El Kissi, J. Bras, Nanocellulose Production by Twin-Screw Extrusion: Simulation of the Screw Profile To Increase the Productivity, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8 (2020) 50–59. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01913>.
- [2] V. Kumar, R. Bollström, A. Yang, Q. Chen, G. Chen, P. Salminen, D. Bousfield, M. Toivakka, Comparison of nano-and microfibrillated cellulose films, *Cellulose*. 21 (2014) 3443–3456.
- [3] A. Sharma, M. Thakur, M. Bhattacharya, T. Mandal, S. Goswami, Commercial application of cellulose nano-composites–A review, *Biotechnology Reports*. 21 (2019) e00316.
- [4] S. Boufi, I. González, M. Delgado-Aguilar, Q. Tarrès, M.À. Pèlach, P. Mutjé, Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process: A review, *Carbohydrate Polymers*. 154 (2016) 151–166. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.117>.
- [5] T.C. Mokhena, E.R. Sadiku, M.J. Mochane, S.S. Ray, M.J. John, A. Mtibe, Mechanical properties of cellulose nanofibril papers and their bionanocomposites: A review, *Carbohydrate Polymers*. 273 (2021) 118507. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118507>.
- [6] S. Yook, H. Park, H. Park, S.-Y. Lee, J. Kwon, H.J. Youn, Barrier coatings with various types of cellulose nanofibrils and their barrier properties, *Cellulose*. 27 (2020) 4509–4523. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03061-5>.
- [7] V. da C. Correia, S.F. Santos, R.S. Teixeira, H.S. Junior, Nanofibrillated cellulose and cellulosic pulp for reinforcement of the extruded cement based materials, *Construction and Building Materials*. 160 (2018) 376–384. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.066>.
- [8] F. Hoeng, A. Denneulin, J. Bras, Use of nanocellulose in printed electronics: a review, *Nanoscale*. 8 (2016) 13131–13154. <https://doi.org/10.1039/C6NR03054H>.

- [9] C. Cho, T. Kobayashi, Advanced cellulose cosmetic facial masks prepared from Myanmar Thanaka heartwood, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 27 (2021) 100413.
- [10] K. Chhetri, S. Subedi, A. Muthurasu, T.H. Ko, B. Dahal, H.Y. Kim, A review on nanofiber reinforced aerogels for energy storage and conversion applications, *Journal of Energy Storage*. 46 (2022) 103927. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103927>.
- [11] R. Kamel, N.A. El-Wakil, A. Dufresne, N.A. Elkasabgy, Nanocellulose: From an agricultural waste to a valuable pharmaceutical ingredient, *International Journal of Biological Macromolecules*. 163 (2020) 1579–1590. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.242>.
- [12] J. Desmaisons, E. Boutonnet, M. Rueff, A. Dufresne, J. Bras, A new quality index for benchmarking of different cellulose nanofibrils, *Carbohydrate Polymers*. 174 (2017) 318–329. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.032>.
- [13] F. Rol, M.N. Belgacem, A. Gandini, J. Bras, Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils, *Progress in Polymer Science*. 88 (2019) 241–264. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.09.002>.
- [14] Y. Peng, D.J. Gardner, Y. Han, Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method, *Cellulose*. 19 (2012) 91–102. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9630-z>.
- [15] S. Huang, S. Méjean, H. Rabah, A. Dolivet, Y. Le Loir, X.D. Chen, G. Jan, R. Jeantet, P. Schuck, Double use of concentrated sweet whey for growth and spray drying of probiotics: Towards maximal viability in pilot scale spray dryer, *Journal of Food Engineering*. 196 (2017) 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.10.017>.
- [16] S. Sinquefield, P.N. Ciesielski, K. Li, D.J. Gardner, S. Ozcan, Nanocellulose Dewatering and Drying: Current State and Future Perspectives, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8 (2020) 9601–9615. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01797>.
- [17] D. Huang, M. Wu, C. Wang, S. Kuga, Y. Huang, Effect of Partial Dehydration on Freeze-Drying of Aqueous Nanocellulose Suspension, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8 (2020) 11389–11395. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c03688>.
- [18] Y. Esparza, T.-D. Ngo, C. Fraschini, Y. Boluk, Aggregate morphology and aqueous dispersibility of spray-dried powders of cellulose nanocrystals, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 58 (2019) 19926–19936.
- [19] E. Fairman, Avoiding aggregation during drying and rehydration of nanocellulose, (2014).
- [20] J. Qu, Z. Yuan, C. Wang, A. Wang, X. Liu, B. Wei, Y. Wen, Enhancing the redispersibility of TEMPO-mediated oxidized cellulose nanofibrils in N,N-dimethylformamide by modification with cetyltrimethylammonium bromide, *Cellulose*. 26 (2019) 7769–7780. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02655-y>.

- [21] M. Ly, T.H. Mekonnen, Cationic surfactant modified cellulose nanocrystals for corrosion protective nanocomposite surface coatings, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 83 (2020) 409–420. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.12.014>.
- [22] N. Rehman, M.I.G. de Miranda, S.M.L. Rosa, C.I.D. Bica, Reinforcement of hydroxypropylcellulose films by cellulose nanocrystals in the presence of surfactants, *Chin J Polym Sci*. 34 (2016) 1301–1310. <https://doi.org/10.1007/s10118-016-1844-y>.
- [23] R.D. Gupta, N. Raghav, Differential effect of surfactants tetra-n-butyl ammonium bromide and N-Cetyl-N, N, N-trimethyl ammonium bromide bound to nano-cellulose on binding and sustained release of some non-steroidal anti-inflammatory drugs, *International Journal of Biological Macromolecules*. 164 (2020) 2745–2752. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.091>.
- [24] N. Zainuddin, I. Ahmad, M.H. Zulfakar, H. Kargarzadeh, S. Ramli, Cetyltrimethylammonium bromide-nanocrystalline cellulose (CTAB-NCC) based microemulsions for enhancement of topical delivery of curcumin, *Carbohydrate Polymers*. 254 (2021) 117401. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117401>.
- [25] T.R. Gahrooe, A.A. Moud, M. Danesh, S.G. Hatzikiriakos, Rheological characterization of CNC-CTAB network below and above critical micelle concentration (CMC), *Carbohydrate Polymers*. 257 (2021) 117552. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117552>.
- [26] K.M.Z. Hossain, V. Calabrese, M.A. da Silva, S.J. Bryant, J. Schmitt, J.L. Scott, K.J. Edler, Cationic surfactants as a non-covalent linker for oxidised cellulose nanofibrils and starch-based hydrogels, *Carbohydrate Polymers*. 233 (2020) 115816. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115816>.
- [27] A. Cihanoğlu, S.A. Altinkaya, A facile route to the preparation of antibacterial polysulfone-sulfonated polyethersulfone ultrafiltration membranes using a cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide, *Journal of Membrane Science*. 594 (2020) 117438.
- [28] H. Fukuzumi, T. Saito, T. Iwata, Y. Kumamoto, A. Isogai, Transparent and High Gas Barrier Films of Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation, *Biomacromolecules*. 10 (2009) 162–165. <https://doi.org/10.1021/bm801065u>.
- [29] A.R.P. Mascarenhas, M.V. Scatolino, M.C. Dias, M.A. Martins, R.R. de Melo, R.A.P. Damásio, M.C. Mendonça, G.H.D. Tonoli, Fibers pre-treatments with sodium silicate affect the properties of suspensions, films, and quality index of cellulose micro/nanofibrils: Effect of Na₂SiO₃, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*. 0 (2022). <https://doi.org/10.1515/npprj-2022-0037>.
- [30] S.-F. Sun, H.-Y. Yang, J. Yang, D.-W. Wang, Z.-J. Shi, Integrated treatment of perennial ryegrass: Structural characterization of hemicelluloses and improvement of enzymatic hydrolysis of cellulose, *Carbohydrate Polymers*. 254 (2021) 117257.
- [31] P.L. Tang, O. Hassan, C.S. Yue, P.M. Abdul, Lignin extraction from oil palm empty fruit bunch fiber (OPEFBF) via different alkaline treatments, *Biomass Conversion and Biorefinery*. 10 (2020) 125–138.

- [32] M. Mendonça, M.C. Dias, C.C.N. Martins, A.F.S. Durães, R.A.P. Damásio, G.H.D. Tonoli, Alkaline Pretreatment Facilitate Mechanical Fibrillation of Unbleached Cellulose Pulps for Obtaining of Cellulose micro/nanofibrils (MFC), *Journal of Natural Fibers*. (2022) 1–16. <https://doi.org/10.1080/15440478.2022.2092252>.
- [33] T. Abitbol, H. Marway, E.D. Cranston, Surface modification of cellulose nanocrystals with cetyltrimethylammonium bromide, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*. 29 (2014) 46–57. <https://doi.org/10.3183/npprj-2014-29-01-p046-057>.
- [34] T. TAPPI, 411 om-15, “Thickness (Caliper) Of Paper, Paperboard And Combined Board,” *Phys. Prop. Comm. Process Prod. Qual. Div.* (2015) 3–6.
- [35] T. TAPPI, 410 OM-08, Grammage of paper and paperboard (weight per unit area), 2008.
- [36] R. Sothornvit, S.-I. Hong, D.J. An, J.-W. Rhim, Effect of clay content on the physical and antimicrobial properties of whey protein isolate/organo-clay composite films, *LWT-Food Science and Technology*. 43 (2010) 279–284.
- [37] A. D1746-15, 15 Standard Test Method for Transparency of Plastic Sheeting, ASTM International West Conshohocken, PA, USA, 2015.
- [38] ASTM, ASTM D7334-08 - Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement, ASTM International, 2013. <https://doi.org/10.1520/D7334-08R13>.
- [39] R.C. do Lago, A.L.M. de Oliveira, M. Cordasso Dias, E.E.N. de Carvalho, G.H. Denzin Tonoli, E.V. de Barros Vilas Boas, Obtaining cellulosic nanofibrils from oat straw for biocomposite reinforcement: Mechanical and barrier properties, *Industrial Crops and Products*. 148 (2020) 112264. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112264>.
- [40] A. ASTM, E96/E96M-16. Standard test methods for water vapor transmission of materials, *Annual Book of American Standard Testing Methods*; American Society for Testing and Materials: West Conshohocken, PA, USA. (2016) 719–725.
- [41] ASTM, American society for testing and materials–ASTM D882, *Annual Book of ASTM Standards*, ASTM Philadelphia, PA, West Conshohocken, 2018.
- [42] D.F. Ferreira, SISVAR: a program for statistical analysis and teaching, in: *Revista Symposium*, 2008: pp. 36–41.
- [43] M.-C. Li, C. Mei, X. Xu, S. Lee, Q. Wu, Cationic surface modification of cellulose nanocrystals: Toward tailoring dispersion and interface in carboxymethyl cellulose films, *Polymer*. 107 (2016) 200–210. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.11.022>.
- [44] K. Syverud, K. Khanari, G. Chinga-Carrasco, Y. Yu, P. Stenius, Films made of cellulose nanofibrils: surface modification by adsorption of a cationic surfactant and characterization by computer-assisted electron microscopy, *Journal of Nanoparticle Research*. 13 (2011) 773–782. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-0077-1>.

- [45] M. Shimizu, T. Saito, H. Fukuzumi, A. Isogai, Hydrophobic, Ductile, and Transparent Nanocellulose Films with Quaternary Alkylammonium Carboxylates on Nanofibril Surfaces, *Biomacromolecules*. 15 (2014) 4320–4325. <https://doi.org/10.1021/bm501329v>.
- [46] H.-J. Kim, S. Roy, J.-W. Rhim, Effects of various types of cellulose nanofibers on the physical properties of the CNF-based films, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 9 (2021) 106043. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106043>.
- [47] R. Kolakovic, L. Peltonen, A. Laukkanen, J. Hirvonen, T. Laaksonen, Nanofibrillar cellulose films for controlled drug delivery, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 82 (2012) 308–315. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2012.06.011>.
- [48] B.M.R. Guimarães, M.V. Scatolino, M.A. Martins, S.R. Ferreira, L.M. Mendes, J.T. Lima, M.G. Junior, G.H.D. Tonoli, Bio-based films/nanopapers from lignocellulosic wastes for production of added-value micro-/nanomaterials, *Environ Sci Pollut Res*. 29 (2022) 8665–8683. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16203-4>.
- [49] D.C. Potulski, L.C. Viana, G.I.B. de Muniz, A.S. de Andrade, U. Klock, Caracterização de nanofilmes de celulose nanofibrilada obtida em diferentes consistências, *Sci. For*. 44 (2016). <https://doi.org/10.18671/scifor.v44n110.09>.
- [50] J. Jeevahan, M. Chandrasekaran, Nanoedible films for food packaging: a review, *J Mater Sci*. 54 (2019) 12290–12318. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03742-y>.
- [51] H. Zhu, Z. Fang, C. Preston, Y. Li, L. Hu, Transparent paper: fabrications, properties, and device applications, *Energy Environ. Sci*. 7 (2014) 269–287. <https://doi.org/10.1039/C3EE43024C>.
- [52] J. Liu, C. Liu, X. Zheng, M. Chen, K. Tang, Soluble soybean polysaccharide/nano zinc oxide antimicrobial nanocomposite films reinforced with microfibrillated cellulose, *International Journal of Biological Macromolecules*. 159 (2020) 793–803. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.084>.
- [53] P. Cazón, M. Vázquez, G. Velazquez, Cellulose-glycerol-polyvinyl alcohol composite films for food packaging: Evaluation of water adsorption, mechanical properties, light-barrier properties and transparency, *Carbohydrate Polymers*. 195 (2018) 432–443. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.120>.
- [54] S. Farris, L. Introzzi, P. Biagioni, T. Holz, A. Schiraldi, L. Piergiovanni, Wetting of biopolymer coatings: Contact angle kinetics and image analysis investigation, *Langmuir*. 27 (2011) 7563–7574.
- [55] C.-N. Wu, T. Saito, Q. Yang, H. Fukuzumi, A. Isogai, Increase in the Water Contact Angle of Composite Film Surfaces Caused by the Assembly of Hydrophilic Nanocellulose Fibrils and Nanoclay Platelets, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 12707–12712. <https://doi.org/10.1021/am502701e>.
- [56] N. Karimi Khorrami, M. Radi, S. Amiri, D.J. McClements, Fabrication and characterization of alginate-based films functionalized with nanostructured lipid

carriers, *International Journal of Biological Macromolecules*. 182 (2021) 373–384. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.03.159>.

[57] K. Syverud, K. Khanari, G. Chinga-Carrasco, Y. Yu, P. Stenius, Films made of cellulose nanofibrils: surface modification by adsorption of a cationic surfactant and characterization by computer-assisted electron microscopy, *J Nanopart Res*. 13 (2011) 773–782. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-0077-1>.

[58] B.S. Santucci, J. Bras, M.N. Belgacem, A.A. da S. Curvelo, M.T.B. Pimenta, Evaluation of the effects of chemical composition and refining treatments on the properties of nanofibrillated cellulose films from sugarcane bagasse, *Industrial Crops and Products*. 91 (2016) 238–248. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.07.017>.

[59] A. Ferrer, L. Pal, M. Hubbe, Nanocellulose in packaging: Advances in barrier layer technologies, *Industrial Crops and Products*. 95 (2017) 574–582. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.012>.

[60] M. Li, X. Tian, R. Jin, D. Li, Preparation and characterization of nanocomposite films containing starch and cellulose nanofibers, *Industrial Crops and Products*. 123 (2018) 654–660. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.07.043>.

[61] L. Wang, C. Chen, J. Wang, D.J. Gardner, M. Tajvidi, Cellulose nanofibrils versus cellulose nanocrystals: Comparison of performance in flexible multilayer films for packaging applications, *Food Packaging and Shelf Life*. 23 (2020) 100464. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100464>.

[62] J. Wang, D.J. Gardner, N.M. Stark, D.W. Bousfield, M. Tajvidi, Z. Cai, Moisture and Oxygen Barrier Properties of Cellulose Nanomaterial-Based Films, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 6 (2018) 49–70. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03523>.

[63] S. Nie, K. Zhang, X. Lin, C. Zhang, D. Yan, H. Liang, S. Wang, Enzymatic pretreatment for the improvement of dispersion and film properties of cellulose nanofibrils, *Carbohydrate Polymers*. 181 (2018) 1136–1142. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.020>.

[64] A. Sharma, T. Mandal, S. Goswami, Fabrication of cellulose acetate nanocomposite films with lignocellulosic nanofiber filler for superior effect on thermal, mechanical and optical properties, *Nano-Structures & Nano-Objects*. 25 (2021) 100642. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2020.100642>.

[65] E. Barnes, J.A. Jefcoat, E.M. Alberts, M.A. McKechnie, H.R. Peel, J.P. Buchanan, C.A. Weiss Jr., K.L. Klaus, L.C. Mimun, C.M. Warner, Effect of Cellulose Nanofibrils and TEMPO-mediated Oxidized Cellulose Nanofibrils on the Physical and Mechanical Properties of Poly(vinylidene fluoride)/Cellulose Nanofibril Composites, *Polymers*. 11 (2019) 1091. <https://doi.org/10.3390/polym11071091>.

[66] Q. Tarrés, S. Boufi, P. Mutjé, M. Delgado-Aguilar, Enzymatically hydrolyzed and TEMPO-oxidized cellulose nanofibers for the production of nanopapers: morphological, optical, thermal and mechanical properties, *Cellulose*. 24 (2017) 3943–3954. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1394-7>.

- [67] A. Isogai, T. Saito, H. Fukuzumi, TEMPO-oxidized cellulose nanofibers, *Nanoscale*. 3 (2011) 71–85.
- [68] S. Pitiphatharaworachot, K. Chitbanyong, S. Sungkaew, S. Pisutpiched, S. Khantayanuwong, B. Puangsin, Starch Nanocomposites Reinforced with TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibrils derived from Bamboo Holocellulose, (2019) 14.
- [69] S. Shrestha, R.A. Chowdhury, M.D. Toomey, D. Betancourt, F. Montes, J.P. Youngblood, Surface hydrophobization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils (CNFs) using a facile, aqueous modification process and its effect on properties of epoxy nanocomposites, *Cellulose*. 26 (2019) 9631–9643. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02762-w>.
- [70] G. Dinesh, B. Kandasubramanian, Fabrication of transparent paper devices from nanocellulose fiber, *Materials Chemistry and Physics*. 281 (2022) 125707. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125707>.
- [71] F. Rol, S. Saini, V. Meyer, M. Petit-Conil, J. Bras, Production of cationic nanofibrils of cellulose by twin-screw extrusion, *Industrial Crops and Products*. 137 (2019) 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.04.031>.
- [72] E. Espinosa, F. Rol, J. Bras, A. Rodríguez, Use of multi-factorial analysis to determine the quality of cellulose nanofibers: effect of nanofibrillation treatment and residual lignin content, *Cellulose*. 27 (2020) 10689–10705. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03136-3>.
- [73] C. Moser, M.E. Lindström, G. Henriksson, Toward Industrially Feasible Methods for Following the Process of Manufacturing Cellulose Nanofibers, *BioResources*. 10 (2015) 2360–2375. <https://doi.org/10.15376/biores.10.2.2360-2375>.
- [74] W. Kargupta, R. Seifert, M. Martinez, J. Olson, J. Tanner, W. Batchelor, Sustainable production process of mechanically prepared nanocellulose from hardwood and softwood: A comparative investigation of refining energy consumption at laboratory and pilot scale, *Industrial Crops and Products*. 171 (2021) 113868. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113868>.
- [75] S.L. Balasubramaniam, A.S. Patel, B. Nayak, Surface modification of cellulose nanofiber film with fatty acids for developing renewable hydrophobic food packaging, *Food Packaging and Shelf Life*. 26 (2020) 100587. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100587>.
- [76] M.C. Dias, M.N. Belgacem, J.V. de Resende, M.A. Martins, R.A.P. Damásio, G.H.D. Tonoli, S.R. Ferreira, Eco-friendly laccase and cellulase enzymes pretreatment for optimized production of high content lignin-cellulose nanofibrils, *International Journal of Biological Macromolecules*. 209 (2022) 413–425. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.04.005>.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De fato, é indiscutível que esses nanomateriais têm atraído cada vez mais o interesse da comunidade acadêmica científica e industrial. As micro/nanofibrilas de celulose fazem parte do grupo de materiais promissores à escala nanométrica. Contudo, devido à sua natureza hidrofílica, as MFC/NFC são processadas e dispersas em soluções aquosas, resultando em suspensões com baixo teor de sólidos (<5%), essa condição além de tornar o transporte financeiramente inviável, prejudicando seu uso para determinados fins. Portanto, a secagem das MFC/NFC é muito importante do ponto de vista comercial. No entanto, ainda, existem muitas questões relacionadas ao processo de secagem das nanoceluloses que precisam ser superadas, o método de secagem, eficiência de secagem e seus efeitos nas MFC/NFC secas, estão entre os tópicos mais discutidos nessa área.

Nesse contexto, este trabalho explorou alguns aspectos associados a secagem das micro/nanofibrilas de celulose por meio do processo de secagem por pulverização. O estudo demonstrou que o pré-tratamento alcalino com silicato de sódio seguido da modificação de superfície das micro/nanofibrilas de celulose com o surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio aumentou a eficiência do processo de secagem por pulverização das MFC/NFC. Os rendimentos alcançados foram equiparáveis ao recomendado para a secagem bem-sucedida de materiais no sistema de pulverização em escala laboratorial/piloto (50%) e até superior ao de outras nanocelulose secas por pulverização. Esses resultados fornecem bons indícios no que diz respeito à eficiência do processo de secagem por pulverização das suspensões de MFC/NFC para a obtenção de maior produtividade de MFC/NFC em pó.

Após o processo de secagem, a morfologia das MFC/NFC não foi preservada, contudo o processo de redispersão por ultrassom conseguiu romper parcialmente/totalmente as partículas agregadas de alguns tratamentos explorados nesta pesquisa. Em geral, a redispersão das partículas agregadas foi favorecida para as MFC/NFC com adição de surfactante CTAB. Em específico, os resultados comprovaram que para as MFC/NFC TEMPO-oxidadas os agregados foram totalmente rompidos, fornecendo filmes com excelentes propriedades mecânicas, de barreira, transmitância óptica e alta transparência. Destaca-se que a capacidade de redispersar agregados de MFC/NFC secos por pulverização e produzir materiais com propriedades tecnológicas desejáveis é um avanço para a produção comercial, oferecendo novas oportunidades para o uso das MFC/NFC, por exemplo, solventes e polímeros não

polares. Finalmente, é possível concluir a partir dos resultados apresentados neste estudo que para se alcançar maiores rendimentos de pós no processo de secagem por pulverização de suspensões de MFC/NFC o uso de suspensões menos viscosas deve ser priorizado. Já, para se conseguir MFC/NFC secas e redispersíveis o uso de aditivos, como o surfactante CTAB, pode prevenir as alterações estruturais indesejáveis que resultam em agregação irreversível. Ainda, é importante frisar que a melhor redispersão do tratamento T-CTAB sucedeu-se pelo fato da reação de oxidação pelo TEMPO introduzir maiores quantidades de grupos com cargas negativas, em comparação ao tratamento alcalino com silicato de sódio, assim, houve maior interação com o surfactante catiônico CTAB.

6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho buscou contribuir com as pesquisas voltadas para o setor de celulose e nanotecnologia, com ênfase em micro/nanofibrilas de celulose, e orientar pesquisadores e indústrias de base florestal para os desafios, oportunidades e avanços tecnológicos do uso de tratamentos químicos, aditivos e processos de secagem para se obter MFC/NFC secas e redispersíveis. No entanto, mais estudos precisam ser realizados para auxiliar-nos na descoberta de outros tipos de aditivos/tratamentos, concentrações de aditivos, que sejam capazes de minimizar os inconvenientes associados à secagem das nanoceluloses, bem como encontrar opções economicamente viáveis e sustentáveis para a produção de MFC/NFC secas.