

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UNB
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS EM ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA

**REAPROVEITAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE EMBALAGENS
CARTONADAS PARA A OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE E
ÓXIDO DE ALUMÍNIO**

RENATA DE OLIVEIRA GOMES

ORIENTADORA: PROF^a. DR^a. MARIA DEL PILAR HIDALGO FALLA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UNB
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS EM ENGENHARIA

**REAPROVEITAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE EMBALAGENS CARTONADAS PARA A
OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE E ÓXIDO DE ALUMÍNIO**

RENATA DE OLIVEIRA GOMES

ORIENTADORA: PROF^a. DR^a. MARIA DEL PILAR HIDALGO FALLA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA

PUBLICAÇÃO 110A/2024

BRASÍLIA/DF, OUTUBRO DE 2024

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UNB

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS EM ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA

REAPROVEITAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE EMBALAGENS

CARTONADAS PARA A OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE E

ÓXIDO DE ALUMÍNIO

RENATA DE OLIVEIRA GOMES

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA DA FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS EM ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.

APROVADA POR:

PROF^a. DR^a. MARIA DEL PILAR HIDALGO FALLA; FCTE/UNB
ORIENTADORA

PROF^a. DR^a. SANDRA MARIA DA LUZ; FCTE/UNB
MEMBRO INTERNO

PROF. DR. MAYCOL MOREIRA COUTINHO
MEMBRO EXTERNO

RELATÓRIO (ATA) DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO ASSINADO ELETRONICAMENTE PELA BANCA AVALIADORA, VIA SISTEMA ELETRÔNICO DE INFORMAÇÕES - SEI, DOCUMENTO 11950925, PROCESSO 23106.094504/2024-85.

BRASÍLIA/DF, 31 DE OUTUBRO DE 2024

FICHA CATALOGRÁFICA

GOMES, RENATA DE OLIVEIRA

Reaproveitamento e Caracterização de Embalagens Cartonadas para a Obtenção de Nanofibras de Celulose e Óxido de Alumínio [Distrito Federal], 2024. 86p. (FCTE/UnB Gama, Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia, 2024).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Ciências e Tecnologias em Engenharia.

1. Reciclagem

2. Embalagens Cartonadas

3. PEBD

4. Nanofibras de Celulose

5. Óxido de Alumínio

I. FCTE/UnB

II. Mestre (FCTE.DM 110A/2024)

Referência

Gomes, Renata de Oliveira (2024). Reaproveitamento e Caracterização de Embalagens Cartonadas para a Obtenção de Nanofibras de Celulose e Óxido de Alumínio. Dissertação de mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia, Publicação 110A/2024, Programa de Pós-Graduação, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 86p.

Cessão de Direitos

Autora: Renata de Oliveira Gomes

Título: Reaproveitamento e Caracterização de Embalagens Cartonadas para a Obtenção de Nanofibras de Celulose e Óxido de Alumínio.

Grau: Mestre

Ano: 2024

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender essas cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

engenheirarenatagomes@gmail.com

Brasília, DF – Brasil

AGRADECIMENTOS

Obrigado, meu Deus, por me permitir viver e por me dar a chance de crescer e evoluir a cada dia. Que eu possa sempre te honrar em tudo o que faço e que a minha vida seja um reflexo do seu amor e da sua bondade.

Aos meus pais, agradeço por sempre terem me ensinado valores importantes, como honestidade, respeito e perseverança. Aos meus irmãos, agradeço pela amizade e companheirismo ao longo dos anos.

Ao meu marido, agradeço por ser o meu parceiro de vida e por me apoiar em todas as minhas escolhas e por esta sempre do meu lado nas madrugadas ardo. Você é a minha rocha e o meu porto seguro. Juntos, somos mais forte e tenho certeza de que ainda vamos realizar muitas coisas incríveis juntos. Vocês são minha família e o meu maior tesouro.

À minha querida orientadora, professora Maria Del Pilar, expresse minha profunda gratidão por estar presente em todas as etapas desse trabalho, desde a concepção das ideias até a finalização do mesmo.

À Dra. Rosineide M. Leão pelo apoio e incentivo no desenvolvimento do trabalho.

À todos os colegas de laboratório, pelos momentos de troca de conhecimento, colaboração e amizade. Agradeço ainda aos departamentos de Biologia, Geologia, Mecânica e Nanotec, pela estrutura e recursos disponibilizados.

Agradeço à Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF) por ter me concedido uma bolsa de pesquisa e Programas com conceitos CAPES, o que possibilitou a realização deste trabalho.

Espero que este trabalho possa contribuir de alguma forma para a área em que está inserido e que possa servir de inspiração para outras pessoas que se dedicam ao estudo e à pesquisa.

Que possamos continuar trabalhando juntos em prol do conhecimento e do desenvolvimento da ciência. Mais uma vez, muito obrigado a todos que fizeram parte dessa jornada.

Que Deus nos abençoe e nos guie sempre!

Gratidão!

Dedico este trabalho à minha família, especialmente a Deus.

“Consagre ao Senhor tudo o que você faz, e os seus planos serão bem-sucedidos”.

Provérbios 16:3

RESUMO

Este estudo destaca a importância do reaproveitamento de embalagens cartonadas como solução sustentável para a gestão de resíduos sólidos urbanos. Focando nessas embalagens, compostas por camadas de papel-cartão (PC), polietileno de baixa densidade (PEBD) e alumínio, o objetivo principal é avaliar a viabilidade de separar seus elementos constituintes. A pesquisa emprega tratamentos químicos para obtenção de nanofibras celulósicas a partir do papel-cartão e síntese de óxido de alumínio a partir do alumínio. Paralelamente, investiga a eficiência do polietileno de baixa densidade, utilizando sua propriedade de volatilidade térmica. Os componentes separados foram submetidos a técnicas de caracterização, incluindo difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise térmica e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os resultados indicaram um aumento significativo no índice de cristalinidade das fibras de celulose tratadas, atingindo 62,65%, com nanofibras apresentando diâmetro entre 6 e 41 nm e resistência à degradação térmica na faixa de 400 °C a 500 °C. As nanopartículas de óxido de alumínio sintetizadas apresentaram diâmetro médio de 2 nm, exibindo duas fases cristalinas (α e γ), confirmando a viabilidade da produção de óxido de alumínio. Já o polietileno de baixa densidade demonstrou uma degradação a 109,50 °C e estabilidade térmica a 76,80 °C. Este estudo contribui para o avanço das práticas de reciclagem de embalagens cartonadas, promovendo a recuperação de materiais de alto valor agregado e fortalecendo a sustentabilidade ambiental.

Palavras-Chave: Embalagens Cartonadas, Nanofibras de Celulose, Óxido de Alumínio, PEBD, Reciclagem.

ABSTRACT

This study highlights the importance of reusing carton packaging as a sustainable solution for urban solid waste management. Focusing on these packages, composed of layers of paperboard (PC), low-density polyethylene (LDPE), and aluminum, the main objective is to evaluate the feasibility of separating their constituent elements. The research employs chemical treatments to obtain cellulose nanofibers from the paperboard and to synthesize aluminum oxide from the aluminum. Simultaneously, it investigates the efficiency of low-density polyethylene by leveraging its thermal volatility property. The separated components were subjected to characterization techniques, including X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), thermal analysis, and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The results indicated a significant increase in the crystallinity index of the treated cellulose fibers, reaching 62.65%, with nanofibers presenting diameters ranging from 6 to 41 nm and thermal degradation resistance in the range of 400 °C to 500 °C. The synthesized aluminum oxide nanoparticles had an average diameter of 2 nm, exhibiting two crystalline phases (α and γ), confirming the feasibility of aluminum oxide production. Meanwhile, low-density polyethylene demonstrated degradation at 109.50 °C and thermal stability at 76.80 °C. This study contributes to advancing recycling practices for carton packaging, promoting the recovery of high-value-added materials and enhancing environmental sustainability.

Keywords: Carton Packaging, Cellulose Nanofibers, Aluminum Oxide, PEBD, Recycling.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.2	Objetivos.....	3
1.2.1	Objetivo Geral	3
1.2.2	Objetivos Específicos.....	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	A Evolução das Embalagens Cartonadas para Alimentos.....	4
2.2	As Embalagens Cartonadas para Alimentos e seus Componentes Individuais.....	6
2.3	Reciclagem de Embalagens Cartonadas para Alimentos e seu Potencial na Obtenção de Novos Materiais	9
2.4	Nanofibras de Celulose, Óxido de Alumínio e Polietileno a partir da Reciclagem de Embalagens Cartonadas.....	12
3	METODOLOGIA.....	15
3.1	Separação do Papel-Cartão e do Laminado de Alumínio com PEBD	16
3.2	Caracterização Química das Fibras do Papel-Cartão.....	17
3.2.1	Determinação do Teor de Umidade	17
3.2.2	Determinação do Teor de Cinzas.....	18
3.2.3	Determinação do Teor de Extrativos.....	18
3.2.4	Determinação do Teor de Lignina	19
3.2.5	Determinação do Teor de Holocelulose	20
3.2.6	Determinação do Teor de Alfacelulose e Hemicelulose.....	21
3.3	Preparação das Nanofibras de Celulose	22
3.4	Separação do Alumínio do PEBD.....	23
3.5	Preparação do Óxido de Alumínio	25
3.6	Caracterização Morfológicas e Estrutural das Amostras	26
3.6.1	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier.....	26
3.6.2	Difratogramas de Raios-X.....	27
3.6.3	Microscópio Eletrônico de Varredura	29

3.6.4	Microscópio Eletrônico de Transmissão.....	29
3.6.5	Análises Térmica.....	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1	Análise dos Resultados Lignocelulósica do Papel-Cartão	32
4.2	Análise dos Resultados das Fibras Celulósicas e Nanofibras de Celulose	35
4.3	Análise dos Resultados do Alumínio e Óxido de Alumínio	45
4.4	Análise dos Resultados do Polietileno de Baixa Densidade.....	55
5	CONCLUSÃO	60
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	62
	LISTA DE REFERÊNCIAS	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Ilustração das seis camadas presentes nas embalagens cartonadas alimentícias: Primeira camada - PEBD, segunda camada - papel cartão, terceira camada - PEBD, quarta camada - alumínio, quinta camada - PEBD e sexta camada – PEBD.....	07
Figura 3.1 Fluxograma geral do processo de extração e caracterização da NFC, PEBD e Al ₂ O ₃	15
Figura 3.2 Resumo do processo de separação do papel-cartão.....	16
Figura 3.3 Resumo dos processos químicos para obtenção das NFC.....	22
Figura 3.4 Resumo do processo de separação do Al - alumínio e PEBD - polietileno de baixa densidade.....	24
Figura 3.5 Processos químicos para obtenção do Al ₂ O ₃	25
Figura 3.6 Análise no FTIR: (a) Acessório DRIFT; (b) Acessório ATR.....	27
Figura 3.7 Análise no DRX: (a) Equipamento DRX; (b) Amostra.....	28
Figura 3.8 Análise no MEV: (a) Equipamento MEV; (b) Amostras.....	29
Figura 3.9 Análise no MET: (a) Equipamento MET; (b) Amostras.....	30
Figura 3.10 Análises térmicas: (a) Equipamento TG/DTG/DSC; (b) Amostra.....	31
Figura 4.1 Aspectos das fibras após a realização de tratamentos químicos consecutivos.....	33
Figura 4.2 Micrografias das fibras celulósicas em MEV: (a) EXTR – Extrativo; (b) HOLO – Holocelulose; (c) ALFA - Alfacelulose.....	34
Figura 4.3 Amostras PC - Papel-Cartão, PPT - Polpa Pré-Tratada, PB - Polpa Branqueada e NFC - Nanofibras de Celulose: (a) Difractogramas de Raios - X; (b) Espectros de FTIR.....	35
Figura 4.4 Micrografias das fibras celulósicas em MEV: (a) PC - Papel-Cartão; (b) PPT - Polpa Pré-Tratada; (c) PB - Polpa Branqueada.....	39
Figura 4.5 Micrografias das nanofibras em MEV: (a) NFC - Nanofibras de Celulose; com aumento de 450X para (a1) e 5000X para (a2)	40
Figura 4.6 Microscopia eletrônica de transmissão dos nanofibras de celulose a partir do PC - papel-cartão (a) NFC – Nanofibras de celulose; com aumento de 15000X para (a1 e a2)	41

Figura 4.7 Análise Térmica: (a) TG e DTG da amostra PC e tratadas; (b) DSC da amostra PC e tratadas.....	42
Figura 4.8 DRX apresenta as fases do Al - alumínio e Al ₂ O ₃ - óxido de alumínio.....	46
Figura 4.9 Espectros de FTIR: (a) Remoção do Al - alumínio e laminado de Al; (b) Al ₂ O ₃ – óxido de alumínio.....	49
Figura 4.10 Imagens do MEV: (a) Al – alumínio; (b) Al ₂ O ₃ – óxido de alumínio; com aumento de 5000X para (a) e (b).....	51
Figura 4.11 Imagens do MET: (a) Al, (b) Al ₂ O ₃ ; com aumento de 15000X para (a1 e a2)	52
Figura 4.12 Análise térmica DSC do Al - alumínio e Al ₂ O ₃ – óxido de alumínio.....	54
Figura 4.13 Espectro de FTIR das amostras: PEBD-a e PEBD-b.....	55
Figura 4.14 Análise térmica: (a) TG e DTG do PEBD; (b) DSC do PEBD.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Resumo Difratoogramas de Raios – X de todas as amostras PC - Papel-Cartão, PPT - Polpa Pré-Tratada, PB - Polpa Branqueada e NFC - Nanofibras de Celulose.....	36
Tabela 4.2 Resultados das análises FTIR: PC - Papel-Cartão, PPT - Polpa Pré-Tratada, PB - Polpa Branqueada e NFC - Nanofibras de Celulose.....	38
Tabela 4.3 Perda de massa em diferentes temperaturas da amostra PC e tratadas....	43
Tabela 4.4 Propriedades térmicas das PC - papel cartão e tratadas.....	44
Tabela 4.5 Propriedades térmicas DSC da amostra e tratadas.....	44
Tabela 4.6 Resumo dos picos de difração de raios-X do Al - alumínio.....	46
Tabela 4.7 Resumo dos picos de difração de raios-X do Al ₂ O ₃ - óxido de alumínio.....	47
Tabela 4.8 Espectros de FTIR: (a) Amostra Al - alumínio e Laminado de Al.....	50
Tabela 4.9 Espectros de FTIR: (b) Al ₂ O ₃ – óxido de alumínio.....	51
Tabela 4.10 Propriedades térmicas DSC do Al e Al ₂ O ₃	54
Tabela 4.11 Resultados das análises FTIR do PEBD – Polietileno de Baixa Densidade.....	56
Tabela 4.12 Resumos das perdas de massa em diferentes temperaturas e suas propriedades térmicas do PEBD – Polietileno de Baixa Densidade.....	58
Tabela 4.13 Propriedades térmicas DSC do PEBD – Polietileno de Baixa Densidade.	58

LISTA DE NOMENCLATURAS E ABREVIações

Å	Comprimento de Onda
ABRE	Associação Brasileira de Embalagem
Al	Alumínio
Al₂O₃	Óxido de Alumínio
ALFA	Alfacelulose
ATR	Acessório de Refletância Total Atenuada
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CEMPRE	Compromisso Empresarial para Reciclagem
CLS	Concentração de Lignina Solúvel
Cm	Centímetro
DRIFT	Refletância Difusa de Infravermelho com Transformada de Fourier
DRX	Difração de Raios-X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EXTR	Extrativos
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
HCl	Ácido Clorídrico
HOLO	Holocelulose
IB	Instituto de Biologia
ICDD	Centro Internacional de Dados de Difração
J	Joule

kV	Medida em Quilovolts
LMM	Laboratório de Microscopia e Microanálise
MA	Massa da Amostra
mA	Medida em Miliamperes
MAH	Massa da Amostra de Holocelulose
MAU	Massa da Amostra Úmida
Mesh	Malhas por Polegada Linear
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Massa do Funil
MFA	Massa de Alfacelulose
MFH	Massa do Funil Somada à Massa Holocelulose
MFL	Massa do Funil Somada à Massa de Lignina
MR	Massa do Recipiente
MRAC	Massa do Conjunto Recipiente/Amostra Calcinação
MRAS	Massa do Conjunto Recipiente Junto com Amostra Seca
MRAU	Massa do Conjunto Recipiente/Amostra Úmida
MRE	Massa do Conjunto Recipiente/Extrativos Seco
MRRS	Massa do Conjunto Recipiente/Massa da Amostra Inicial
Na₂CO₃	Carbonato de Sódio
NaClO₂	Clorito de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NCC	Nanocristais de Celulose
NFC	Nanofibras de Celulose
PB	Polpa Branqueada
PC	Papel-Cartão
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade

PP	Polipropileno
PPT	Polpa Pré-Tratada
RPM	Rotação por Minuto
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SDP	Dissolução-Precipitação Seletiva
TA%	Teor de Alfacelulose
TC%	Teor de Cinzas
TE%	Teor de Extrativos
TG	Termogravimetria
TH%	Teor de Holocelulose
THE%	Teor de Hemicelulose
TLI%	Teor de Lignina Insolúvel
TU%	Teor de Umidade
UV-Vis	Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível
	Varição de Entalpia

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação global com a geração de resíduos sólidos urbanos tem levado ao aumento do uso de aterros sanitários e incineradores (Ferronato; Torretta, 2019). Globalmente, 33% dos 2,01 bilhões de toneladas anuais de resíduos urbanos, ou seja, aproximadamente 663,3 milhões de toneladas, não são coletados adequadamente. Até 2050, espera-se que o total de resíduos urbanos gerados aumente para 3,40 bilhões de toneladas por ano. Se a porcentagem de resíduos mal geridos permanecer a mesma, isso representará cerca de 1,122 bilhões de toneladas de resíduos não coletados adequadamente, destacando a urgência de melhorias nos sistemas de coleta e gerenciamento (Kaza *et al.*, 2018).

Os impactos ambientais são cada vez mais evidentes, especialmente quando o descarte inadequado ocorre em lixões, resultando em contaminação do solo por chorume e assoreamento de corpos hídricos (Junior *et al.*, 2023). O consumo excessivo de resíduos sólidos é uma realidade presente em diversos setores no Brasil, apesar da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), estabelecida pela Lei federal nº 12.305/2010, ter previsto o fim dos lixões até 2015, essa meta ainda não foi alcançada (Brasil, 2010).

De acordo com o CEMPRE (Compromisso Empresarial para Reciclagem), foi registrado um percentual de reciclagem de 35,9% no Brasil em 2021. As embalagens do tipo longa vida, também conhecidas como cartonada ou multicamadas são feitas de papel-cartão (CEMPRE, 2021). Segundo a Tetra Pak (2019b), o papel-cartão é apontado como o principal material de suas embalagens, sendo um material renovável feito de madeira. Além disso, as embalagens são completamente recicláveis e contém até 80% de materiais provenientes de fontes renováveis.

As embalagens cartonadas são amplamente utilizadas na indústria alimentícia e de bebidas, sendo formadas por seis camadas distintas que atuam como barreiras de proteção (Tetra Pak International, 2020). Estas camadas são compostas de Polietileno de Baixa Densidade - PEBD, cuja a porcentagem é de 20%, que funcionam como barreira contra entrada da umidade, entrada de ar e gorduras; de alumínio - Al, com porcentagem de 5%, cuja a finalidade é proteger contra entrada do oxigênio, luz e ar; e do papel cartão, com 75%, que fornece rigidez e proteção contra impactos. Essas camadas garantem a integridade dos conteúdos durante o transporte e armazenamento dos produtos embalados (Geueke; Groh; Muncke, 2018).

As técnicas atuais de reciclagem se dividem em três categorias principais, são elas: reciclagem energética, química e mecânica. Na reciclagem energética, busca-se recuperar energia dos resíduos por meio da incineração controlada. A reciclagem química envolve processos químicos, como pirólise e hidrólise, para transformar os resíduos em produtos de valor agregado. Enquanto isso, na reciclagem mecânica, ocorre a separação dos materiais recicláveis com base em características físicas para a produção de novos produtos (Torres; Lange, 2022). Para reciclagem de embalagens cartonadas é comum no setor industrial a utilização do processo de hidropolpagem que se baseia no processo mecânico, a fim de separar as camadas de papel-cartão e maximizar a recuperação de materiais recicláveis, para a produção de novas embalagens e outros produtos. A partir deste processo é possível remover o papel-cartão e a folha de alumínio com PEBD (Georgiopoulou *et al.*, 2021).

O papel-cartão é fabricado a partir de polpa celulósica que é constituída por uma variedade de madeiras: incluindo madeira macia, madeira dura e resíduos resultantes do processamento mecânico (Dillen; Dillén; Hamza, 2016). De acordo com a Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ, 2020), a produção de celulose no Brasil tem como principais fontes de madeira as florestas plantadas de pinheiro e eucalipto, as quais representam mais de 98% do volume total produzido.

A estrutura celulósica é complexa e compreende desde as unidades glicopiranosídicas, até a formação de agregados cristalinos, proporcionando resistência à tensão e insolubilidade em solventes diversos (Santos *et al.*, 2012). Adicionalmente, a celulose pode ser obtida a partir de outras fontes não-madeiras, como bambu, babaçu, sisal e resíduos agrícolas, incluindo bagaço de cana-de-açúcar (IBÁ, 2020).

As nanofibrilas de celulose - NFC e nanocristais de celulose - NCC podem ser obtidos por meio de uma sequência de processos químicos, são eles: polpa pré-tratada, branqueamento e hidrólise ácida. Esses processos podem abrir caminho para diversas aplicações na engenharia, incluindo materiais compósitos de alta resistência, aplicações de eletrônica flexível, tecidos e produtos sustentáveis (Duarte Urueña *et al.*, 2021; Leão *et al.*, 2017). No entanto, a aplicação dessas técnicas na reciclagem de embalagens cartonadas ainda é pouco difundida no Brasil. Diante do cenário de reciclagem de resíduos sólidos, isso pode se apresentar como uma alternativa interessante para outros estudos.

Diversos estudos têm investigado métodos de extração do Al-PEBD utilizando solventes. Esses métodos visam à separação do Al-PEBD provenientes de embalagem cartonada pós-consumo. O PEBD é dissolvido em solvente orgânico e posteriormente

separado do Al não dissolvido, denominado como Dissolução Precipitação Seletiva (SDP) (Georgiopoulou *et al.*, 2021; Hao *et al.*, 2021). Segundo Falla (2018), outro método para separação do Al-PEBD pode ser realizado visto que os componentes possuem volatilidades distintas em relação à temperatura.

A síntese de nanopartículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) a partir de resíduos de alumínio utilizando o processo verde de folha de alumínio residual (Nduni; Osano; Chaka, 2021). O óxido de alumínio possui diversas utilidades, sendo empregado na fabricação de cimento, cerâmicas, baterias de íons, entre outros. Sua versatilidade e propriedades úteis o tornam um composto químico de grande relevância em várias indústrias (Brial *et al.*, 2021; Nduni; Osano; Chaka, 2021; Zawadiak, 2017).

Este estudo tem como objetivo investigar a viabilidade do reaproveitamento de embalagens cartonadas por meio de métodos de separação mecânica e química. Técnicas de recuperação de materiais serão aplicadas para a obtenção de nanofibras de celulose e óxido de alumínio, com o intuito de reduzir o desperdício, promover a sustentabilidade ambiental e gerar produtos de alto valor agregado.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Investigar a viabilidade do reaproveitamento de embalagens cartonadas, com o objetivo de separar eficientemente seus componentes (papel-cartão, polietileno de baixa densidade e alumínio), focando na produção de nanofibras de celulose e óxido de alumínio de alto valor agregado, por meio de técnicas de reciclagem mecânica e química.

1.2.2 Objetivos Específicos

Para obtenção do objetivo geral, foram desenvolvidos análise experimental com os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar os métodos de separação dos componentes das embalagens cartonadas (papel-cartão, polietileno de baixa densidade e alumínio);
- Avaliar os métodos de preparação das nanofibras de celulose, óxido de alumínio e polietileno de baixa densidade;
- Avaliar as propriedades químicas, morfológicas e térmicas dos componentes separados e dos materiais obtidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A Evolução das Embalagens Cartonadas para Alimentos

Desde os tempos primitivos, os primeiros seres humanos demonstraram sua habilidade inventiva ao utilizar recursos naturais para a criação de embalagens. Inicialmente, eles aproveitavam bexigas e estômagos de animais, folhas, plantas, pedaços de bambu, ocos de árvores e chifres para acondicionar seus pertences e alimentos (Ferreira; Silva; Madeira, 2019).

Ao longo dos séculos a evolução das embalagens alimentícias esteve em sintonia com o progresso da sociedade e das tecnologias. Com o avanço de suas técnicas, nossos antepassados evoluíram para a fabricação de recipientes mais elaborados como sacos de tecidos, caixas de madeira, cerâmicas, vidros, papel, papelão e materiais laminados estanhados feitos de ferro e aço. Aprimorando a proteção e a preservação dos alimentos (Ferreira; Silva; Madeira, 2019).

No entanto, foi a Revolução Industrial que desempenhou um papel crucial nessa trajetória viabilizando a produção em massa e introduzindo materiais mais duráveis e vários tipos de embalagens, entre elas a lata. Com a chegada do século XX novos materiais surgiram promovendo avanços significativos nas embalagens alimentícias. O plástico emergiu como uma revolução nessa indústria, proporcionando múltiplas opções de design e funcionalidade, além de oferecer leveza e resistência (Anne Emblem, 2012, p. 3).

No Brasil, as primeiras embalagens surgiram em 1637, quando artesãos desembarcaram em Pernambuco e produziram vidros e frascos. O setor moderno de embalagens se desenvolveu em 1808, após a chegada da corte portuguesa ao Rio de Janeiro. Na época, os tipos de embalagem eram sacos de papel, garrafas de vidro e latas (ABRE - Associação Brasileira de Embalagem, 2020).

O setor de embalagens alimentícias apresenta uma configuração diversificada. Devido à coexistência de várias partes envolvidas, o mercado se caracteriza por uma competição acirrada. Entre os protagonistas de destaque neste cenário temos a Amcor Plc., Smurfit Kappa Group plc., Mondi Limited., Sonoco Products, Berry Global Group, Ball Corporation, Tetra Pak, Schur Flexibles Group, Anchor Packaging Inc., Crown Holdings Inc., International Papers, WestRock, Sealed Air Corp., entre outras (Mordor Intelligence, 2022).

As principais funções das embalagens alimentícias é proteger o alimento por meio de barreiras contra fatores ambientais, preservar sua qualidade, segurança e prolongar a vida

útil do produto. Essas embalagens têm evoluído para cumprir outras funções, como despertar o desejo de comprar, transmitir informações, comunicar, interagir com o produto, e interagir com o consumidor. As embalagens ativas interagem com o produto e com o consumidor. Essa evolução permitiu que as embalagens não apenas conservassem e exibissem os produtos, mas também conquistassem os consumidores através de seu apelo visual e capacidade de comunicação (Landim *et al.*, 2016).

O aumento populacional nas áreas urbanas da Índia e da China está impulsionando o consumo de embalagens de alimentos nesses territórios. Em conjunto, esses dois países representaram mais de 70% da parcela total de contribuição do consumo deste tipo de embalagens para a região da Ásia-Pacífico no ano de 2018 (Mordor Intelligence, 2022).

Em vários países, como Japão e Alemanha, a reciclagem de embalagens cartonadas é prática consolidada, sendo apoiada por políticas públicas e ampla conscientização da população. Esses países se destacam pela eficiência na separação e reciclagem dos componentes, demonstrando o potencial de sucesso de iniciativas estruturadas (Mordor Intelligence, 2022). No Brasil, embora ainda em desenvolvimento, cooperativas de reciclagem e programas municipais vêm promovendo a coleta e a reutilização desses materiais, indicando um caminho viável para o avanço do setor de reciclagem de embalagens cartonadas no país (IBÁ,2019).

Hoje em dia, a produção de embalagens alimentícias no Brasil é uma indústria bastante consolidada e diversificada, que atende a uma ampla gama de produtos e segmentos de mercado. De acordo com a Associação Brasileira de Embalagem – ABRE (2022), os segmentos de embalagens plásticas e metálicas tiveram uma participação na produção de embalagens de 54,4%, sendo dividido entre 33,6% das embalagens plásticas e 20,8% sendo embalagens metálicas. Os segmentos de Papelão Ondulado, Cartolina e Papel cartão, e Vidro apresentaram um crescimento conjunto, representando 33,5% das embalagens.

O Brasil ocupa uma posição de destaque entre os dez maiores produtores de papel globalmente, com aproximadamente 2,1 milhões de toneladas de papel exportadas. O segmento de celulose, com cerca de 80% da produção nacional de papel, é direcionado ao mercado interno conforme relatado pela Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ,2019).

2.2 As Embalagens Cartonadas para Alimentos e seus Componentes Individuais

Recentemente, a indústria de celulose no Brasil tem apresentado um notável crescimento em sua capacidade produtiva. A pandemia do Covid-19, em 2020, desempenhou um papel significativo ao impulsionar a demanda por produtos derivados da celulose como papéis tissue e embalagens cartonadas para alimentos. Notou-se que o padrão de consumo sofreu alterações, mas a utilização da celulose foi intensificada com estimativas de um aumento de aproximadamente 20% na produção até 2025 no Brasil (Valmet, 2021). Conforme informação da Indústria Brasileira de Árvores (2020), a obtenção de celulose no Brasil é predominantemente de florestas cultivadas de pinus e eucalipto, amplamente utilizadas na produção de celulose de fibra curta, especialmente para papéis de impressão, escrita e limpeza. Muitas vezes essas árvores são clones específicos para extrair a pasta celulósica bruta que são empregadas na fabricação de embalagens cartonadas (Embrapa, 2019).

No geral, existem três tipos de classificação das embalagens, pois cada nível é apropriado para diferentes tipos de produtos: as embalagens primárias proporcionam contato direto com o produto, as embalagens secundárias têm a função de agrupamento, manipulação e proteção da embalagem primária, e as embalagens terciárias permitem proteção durante o transporte (Cartier, 2019). As embalagens cartonadas podem acondicionar alimentos líquidos e semilíquidos. Essas embalagens são compostas por multicamadas, cada uma feita de diferentes materiais, que atuam como barreiras de proteção (Tetra Pak International, 2020).

As embalagens do tipo longa vida, também conhecidas como cartonadas, são compostas por seis camadas de proteção. A camada externa é formada por Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), um plástico amplamente utilizado devido à sua flexibilidade, leveza e resistência. Essa camada também funciona como uma barreira contra a entrada de ar e umidade, tornando-se ideal para a proteção de alimentos e outros produtos sensíveis. A camada seguinte é composta de papel-cartão, responsável por conferir rigidez à embalagem. Abaixo dela, há uma nova camada de PEBD, que facilita a aderência com a camada de alumínio. O alumínio, por sua vez, age como uma barreira eficaz contra a entrada de oxigênio, luz e ar, preservando a qualidade do produto. As duas camadas mais internas também são feitas de PEBD, oferecendo proteção adicional contra a umidade, ar e gorduras. Em termos percentuais, a composição típica dessa embalagem é de 75% de

papel-cartão, 20% de PEBD e 5% de alumínio (Geueke; Groh; Muncke, 2018; Tetra Pak International, 2020). Na Figura 2.1 Apresenta uma ilustração das seis camadas encontradas em embalagens cartonadas usadas para alimentos.

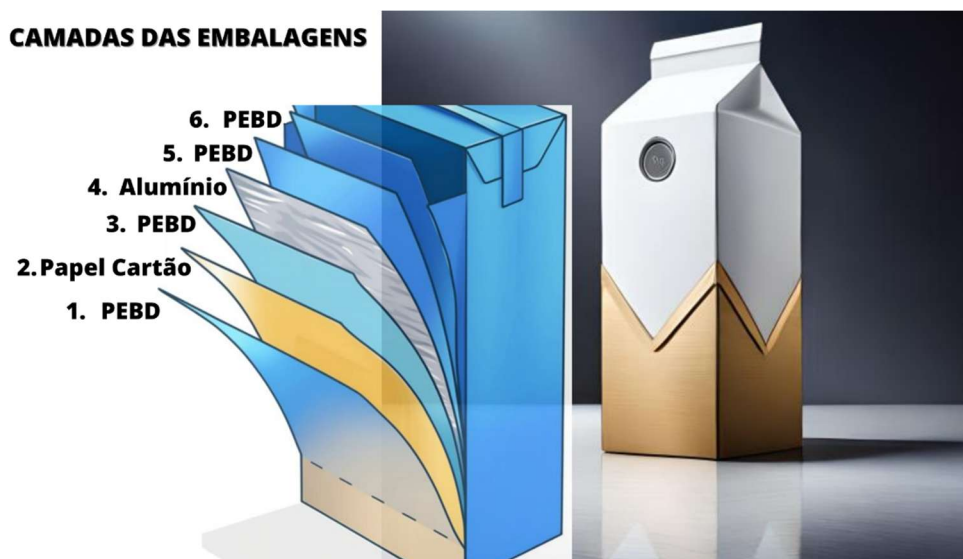


Figura 2.1 Ilustração das seis camadas presentes nas embalagens cartonadas alimentícias: Primeira camada - PEBD, segunda camada - papel cartão, terceira camada - PEBD, quarta camada - alumínio, quinta camada - PEBD e sexta camada – PEBD.

Quanto a fabricação do papel envolve a combinação de fibras celulósicas obtidas de plantas por meios químicos ou mecânicos. A adição de materiais não fibrosos, como enchimentos, é comum para aprimorar a resistência e a textura do produto final (Amode; Jeetah, 2021). Existem várias classificações de papel cartão, incluindo duplex (duas camadas), triplex (três camadas), cartão sólido resistente, cartolina branca e colorida para impressão criativa, papelão mais espesso para embalagens robustas e de polpa moldada para produtos tridimensionais, por exemplo a bandeja de ovos (Graphprint, 2018). A obtenção de papel requer matérias-primas ricas em celulose, presentes na biomassa lignocelulósica (Amode; Jeetah, 2021).

A biomassa lignocelulósica inclui três elementos principais: celulose, lignina e hemicelulose. O equilíbrio ideal entre celulose e lignina determina a qualidade e utilidade do papel, com uma proporção maior de celulose resultando em maior resistência (Amode; Jeetah, 2021).

A celulose é um polissacarídeo composto por unidades de glicose interligadas por ligações β -D (1 \rightarrow 4) glicosídicas, insolúvel em água (Liu *et al.*, 2020). A sua estrutura engloba regiões tanto cristalinas quanto amorfas. A abundância de grupos hidroxila nas moléculas celulósicas promove uma intensa ligação de hidrogênio, tanto intra como intermolecular, contribuindo significativamente para a robustez da matriz celulósica. Essa

característica confere à celulose uma notável resistência, capacitando-a para outros domínios que abrangem fibras, papel, nanofibras, madeira, filmes e na composição de materiais compósitos (Kataoka *et al.*, 2022).

A estrutura cristalina, possui diferentes formas polimórficas, incluindo celulose I, II, III e IV. A celulose I é a forma nativa, com dois alomorfos ($I\alpha$ e $I\beta$), sendo a $I\alpha$ mais comum em fibras vegetais e a $I\beta$ presente em celulose bacteriana. A celulose II é obtida a partir da celulose I por tratamentos químicos ou mercerização, sendo usada na produção de fibras têxteis. A celulose III é obtida com amônia líquida e possui características intermediárias entre I e II, podendo ser modificada quimicamente para aplicações industriais. A celulose IV é menos estudada e é resultante do tratamento térmico da celulose III (Liu *et al.*, 2022).

A lignina possui estrutura que apresenta uma molécula altamente complexa, sendo composta por unidades de fenilpropano organizadas em uma estrutura tridimensional. A síntese desse componente ocorre através de reações enzimáticas que implicam a formação de radicais livres nos álcoois coniferílico, cumarílico e sinapílico. A lignina proporciona resistência e impermeabilidade (Morais; Rosa; Marconcini, 2010).

Sendo que a hemicelulose é uma matriz amorfa que envolve as fibras de celulose, outro componente importante das paredes celulares. A composição da hemicelulose inclui uma variedade de açúcares, como hexoses (glicose, manose, galactose), pentoses (xilose, arabinose), ácido hexuronídeo (englobando ácido glicurônico, metilglucuronato e galacturonato) e outros açúcares menos comuns. Assim como a lignina, a hemicelulose é um polímero sem estrutura cristalina, sendo termoplástica, aonde ocorre a temperatura de transição vítrea. (Roldi-Oliveira *et al.*, 2022).

Para as camadas das embalagens alimentícias citadas anteriormente, temos camadas compostas de materiais plásticos que são originados a partir da nafta, um subproduto do refino do petróleo, que é utilizado como a principal matéria-prima (Dai *et al.*, 2021). As resinas, por sua vez, são macromoléculas formadas por meio da polimerização de olefinas e englobam uma variedade de produtos termoplásticos. As principais resinas termoplásticas produzidas por essas empresas no contexto comercial incluem: Polietileno de Alta Densidade - PEAD, Polietileno de Baixa Densidade - PEBD, Polietileno de Baixa Densidade Linear - PEBDL, Polipropileno - PP, Poliestireno - PS, Poliestireno Expandido - EPS, Policloreto de Vinila - PVC e Polietileno Tereftalato – PET (BRASKEM, 2019). Os plásticos poliolefinicos, tais como PEAD, PEBD e PP, são os tipos mais prevalentes de plásticos empregados em embalagens e mobiliário residencial (Dai *et al.*, 2022).

Dentre os polietilenos PEBD, temos o TX7001 que tem alto peso molecular e é desenvolvido para atender a aplicações que exigem elevada resistência mecânica e capacidade de evitar rupturas sob tensões ambientais, conhecidas como Stress Cracking - ESCR. Essas propriedades são combinadas com uma boa capacidade de processamento, uma característica típica de polietilenos ramificados que resultam de processos de alta pressão. O TX7001 demonstra um desempenho excelente em extrusoras convencionais para PEBD, contribuindo para um consumo de energia reduzido durante o processamento e possibilitando a fabricação de embalagens com dimensões uniformes e acabamento superficial de alta qualidade. Seguindo a norma ASTM D-4976-04a, ele é classificado como PE 115 (Braskem, 2018).

Para as camadas compostas de alumínio utilizado em contato com alimentos não é empregado em sua forma pura, mas sim como ligas que incluem elementos como Manganês (Mn), Magnésio (Mg), Silício (Si), Cobre (Cu), Cromo (Cr), entre outros, para aprimorar suas propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Essas ligas geralmente possuem um teor de alumínio ou pureza comercial variando de cerca de 98,0% a 99,8% (Jorge, 2013).

A base utilizada nas embalagens de alumínio para aplicações em produtos de chapa e folhas finas que são produzidas na indústria alimentícia é constituída de alumínio, sendo a liga específica AA 8011. Os detalhes referentes à composição química nominal dessa liga estão claramente definidos na norma ABNT NBR 6834:2006 - Alumínio e suas ligas - Classificação da composição química, na qual os principais elementos de liga abrangem o Al, Ferro (Fe) e o Si (ABNT, 2006).

As embalagens cartonadas por camadas consistem em materiais de características diferentes, o que muitas vezes resulta na exclusão delas dos procedimentos de reciclagem devido aos custos elevados associados a essa operação. Entretanto, essa combinação de materiais complexa dificulta o processo de reciclagem (ABRE, 2019).

2.3 Reciclagem de Embalagens Cartonadas para Alimentos e seu Potencial na Obtenção de Novos Materiais

De acordo com o relatório What a Waste 2.0 do Banco Mundial, a produção global de Resíduos Sólidos Urbanos - RSU atinge cerca de 2,01 bilhões de toneladas por ano devido ao crescimento econômico e ao aumento populacional. As projeções indicam que esse volume poderá aumentar significativamente, chegando a 3,40 bilhões de toneladas até 2050, um crescimento alarmante de aproximadamente 70%. Diante dessa crescente

preocupação, muitos países estão direcionando esforços para empregar tecnologia e inovação sustentável para o tratamento e gestão de resíduos (Kaza; Shrikanth; Chaudhary, 2021).

Atualmente, as embalagens cartonadas para alimentos líquidos e semilíquidos são amplamente aceitas como materiais recicláveis e estão sendo efetivamente reutilizadas. Ao longo das últimas décadas, houve um aumento constante no processo de reciclagem dessas embalagens cartonadas na região europeia. No ano de 2019, cerca de 450.000 toneladas dessas embalagens foram processadas para reciclagem, representando uma taxa de reciclagem de aproximadamente 51%. Algumas nações, como Bélgica e Alemanha, inclusive apresentam oficialmente taxas de reciclagem superiores a 70%, demonstrando evolução da reciclagem (Carton; Beyond, 2021).

Em um esforço notável para promover a reciclagem e minimizar seu impacto ambiental, a empresa Tetra Pak informou que, somente em 2019, direcionou 50 bilhões de embalagens cartonadas para processos de reciclagem em todo o mundo. Além disso, ao longo da última década a empresa implementou uma série de procedimentos em suas operações que resultaram na redução da emissão de carbono de aproximadamente 10 milhões de toneladas (Tetra Pak, 2019b).

No Brasil, a quantidade de embalagens cartonadas descartadas é significativa, representando uma porção relevante dos resíduos sólidos urbanos. Pesquisas recentes mostram que o consumo desses produtos está em constante crescimento, evidenciando a necessidade de abordagens que incentivem a reciclagem dessas embalagens (CEMPRE, 2021). De acordo com comunicado da (SIG, 2022), a empresa está investindo em tecnologias avançadas para a recuperação de embalagens cartonadas, reforçam a relevância e a urgência deste estudo. A SIG (código de licença de marca registrada FSC™: FSC™ C020428), por exemplo, investiu R\$ 10 milhões em uma tecnologia inovadora que permite a recuperação e comercialização de polímeros e alumínio de embalagens cartonadas assépticas usadas em escala industrial no Brasil. Com isso, espera-se um aumento de mais de 50% no valor dos materiais reciclados dessas embalagens. Este estudo busca explorar formas eficientes de reciclagem e reaproveitamento, adaptadas ao contexto nacional e alinhadas com as melhores práticas globais.

Em 2021, o Brasil reciclou 35,9% das embalagens cartonadas para alimentos. A reciclagem deve aumentar com a expansão da coleta seletiva, cooperação municipal e avanços tecnológicos (CEMPRE, 2021). Essas coletas seletivas são realizadas nos setores urbanos e rurais e em seguida passam por uma triagem de reciclagem representando a

abordagem mais adequada para o descarte responsável. Essas etapas possibilitam a reintrodução dos materiais em um novo ciclo produtivo, atenuando o impacto ambiental. O mercado de reciclagem está em constante expansão, impulsionado pelo engajamento de diversas cooperativas que se dedicam à segregação, compactação e encaminhamento dos materiais para os recicladores (ABRE, 2019).

A separação de materiais é uma etapa fundamental para o processo de reciclagem de embalagens cartonadas. Nessa etapa, diferentes materiais presentes na embalagem - como papel, polietileno e alumínio, são separados e direcionados para reciclagem. Esse processo pode ser de forma mecânica ou manual, dependendo da viabilidade econômica em cada caso. A eficiência da separação de materiais impacta significativamente a qualidade do produto final obtido a partir da reciclagem das embalagens cartonadas (ABRE, 2019).

As técnicas atuais de reciclagem são classificadas em três categorias principais: reciclagem energética, química e mecânica. No método de reciclagem energética, o foco está na recuperação de energia a partir dos resíduos por meio de incineração controlada. A abordagem de reciclagem química engloba procedimentos baseados em reações químicas, como pirólise e hidrólise, que transformam os resíduos em produtos de valor agregado. Enquanto isso, na reciclagem mecânica, o enfoque recai sobre a separação de materiais recicláveis com base em propriedades físicas distintas, visando à produção de novos itens (Torres; Lange, 2022).

As tecnologias de reciclagem para embalagens cartonadas pós-consumo se dividem entre as que processam as embalagens como uma mistura, incluindo processos térmicos para recuperação de energia, e as que removem as fibras celulósicas através de hidropolpa conhecida como processo de hidropolpagem que se baseia no processo mecânico. No primeiro caso, a eficiência é limitada devido às características do papel, enquanto no segundo caso, as fibras são separadas por forças centrífugas, permitindo uma reciclagem mais específica e eficaz (Georgiopoulou *et al.*, 2021).

Os processos térmicos de reciclagem energética ocorrem com a extração de energia, utilizando-se de materiais plásticos por meio de processos térmicos. Pouco adotada no Brasil, difere da incineração por transformar resíduos plásticos em combustível para gerar eletricidade, ao contrário da incineração simples em que o resíduo não passa por um polpa pré-tratada e não ocorre ganho energético. A energia em 1 kg de plástico equivale à de 1 kg de óleo. Aproximadamente 15% da reciclagem de plásticos na Europa Ocidental segue o método energético (ABRE, 2019).

O processo de reciclagem das embalagens cartonadas ocorre em duas etapas. Primeiramente, é realizada a remoção do papel, seguida pelo processamento do polietileno e do alumínio, por meio da desagregação. Essa reciclagem é iniciada nas fábricas de papel, onde as embalagens são processadas em um equipamento semelhante a um liquidificador em grande escala, chamado "*hidrapulper*". As fibras de papel são misturadas com água, sem adição de produtos químicos, permitindo a separação das camadas de plástico e alumínio (CEMPRE, 2021). Após a separação, as fibras celulósicas recuperadas são transformadas em lenços de papel, toalhas de papel, papel fino para escrever e outros produtos, por meio de processo químico (Xing *et al.*, 2018).

O resultado final desse processo de hidropolpagem é que as fibras hidratadas são usadas para fabricar papelão, enquanto o material restante é direcionado às fábricas de plástico para secagem, trituração, extrusão e injeção, resultando em produtos como peças plásticas variadas. Outra opção é a produção de placas e telhas a partir da trituração do plástico/alumínio, prensados e aquecidos, também utilizados em móveis (ABRE, 2019).

A reciclagem de embalagens cartonadas para bebidas é um tópico pouco abordado na literatura devido à complexidade envolvida. Essas embalagens são difíceis de modelar e medir, o que resulta em uma baixa prioridade de pesquisa. Geralmente, a discussão sobre embalagens cartonadas se limita à reciclagem, já que são embalagens compostas com diversos materiais recicláveis (Schneider; Ghannadzadeh; Van Der Meer, 2022).

Conseqüentemente, as embalagens cartonadas são estudadas para recuperação da polpa celulósica e outros componentes presentes (Georgiopoulou *et al.*, 2021) e alguns trabalhos experimentais bem-sucedidos foram realizados na reciclagem desses materiais para obtenção de novas matérias através das fibras celulósicas como nanocristais de celulose (Xing *et al.*, 2018), nanofibras de celulose (Nagarajan *et al.*, 2021), o óxido de alumínio pode ser obtido a partir da folha de alumínio, conforme demonstrado por (Nduni; Osano; Chaka, 2021), recuperação do polietileno (Zawadiak, 2017) e por volatilidades distintas em relação à temperatura (Falla, 2018).

2.4 Nanofibras de Celulose, Óxido de Alumínio e Polietileno a partir da Reciclagem de Embalagens Cartonadas

A reciclagem de embalagens cartonadas é crucial para preservar o meio ambiente e reduzir a quantidade de resíduos gerados (Tetra Pak, 2019a). Portanto, a reciclagem desses materiais não apenas preserva o meio ambiente, mas também impulsiona a inovação e a economia, criando um ciclo virtuoso em que os resíduos se transformam em

recursos valiosos como as nanofibras de celulose (Nagarajan *et al.*, 2021), óxido de alumínio (Nduni; Osano; Chaka, 2021) e obtenção do PEBD para compósitos (Falla, 2018; Zawadiak, 2017), para a indústria e a sociedade como um todo.

A partir das embalagens cartonadas, é necessário realizar um tratamento nos materiais para remoção de impurezas e separação da celulose presente no papel cartão, como o processo de hidropolpagem envolve a remoção do contato superficial do papel-cartão com PEBD e alumínio (Georgiopoulou *et al.*, 2021), sendo que a polpa celulósica é tratada por processos químicos: polpa pré-tratada, branqueamento e hidrólise ácida (Leão *et al.*, 2017).

A obtenção das nanofibras de celulose é principalmente obtidas, por meio de hidrólise ácida, utilizando ácidos fortes, como ácido sulfúrico (Leão *et al.*, 2017) ou ácido clorídrico (Ceaser; Chimphango, 2021). Pode ser aplicada em vários campos, como reforço em matrizes poliméricas; isso pode ter várias aplicações em áreas que vão desde a indústria da construção, a embalagem de alimentos (Oliveira *et al.*, 2020), aplicações médicas, cosméticas, embalagens e dispositivos eletrônicos (Hongrattanavichit; Aht-Ong, 2020).

Já o polímero PEBD reciclado pode ser utilizado em diversas aplicações como embalagens, filmes, tubos, mangueiras e entre outros (Kumar Yadav *et al.*, 2023), como também pode ser utilizado na produção de compósitos de polímero reforçado com fibra (Kumar Yadav *et al.*, 2023), compósitos termoplásticos com PEBD (Kaboarani *et al.*, 2021), que são materiais compostos por uma matriz polimérica.

Entretanto o óxido de alumínio (γ -Al₂O₃), conhecido como alumina, destaca-se como um material extremamente versátil, encontrando amplas aplicações no campo do micro e nanoeletrônica (Nduni; Osano; Chaka, 2021). Amplamente utilizado em setores como microeletrônica, catálise, refratários, abrasivos, borracha, janelas dielétricas e estruturas, a alumina apresenta várias fases (γ , η , δ , θ , κ , χ , ρ), sendo a fase ' γ ' particularmente empregada na catálise industrial devido à sua área superficial otimizada, rede subcristalina em locais octaédricos e notável estabilidade estrutural (Wahab; Alam, 2022). Além disso, o γ -Al₂O₃ exibe várias vantagens: alta estabilidade térmica, alta área superficial, resistência à corrosão, versatilidade industrial e biocompatibilidade médica, além de características como aumento de dureza, resistência mecânica, resistência química e elevado módulo de Young, tornando-o um material de destaque (WAHAB; ALAM, 2022; Manzoni, Fahl e Zobel 2024).

O óxido de alumínio, pode ser obtido por três principais processos: o de precipitação, a síntese sol-gel e os métodos de combustão. No processo de precipitação, um sal de alumínio solúvel é adicionado a uma solução reagente contendo um agente precipitante, resultando na formação de partículas de óxido de alumínio em escala nanométrica (Nduni; Osano; Chaka, 2021). Na síntese sol-gel, ocorre a transformação de um sol coloidal em um gel e, em seguida, em óxido de alumínio, por meio de reações químicas de hidrólise e condensação de compostos de alumínio em uma solução líquida (Abyzov, 2019). Já nos métodos de combustão, um composto orgânico contendo alumínio é misturado com um agente oxidante e, quando inflamado, ocorre uma reação de combustão controlada que resulta na formação de óxido de alumínio em forma de nanopartículas (Kong *et al.*, 2021; Laishram; Mann; Malhan, 2012) os quais geralmente requerem condições específicas de temperatura e pressão para serem produzidos (Wefers; Misra, 1987). Cada método adotado influencia a estrutura cristalina final do Al_2O_3 , resultando em propriedades distintas que são exploradas em várias aplicações industriais, como na fabricação de cimento, cerâmicas (Abyzov, 2019; Brial *et al.*, 2021) e até mesmo em tecnologias de baterias de íons (Nduni; Osano; Chaka, 2021).

Com essas informações, é evidente que a reciclagem de embalagens cartonadas desempenha um papel essencial na preservação do meio ambiente e na geração de recursos valiosos para inúmeras aplicações industriais, mostrando o potencial transformador desse processo (Georgiopolou *et al.*, 2021; Tetra Pak, 2019a).

3 METODOLOGIA

O fluxograma apresentado na Figura 3.1 fornece uma visão geral das etapas do projeto, que incluem a separação das fibras celulósicas, do PEBD no estado sólido e do alumínio. Em seguida, são obtidas as Nanofibras de Celulose - NFC e o óxido de alumínio - Al_2O_3 , além do PEBD no estado líquido, que são submetidos à análise morfológica e estrutural ao longo do processo.

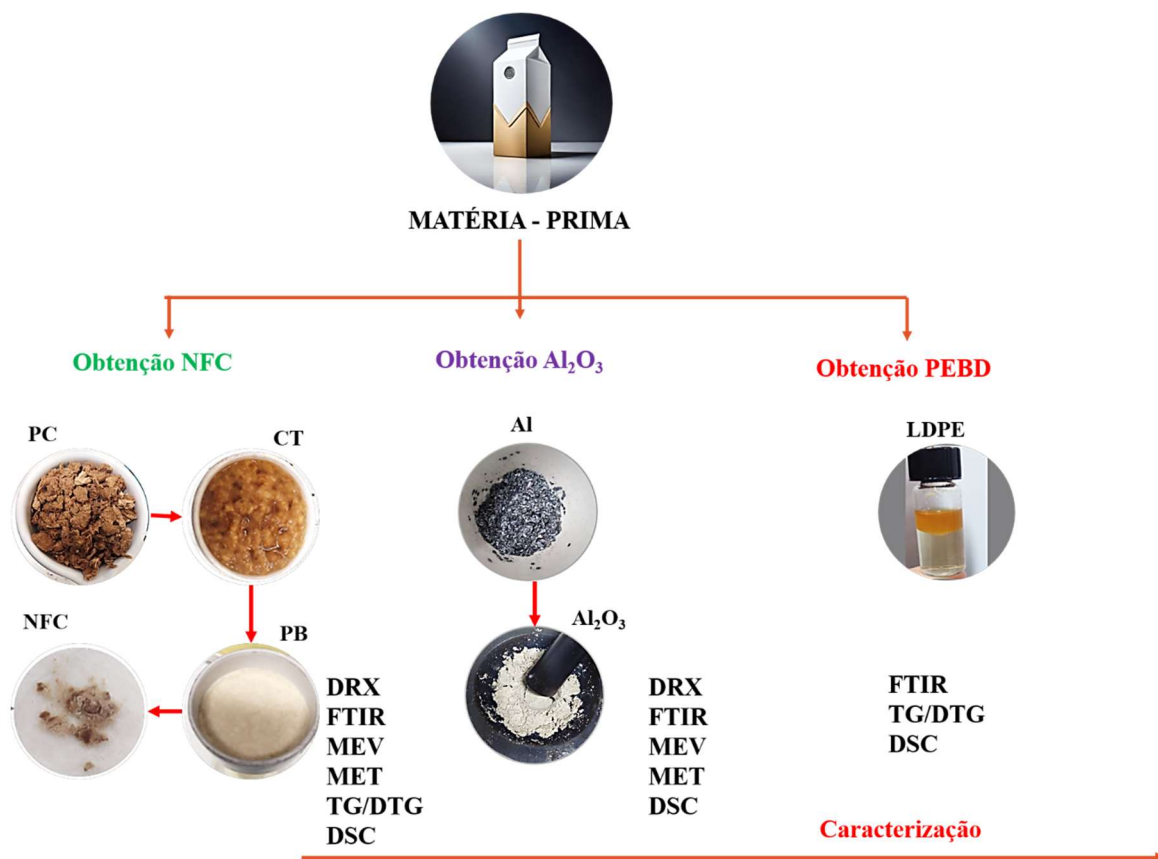


Figura 3.1 Fluxograma geral do processo de extração e caracterização da NFC, PEBD e Al_2O_3 .

Para as embalagens cartonadas pós-consumo, foi desenvolvido um processo metodológico que abrangeu desde a coleta da matéria-prima e o preparo dos materiais até a obtenção dos três componentes relevantes para o mercado industrial de reciclagem: NFC, Al_2O_3 e PEBD no estado líquido. Para avaliar as características morfológicas e estruturais desses materiais, foram empregadas diversas técnicas, incluindo Difração de Raios-X - DRX, Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV, Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET, Análise Térmica (TG/DTG/DSC) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR.

3.1 Separação do Papel-Cartão e do Laminado de Alumínio com PEBD

Para a obtenção da matéria-prima, foram coletadas embalagens cartonadas pós-consumo em lixos residenciais e comerciais. Em média, coletaram-se 100 unidades. O processo de reciclagem das embalagens cartonadas ocorreu por meio de dois métodos diferentes: o primeiro processo foi realizado por hidropolpagem, e o segundo processo envolveu a separação dos materiais de forma manual. A Figura 3.2 apresentou os dois métodos utilizados para separar o papel-cartão do alumínio com PEBD.



Figura 3.2 Resumo do processo de separação do papel-cartão.

O primeiro método adotado foi o processo de hidropolpagem, para auxiliar na separação do papel-cartão presente no laminado de alumínio com PEBD (Georgiopoulou *et al.*, 2021). Cortaram-se tiras de 1 cm por 8 cm, e três tiras foram adicionadas em cada tubo de 14 mL, completando-os com água destilada. A mistura foi agitada em uma centrífuga a 400 RPM por 2 horas à temperatura ambiente, até que o papel se inchasse e se dividisse em partes externas de papel-cartão e alumínio com PEBD. Em seguida, continuou-se por mais 3 horas a 700 RPM na centrífuga para remover ainda mais as fibras de papel das superfícies plásticas. Durante a centrifugação, a água foi absorvida pelas fibras celulósicas, enquanto as forças centrífugas contribuíram para a separação do papel-cartão e laminado de alumínio com PEBD.

O segundo método adotado foi o processo manual. A matéria-prima foi limpa com água e sabão líquido neutro, enxaguada com água em abundância e cortada ao meio, resultando em duas folhas. As tampas de plástico foram descartadas, e em seguida, as folhas foram submersas em um recipiente com água por aproximadamente sete dias, permitindo que o

papel se inchasse e se dividisse em partes externas de papel-cartão e do laminado de alumínio com PEBD. Essa etapa facilitou a remoção manual do papel-cartão.

Durante o processo, observou-se uma nítida separação entre o papel-cartão e laminado de alumínio com PEBD em grande parte das folhas. Com o auxílio de uma espátula, realizou-se a separação dos restos de papel-cartão que apresentavam contato com laminado de alumínio com PEBD em alguns pontos específicos.

Ambos os métodos foram eficazes na separação do papel-cartão do laminado de alumínio com PEBD, mas o método manual foi escolhido devido à sua capacidade de extração mais ampla, sem a necessidade de equipamentos específicos.

3.2 Caracterização Química das Fibras do Papel-Cartão

A análise lignocelulósica foi conduzida de acordo com as diretrizes da Embrapa - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Para garantir a confiabilidade e a precisão dos resultados, cada análise foi feita em quintuplicada. O estudo compreendeu a avaliação dos teores de umidade, cinzas, extrativos, lignina, holocelulose, alfacelulose e hemicelulose, forneceu um amplo panorama das propriedades e composição química do papel-cartão em estudo (Morais; Rosa; Marconcini, 2010).

3.2.1 Determinação do Teor de Umidade

O papel-cartão, denominado como amostras PC, foi exposto ao ambiente para absorver umidade. Para a preparação do ensaio, os cadinhos de porcelana foram cuidadosamente lavados e secos em uma estufa a 100 °C por uma hora. Em seguida, foram colocados em um dessecador por pelo menos 30 minutos, garantindo o resfriamento até atingirem a temperatura ambiente e permitindo a pesagem precisa na balança com uma precisão de 0,0001 g.

Em seguida, pesaram-se aproximadamente 2 g da amostra PC, as quais foram levadas à estufa a 105 ± 2 °C durante o período de três horas. Após serem resfriadas em um dessecador por 30 minutos, as fibras foram pesadas até alcançarem uma massa constante. Utilizando os valores conhecidos da massa da amostra úmida (MAU), da massa do conjunto recipiente/amostra úmida (MRAU) e da massa do conjunto recipiente junto com amostra seca (MRAS), determinou-se o teor de umidade (TU%) em percentagem, utilizando a seguinte equação 3.1:

$$TU\% = \left[\frac{(MRAU - MRAS)}{MAU} \right] \times 100\% \quad (3.1)$$

Essa equação permitiu obter a porcentagem de umidade na amostra, levando em consideração as massas dos diferentes componentes envolvidos no processo de secagem.

3.2.2 Determinação do Teor de Cinzas

A metodologia inicial para a análise de cinzas totais em um forno mufla envolveu o uso de aproximadamente 1,5 g de PC seca em temperatura ambiente. Essa amostra foi adicionada a cadinhos cerâmicos previamente calcinados a 600 °C por 30 minutos e resfriados em um dessecador. Em seguida, o conjunto foi colocado em um forno mufla à temperatura ambiente, utilizando uma taxa de aquecimento de aproximadamente 9,6 °C/min, para alcançar a temperatura de trabalho de 600 °C e ser mantida por três horas. Ao final desse tempo, a temperatura foi reduzida para 200 °C por pelo menos uma hora. Assim que a mufla atingiu essa temperatura, o conjunto cadinho-amostra calcinado foi removido e colocado em um dessecador contendo um agente dessecante por pelo menos 30 minutos, antes de proceder à medição da massa das cinzas. O teor de cinzas totais (TC%) foi calculado pela equação 3.2.

$$TC\% = \left[\frac{(MRAC - MR)}{MA} \right] \times 100\% \quad (3.2)$$

Com base nos valores conhecidos da massa do recipiente (MR), da massa da amostra inicial (MA) e da massa do conjunto recipiente/amostra calcinada (MRAC), foi possível calcular o teor de cinzas totais (TC%) em porcentagem.

3.2.3 Determinação do Teor de Extrativos

Pesaram-se aproximadamente 4 g de PC seca em temperatura ambiente, e em seguida, o material foi envolvido em um filtro de papel para absorver o solvente. As amostras foram submetidas a um processo de extração utilizando 150 mL de acetona a 70% em um sistema Soxhlet. As amostras foram extraídas por cerca de 5 horas e, em seguida, transferidas para uma estufa para secagem a uma temperatura de 105 ± 2 °C durante 24 horas. Após esse período, o material foi removido da estufa e transferido para um dessecador, onde permaneceu por pelo menos 30 minutos para resfriar à temperatura

ambiente. Em seguida, foi medida a massa final da amostra. O cálculo do teor de extrativos foi realizado utilizando a seguinte equação 3.3.

$$TE\% = \left[\frac{(MRE - MRRS)}{MA} \right] \times 100\% \quad (3.3)$$

Com o conhecimento dos valores da massa da amostra inicial (MA), da massa do conjunto recipiente/extrativos seco (MRE) e da massa do conjunto recipiente/massa da amostra inicial (MRRS), foi possível calcular o teor de extrativos (TE%) em percentagem.

3.2.4 Determinação do Teor de Lignina

Antes de iniciar o procedimento, foi preparado o funil Büchner de vidro com placa porosa sinterizada - ASTM tipo C, com uma abertura de poro de 10 μ a 16 μ e capacidade mínima de 50 mL. Para garantir a limpeza e esterilização do funil, este foi colocado em uma estufa a 105 \pm 2 $^{\circ}$ C por duas horas. Após esse período, o funil foi retirado com cuidado e armazenado em um dessecador por 30 minutos, sendo então pesado.

No ensaio, aproximadamente 1 g de PC seca e sem extrativos foi colocado em um almofariz. Em seguida, foram adicionados 17 mL de ácido sulfúrico 72% (m/m), previamente resfriado em um banho de gelo entre 10 $^{\circ}$ C e 15 $^{\circ}$ C. As fibras foram agitadas vigorosamente com o pistilo por 15 minutos no almofariz, assegurando a completa solubilização das partículas visíveis. Após essa etapa, aguardou-se um período de 24 horas para permitir a digestão adequada do material.

Após o tempo de digestão, adicionaram-se 306 mL de água destilada ao almofariz para diluir o ácido sulfúrico a 4%. Em seguida, o conteúdo foi transferido para um balão de 1.000 mL e completado com água destilada. Um condensador foi conectado ao balão, e o material foi submetido a refluxo por 5 horas, a partir do início da fervura. Ao término desse período, o aquecimento foi desligado, e aguardaram-se alguns minutos até que o balão atingisse a temperatura ambiente antes de prosseguir com as etapas seguintes.

O processo de determinação da lignina solúvel e insolúvel foi dividido em duas etapas, de acordo com a norma ASTM tipo C. Na primeira etapa, o conteúdo do balão foi transferido para o funil Büchner, limitando-se a 500 mL. Em seguida, foi realizado o processo de filtração sob vácuo, coletando o filtrado. Essa porção filtrada foi destinada à determinação da lignina solúvel por meio do método Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível - UV-Vis. Contudo, com base nos dados não obtidos, não foi possível utilizar a equação para calcular a concentração de lignina solúvel (CLS), expressa em $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Nessa equação, A215

representava a absorbância a 215 nm, e A280 representava a absorbância a 280 nm, e seria utilizada conforme a equação 3.4.

$$\frac{(4,53 \times A_{215} - A_{280})}{300} = CLS \quad (3.4)$$

Na segunda etapa, o conteúdo do balão também foi transferido para o funil, limitando-se a 500 mL. Novamente, foi realizada a filtração sob vácuo, e o resíduo retido no funil foi lavado com água destilada para garantir que nenhum resíduo de lignina insolúvel fosse perdido. A lavagem foi feita até que o filtrado atingisse um pH próximo ao da água utilizada, e a verificação do pH foi realizada com o auxílio de papel indicador.

Após a lavagem, o funil contendo o precipitado foi levado a uma estufa a 105 ± 2 °C por um período de três horas, para ser seco até atingir um peso constante, conforme discutido na determinação de umidade. O teor de lignina insolúvel (TLI%) foi determinado utilizando a equação 3.5.

$$TLI\% = \left(\frac{(MFL - MF)}{MA} \times 100\% \right) - TC\% \quad (3.5)$$

Com base nas massas do funil limpo e seco (MF); na massa da amostra inicial (MA); na massa do funil somada à massa de lignina, após a secagem em estufa (MFL); o teor de cinzas (TC%) e o teor de lignina insolúvel (TLI%).

3.2.5 Determinação do Teor de Holocelulose

Inicialmente, os funis Büchner de vidro com placa porosa sinterizada foram lavados e secos por duas horas a 105 ± 2 °C, conforme determinação ASTM tipo M. Em seguida, foram removidos para um dessecador e, posteriormente, pesados.

No erlenmeyer de 500 mL, foram adicionados cerca de 3 g de papel-cartão (PC) seco e sem extrativos, juntamente com 120 mL de água destilada. Em um banho-maria a 70 ± 2 °C, foram adicionados 2,5 g de clorito de sódio (NaClO_2) com pureza aproximada de 80%, 1 mL de ácido acético glacial com pureza $\geq 99,85\%$ e uma barra magnética para agitação. O conjunto erlenmeyer-reagentes foi aquecido no banho por uma hora, sendo adicionados mais clorito de sódio e ácido acético a cada hora, por mais três horas, repetindo a mesma dosagem de solvente.

Para a degradação oxidativa da lignina, após cinco horas, foi preparado um banho de gelo cobrindo o recipiente (erlenmeyer), que foi mantido assim por 30 minutos. Em seguida, o conteúdo do erlenmeyer foi transferido para o funil de vidro sinterizado, sendo filtrado por

bomba de vácuo. O erlenmeyer foi lavado com água destilada, e o precipitado recolhido no funil foi enxaguado até que o filtrado atingisse um pH neutro. Após essa etapa, foi realizada uma lavagem com cerca de 10 mL de acetona, seguida de um novo enxágue com água destilada.

O funil foi levado a uma estufa a 105 ± 2 °C por 18 horas, sendo seco até atingir um peso constante. Com base nessas medidas, foi possível calcular o teor de holocelulose (TH%) utilizando a equação 3.6.

$$TH\% = \frac{MFH - MF}{MA} \times 100\% \quad (3.6)$$

Com base nas massas do funil limpo e seco (MF), na massa da amostra inicial (MA) e na massa do funil somada à massa de holocelulose após a secagem em estufa (MFH), foi possível calcular o teor de holocelulose (TH%).

3.2.6 Determinação do Teor de Alfacelulose e Hemicelulose

Os funis Büchner ASTM tipo M de vidro sinterizado foram lavados e secos por duas horas a 105 ± 2 °C. Em seguida, aproximadamente 1 g de holocelulose seca foi colocado em um almofariz, e 15 mL de solução de NaOH 17,5% (m/v) foi adicionado. Após um período de espera de 2 minutos, a amostra foi macerada por 8 minutos.

À mistura foi adicionado 40 mL de água destilada, e o conteúdo foi transferido para o funil, onde foi filtrado e lavado até alcançar pH neutro. Posteriormente, os resíduos foram colocados em uma estufa a 105 ± 2 °C por 18 horas. O teor de alfacelulose foi calculado de acordo com a equação 3.7.

$$TA\% = \frac{MFA - MF}{MAH} \times 100\% \quad (3.7)$$

Com base na massa do funil limpo e seco (MF), na massa da amostra de holocelulose (MAH) e na massa do funil somada à massa de alfacelulose após a secagem em estufa (MFA), foi possível calcular o teor de alfacelulose (TA%).

Por fim, o cálculo do teor de hemicelulose (THE%) foi realizado utilizando a Equação 3.8.

$$THE\% = TH\% - TA\% \quad (3.8)$$

Com base no teor de holocelulose (TH%) e no teor de alfacelulose (TA%), foi possível calcular o teor de hemicelulose (THE%).

3.3 Preparação das Nanofibras de Celulose

Os experimentos foram conduzidos utilizando os três processos químicos: polpa pré-tratada, branqueamento e hidrólise ácida. A metodologia utilizada seguiu o padrão estabelecido nos estudos anteriores (Leão, 2016; Rosa *et al.*, 2010). Na Figura 3.3 apresenta o resumo das etapas do projeto, a partir da amostra PC até a obtenção das NFC.

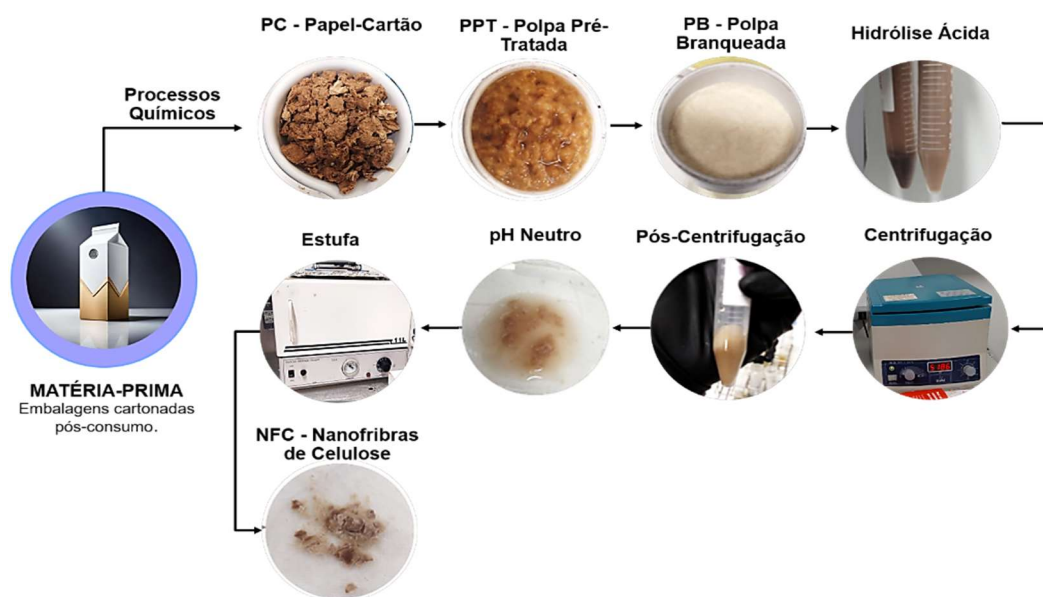


Figura 3.3 Resumo dos processos químicos para obtenção das NFC.

O papel-cartão foi denominado como amostra PC, retirado da caixinha de leite, moído em um processador e, em seguida, seco em uma estufa a 50 °C por 24 horas. Foram utilizados 10 g de PC para a primeira etapa da polpa pré-tratada. O material foi lavado com 250 mL de água destilada, peneirado e agitado com aquecimento a 50 °C por 2 horas. Esse processo foi repetido mais uma vez. Em seguida, adicionou-se 500 mL de uma solução de 2% de NaOH, que foi mantida em um agitador magnético com aquecimento a 80 °C por 2 horas. Esse passo também foi repetido uma vez. As fibras obtidas foram chamadas de polpa pré-tratada - PPT.

O PPT passou por um processo de branqueamento. Foi adicionado a ele 300 mL de água, 3 g de NaClO₂ e 0,5 mL de ácido acético glacial. A solução foi aquecida a 70 °C por uma hora e, em seguida, resfriada em um banho de gelo. Após a filtração e lavagem com água fria até atingir neutralidade, o processo de deslignificação foi repetido quatro vezes

consecutivas. Por fim, uma solução de 0,05 M de ácido nítrico foi adicionada para tratar as polpas, que foram peneiradas em uma malha de 0,212 mm e lavadas com água para remover os resíduos. As fibras obtidas foram chamadas de polpa branqueada - PB.

O PB foi submetido à hidrólise ácida, um método químico utilizado para obter NFC. A celulose foi dissolvida em ácido sulfúrico concentrado (64% de ácido sulfúrico em água) por 120 minutos a 50 °C, com agitação magnética. Para melhorar a qualidade da celulose hidrolisada, as amostras foram centrifugadas a 4.000 RPM por 10 minutos e o sobrenadante foi removido. O precipitado foi lavado várias vezes com água destilada até atingir pH neutro (pH=7). Por fim, as NFC foram separadas da solução e secas em uma estufa a 100 °C por 24 horas.

3.4 Separação do Alumínio do PEBD

A metodologia seguida no estudo anterior, que envolveu volatilidades distintas em relação à temperatura (Falla, 2018), foi aplicada. O experimento foi conduzido utilizando um sistema de destilação simples adaptado para a separação da folha de alumínio do polietileno de baixa densidade - PEBD, com a adoção de quintuplicação.

Esse sistema adaptado foi constituído por um balão de destilação que continha as folhas de alumínio e PEBD, um condensador para resfriar e condensar os vapores e um recipiente coletor para receber o líquido destilado. O sistema permitiu a separação dos componentes da mistura com base em suas diferentes volatilidades, possibilitando assim a separação do PEBD das folhas de alumínio. Esse método foi amplamente utilizado devido à sua simplicidade e eficiência na separação de substâncias. A Figura 3.4 apresentou o processo utilizado para a separação dos dois elementos Al e PEBD.

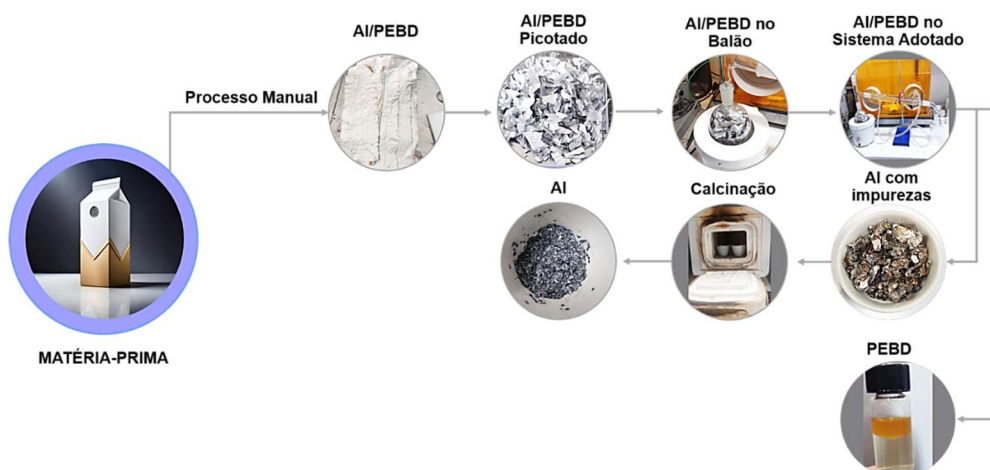


Figura 3.4 Resumo do processo de separação do Al - alumínio e PEBD - polietileno de baixa densidade.

O ensaio foi realizado utilizando processo manual, para remoção do papel-cartão assim tendo apenas laminado de alumínio com PEBD. Em seguida as folhas de alumínio foram cortadas em pequenos pedaços aleatoriamente em 15 g foi pesada utilizando uma balança Shimadzu, modelo AUY220, com capacidade máxima de 220 g e precisão de 0,1 mg. Em um balão de fundo redondo com junta 24/40 de 500 mL foi colocado as folhas cortadas e em seguida foi montado o sistema adotado em aparelho de destilação simples de 500 mL, com manta aquecedora completa. As vidrarias intercambiáveis utilizadas no ensaio incluíram um balão de fundo redondo com junta 24/40 de 500 mL, uma junta adaptadora e saída para termômetro cabeça de destilação, um condensador liebig com 2 juntas e oliva de vidro de 300 mm, um tubo ângulo 105° e saída para vácuo com 2 juntas; um balão de fundo chato 24/40 de 500 mL; uma base com haste de 45 cm; uma pinça de 3 dedos com mufa giratória de abertura de 60 mm; uma mangueira de silicone de 14x8 mm por 2 metros; uma rolha de borracha para conectar as vidrarias; uma manta aquecedora com regulador de temperatura de 500 mL; e um termômetro digital MT-450A tipo 'K'.

O procedimento começou com o controle de temperatura, com ajustes a cada 10 minutos na manta aquecedora até atingir 150 °C, mantendo essa temperatura constante por 1 hora. Isso foi realizado com o auxílio do termômetro digital MT-450A, que utiliza o termopar tipo "K". O procedimento teve uma duração total de 2 horas.

Após o sistema adotado foi possível obter o polietileno PEBD em estado líquido do balão de fundo chato de 500 mL. E no balão de fundo redondo 500 mL foi removido, as folhas de alumínio apresentando impurezas e em seguida foi lavada com água destilada.

As folhas de alumínio foram adicionadas ao cadinho cerâmico, que foi colocado em um forno mufla à temperatura ambiente. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de

aproximadamente 30 °C/min para atingir a temperatura de trabalho de 700 °C, a qual foi mantida por 50 horas, esperou ser resfriado. Por fim a amostra foi macerada por 5 minutos no almofariz, assim foi possível obter o Al.

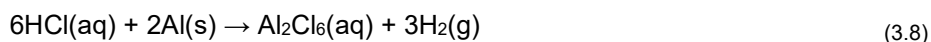
3.5 Preparação do Óxido de Alumínio

A metodologia utilizada no estudo anterior, que demonstrou a obtenção de óxido de alumínio a partir de folhas de alumínio, conforme descrito por (Nduni; Osano; Chaka, 2021), foi adotada neste experimento. Utilizou-se a técnica do processo químico para produzir o Al₂O₃. A Figura 3.5 ilustra o processo químico utilizado na obtenção do Al₂O₃.



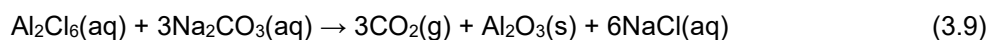
Figura 3.5 Processos químicos para obtenção do Al₂O₃.

O ensaio foi realizado utilizando uma amostra de Al. Esta amostra foi submetida a tratamento químico em um banho de ácido para remover o óxido de alumínio. O banho de ácido foi feito com uma solução de ácido clorídrico (HCl) diluído em 60 mL de um béquer de 500 mL e 60 mL de água destilada. A mistura foi agitada e 10,0 g de Al foram adicionados gradualmente até que toda a efervescência parasse. A amostra foi mergulhada e mantida no banho de ácido por aproximadamente 15 minutos. A reação química deste procedimento foi representada pela equação 3.8.



Posteriormente, a amostra foi retirada do banho de ácido, filtrada para remover impurezas, resfriada e lavada. Em seguida, o material filtrado foi submetido ao segundo processo, no qual foi adicionada lentamente uma solução de carbonato de sódio (Na₂CO₃), 10 g, diluída em 100 mL de água destilada, para precipitar o óxido de alumínio, garantindo

que todo o cloreto de alumínio fosse convertido em Al_2O_3 , e deixando-a em repouso por 1 hora. A reação química deste procedimento converteu o cloreto de alumínio em óxido de alumínio, conforme a equação 3.9.



A solução límpida foi separada por decantação e, em seguida, adicionou-se uma quantidade adicional de água. Permitiu-se que o material sedimentasse antes de realizar uma segunda decantação (com o propósito de lavar o cloreto de sódio). A solução foi posteriormente filtrada para isolar o óxido de alumínio, que foi submetido a um processo de secagem em estufa a uma temperatura de 100 °C, durante um período de 4 horas, a fim de remover a água residual. Posteriormente, utilizou-se a técnica de moagem com almofariz para a conclusão do procedimento.

3.6 Caracterização Morfológicas e Estrutural das Amostras

Para avaliar as características morfológicas e estruturais das amostras PC, PPT, PB, NFC, Al, Al_2O_3 , PEBD, Extrativos (EXTR), Holocelulose (HOLO) e Alfacelulose (ALFA) neste trabalho, foram empregadas técnicas como a Difração de Raios-X (DRX) para analisar a estrutura. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permitiu uma observação de alta resolução das superfícies, possibilitando a análise das características morfológicas e topográficas. A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi utilizada para investigar as características nanométricas de NFC e Al_2O_3 , fornecendo informações sobre sua estrutura e dimensões. A análise térmica (TG/DTG/DSC) teve como propósito avaliar as propriedades térmicas das amostras, como seus pontos de fusão, degradação térmica e estabilidade, o que era fundamental para aplicações em alta temperatura. Por fim, a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para identificar grupos funcionais presentes nas amostras, auxiliando na caracterização química e na compreensão de suas propriedades químicas.

3.6.1 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier

A análise foi conduzida utilizando o espectrômetro Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR, fornecido pelo Laboratório de Análise Instrumental da Universidade de Brasília - Campus Gama. Para a análise de amostras sólidas, foi empregado o acessório de Refletância Difusa de Infravermelho com Transformada de Fourier - DRIFT, enquanto para

a análise de amostras líquidas, utilizou-se o acessório de Refletância Total Atenuada - ATR, conforme apresentado na Figura 3.6.

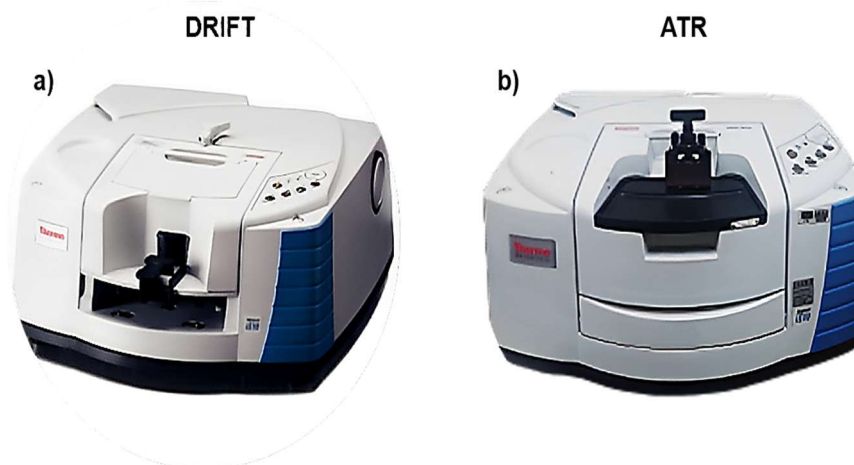


Figura 3.6 Análise no FTIR: (a) Acessório DRIFT; (b) Acessório ATR.

Antes da análise, o background foi obtido por meio de um disco de ouro para amostras sólidas, e para as amostras líquidas, foi realizada uma leitura sem amostra. O acessório porta-amostras foram devidamente higienizado com álcool e cotonete para remover qualquer impureza. Em seguida, uma pequena quantidade das amostras de PC, PPT, PB, NFC, Al, Al₂O₃ e PEBD foi colocada no compartimento apropriado do acessório. O acessório foi então inserido no equipamento e o espectro foi registrado.

Na preparação de cada ensaio, utilizando o software OMNIC, o sistema foi calibrado e todas as portas amostras foram higienizadas com álcool 70° para evitar contaminação durante a análise. A duração de cada ensaio foi de aproximadamente 3 minutos, registrando-se cada espectro na faixa de 400 - 4000 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹ e 64 varreduras.

3.6.2 Difractogramas de Raios-X

No Laboratório de Difractometria de Raios X do Instituto de Geociências - IG, foi utilizado o difratômetro DRX-6000 da marca Rigaku, modelo Ultima IV, para a realização da difração de raios-X. Uma pequena quantidade das amostras de PC, PPT, PB, NFC, Al e Al₂O₃ foi colocada no compartimento apropriado do acessório. O difratômetro varreu a faixa de 2θ de 5° a 60°, a uma taxa de varredura de 5°/min, com passo angular de 0,05°. A tensão de operação foi de 40 kV/30 mA e utilizou-se radiação de lâmpada de Cu Kα (com comprimento de onda de 1,5406 Å). O software utilizado foi o Jade 9, e o banco de dados utilizado foi o

ICDD - Centro Internacional de Dados de Difração. O equipamento utilizado está ilustrado na Figura 3.7.

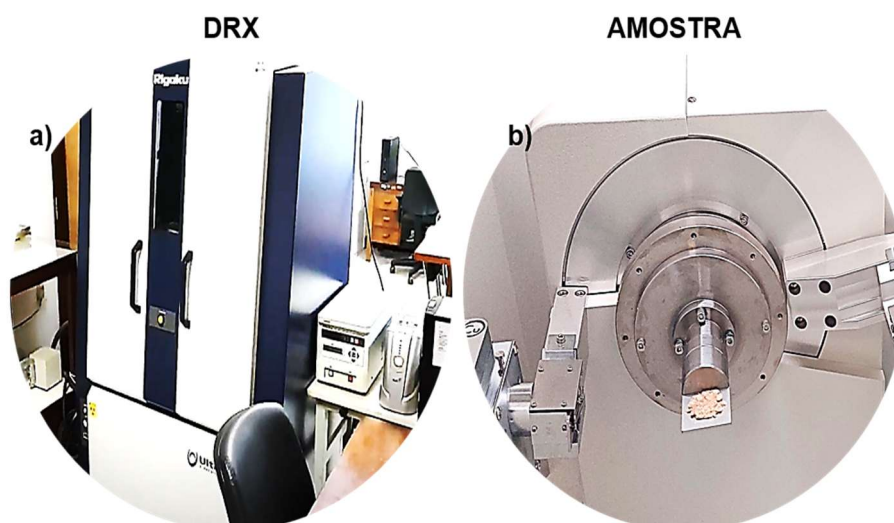


Figura 3.7 Análise no DRX: (a) Equipamento DRX; (b) Amostra.

Para determinar o índice de cristalinidade das amostras PC, PPT, PB e NFC foi utilizando o método de Segal, medimos a intensidade dos picos de difração correspondentes aos planos de cristal (200 e 110), representados como I_{200} e I_{110} , respectivamente (Tomaz *et al.*, 1994). O índice de cristalinidade (Crl) foi então calculado utilizando a seguinte equação 3.9:

$$Crl = \frac{I_{200} - I_{110}}{I_{200}} \times 100 \quad (3.9)$$

Essa equação fornece uma medida em porcentagem da quantidade de estrutura cristalina em relação à estrutura amorfa do material, sendo um indicativo valioso das propriedades e pureza cristalina do polímero em questão.

A Lei de Bragg, uma fórmula importante, foi utilizada para determinar as medidas dos cristais das amostras de Al e Al_2O_3 , possibilitando a identificação das diferentes fases cristalinas presentes. A Lei de Bragg é representada pela equação 3.10, como

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin(\theta)} \quad (3.10)$$

Onde: n foi um número inteiro que indicou a ordem da reflexão, λ foi o comprimento de onda da radiação utilizada na DRX, d foi a distância interplanar, e θ foi o ângulo de difração de Bragg.

Os tamanhos médios de cristalito estimados (D , nm) das nanopartículas Al_2O_3 de alumina preparadas foram determinados usando a fórmula de Debye-Scherrer, foi então calculado utilizando a seguinte equação 3.11.

$$D = \frac{0,9\lambda}{(\beta * \cos \theta)} \quad (3.11)$$

Sendo que D representa o tamanho médio dos cristalitos (ou grãos) em um material, medido em nanômetros (nm), 0,9 é uma constante de ajuste empírico usada na fórmula de Debye-Scherrer, λ é o comprimento de onda da radiação usada na difração de raios - X, ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), β é a largura total da meia altura (FWHM) do pico de difração, medida em radianos, cálculo foi feito com a ajuda do software XRD (Origin Pro 8, versão 2018) pelos picos de difração e $\cos(\theta)$ é o cosseno do ângulo de difração de Bragg (θ), que é o ângulo sob o qual ocorre a difração, medido em radianos.

3.6.3 Microscópio Eletrônico de Varredura

Um Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV, modelo JEOL JSM-7001F, com potência de 15 kV, foi utilizado no Laboratório de Microscopia e Microanálise - LMM do Instituto de Biologia - IB da Universidade de Brasília - UNB para analisar a morfologia das amostras. Uma pequena amostra de PC, PPT, PB, NFC, Al, Al_2O_3 , EXTR, HOLO e ALFA foi fixada em um suporte com auxílio de fita de carbono e foi submetida ao recobrimento de ouro. O equipamento utilizado foi ilustrado na Figura 3.8, a seguir.

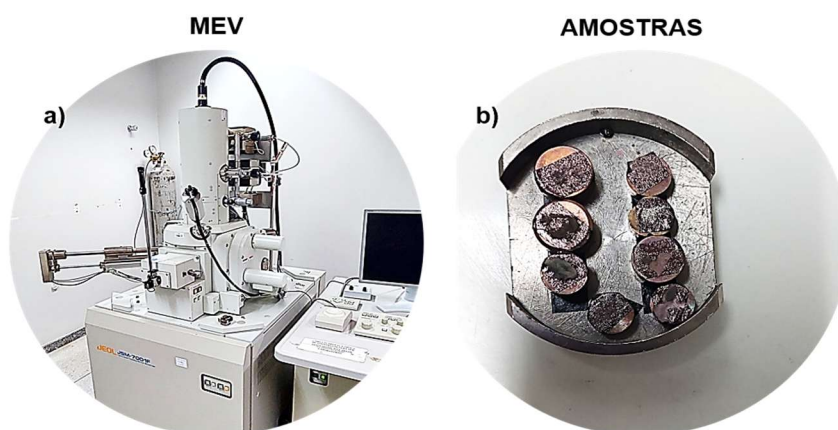


Figura 3.8 Análise no MEV: (a) Equipamento MEV; (b) Amostras.

3.6.4 Microscópio Eletrônico de Transmissão

No Instituto de Biologia - IB da UnB, um Microscópio Eletrônico de Transmissão - MET modelo JEOL JEM 1011, operando a 80 kV, foi utilizado para examinar a estrutura

das amostras NFC, Al, Al₂O₃. A grade foi corada com solução de acetato de uranila a 1% e seca à temperatura ambiente, em seguida uma suspensão aquosa contendo amostra foi depositada na micrograde de carbono (300 mesh) recoberta e deixada secar. Para analisar as dimensões do diâmetro das amostras, o *software* ImageJ foi utilizado. O equipamento utilizado está ilustrado na Figura 3.9, a seguir.

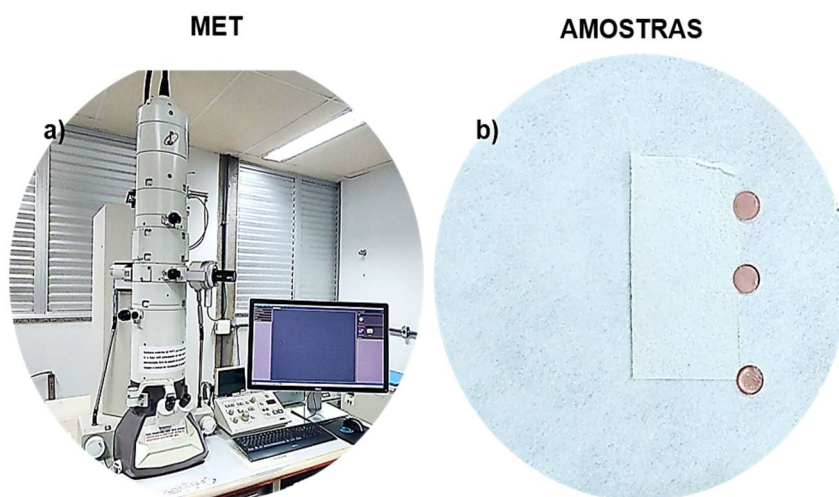


Figura 3.9 Análise no MET: (a) Equipamento MET; (b) Amostras.

3.6.5 Análises Térmica

O método de análise térmica foi composto por técnicas como a Termogravimetria - TG, e Termogravimetria Derivada - DTG e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Este método permitiu a avaliação da perda de massa de amostras químicas devido à decomposição térmica ou à combustão.

A análise das perdas de massa das amostras foi conduzida utilizando o equipamento de análise térmica, conforme apresentado na Figura 3.10. Os ensaios foram conduzidos no Laboratório de Análise Instrumental da UnB - Campus Gama.

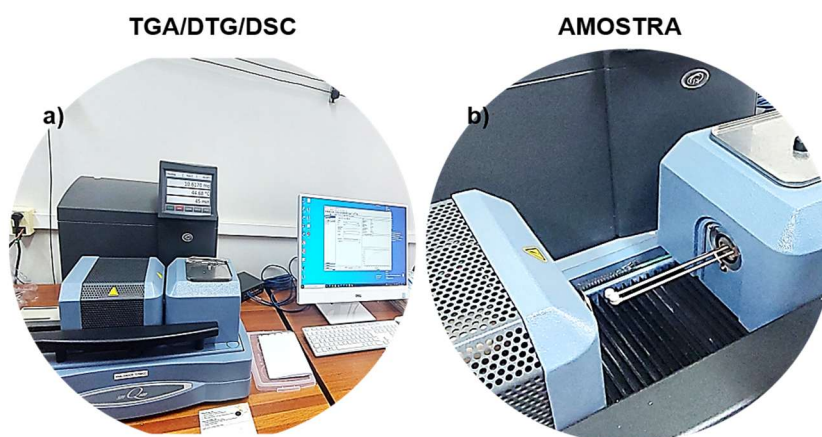


Figura 3.10 Análises térmicas: (a) Equipamento TG/DTG/DSC; (b) Amostra.

Para iniciar o procedimento, o sistema foi balanceado ao ligar o equipamento. Em seguida, um cadinho de alumina foi higienizado e calibrado, e, por fim, uma pequena quantidade da amostra foi adicionada ao cadinho.

As amostras PC, PPT, PB e NFC foram submetidas a análises termogravimétricas utilizando um analisador térmico simultâneo TGA e DSC, modelo Q600 da TA Instruments. Uma quantidade aproximada de 10 mg de cada amostra foi usada e colocada em um cadinho de alumina. A análise foi realizada em atmosfera de nitrogênio, com um fluxo de gás de 100 mL/min e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, cobrindo desde a temperatura ambiente até 600 °C.

No caso da amostra PEBD, uma quantidade aproximada de 23 mg de cada amostra foi utilizada e colocada em um cadinho de alumina. A análise também ocorreu em atmosfera de nitrogênio, com um fluxo de gás de 100 mL/min e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, cobrindo desde a temperatura ambiente até 400 °C.

Quanto às amostras de Al e Al₂O₃, uma quantidade aproximada de 12 mg de cada amostra foi usada e colocada em um cadinho de alumina. A análise foi conduzida em atmosfera de nitrogênio, com um fluxo de gás de 100 mL/min e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, abrangendo desde a temperatura ambiente até 700 °C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados deste estudo foi estruturada em quatro tópicos principais, organizados de forma a abordar cada material investigado, suas características, análises realizadas e as implicações dos dados obtidos. O primeiro tópico, Análise dos Resultados Lignocelulósicos do Papel-Cartão, tratou da caracterização dos componentes lignocelulósicos do papel-cartão reciclado, com ênfase na identificação de fibras e composição química. O segundo tópico, Análise dos Resultados das Fibras Celulósicas e Nanofibras de Celulose, apresentou os resultados relacionados às fibras celulósicas e nanofibras obtidas, incluindo a análise estrutural, o diâmetro médio de cristalinidade das fibras, a morfologia, os grupos funcionais e a análise térmica. O terceiro, Análise dos Resultados do Alumínio e Óxido de Alumínio, discutiu a caracterização do alumínio e do óxido de alumínio recuperados, detalhando o tamanho das nanopartículas de Al_2O_3 , os tamanhos médios de cristalito, as fases identificadas, a morfologia, os grupos funcionais e a análise térmica. Por fim, o quarto tópico, Análise dos Resultados do Polietileno de Baixa Densidade, apresentou os resultados referentes ao polietileno de baixa densidade (PEBD), destacando suas propriedades físicas e químicas, os grupos funcionais identificados e a análise térmica realizada.

4.1 Análise dos Resultados Lignocelulósica do Papel-Cartão

Na Figura 4.1, apresentamos os resultados do rendimento das fibras secas após cada tratamento, a composição química de holocelulose, alfacelulose, hemicelulose e o teor de umidade e cinzas das fibras. Apenas os valores das amostras secas são somados para obter o total da composição química do material, pois o teor de umidade (TU%) não faz parte da composição química em si. A umidade é considerada um fator variável e não contribui diretamente para o conteúdo sólido do material analisado.

No caso a Figura 4.1, apresentada, a soma de celulose, hemicelulose (TH-TA%), lignina insolúvel, teor de cinzas e extrativos resulta no valor total de 98,62%. Isso se deve ao fato de que todas essas frações representam componentes sólidos secos e quantificáveis do material. Portanto, a umidade é excluída da soma porque o foco é na composição química das fibras em base seca, essencial para avaliar a proporção real dos componentes no material tratado.

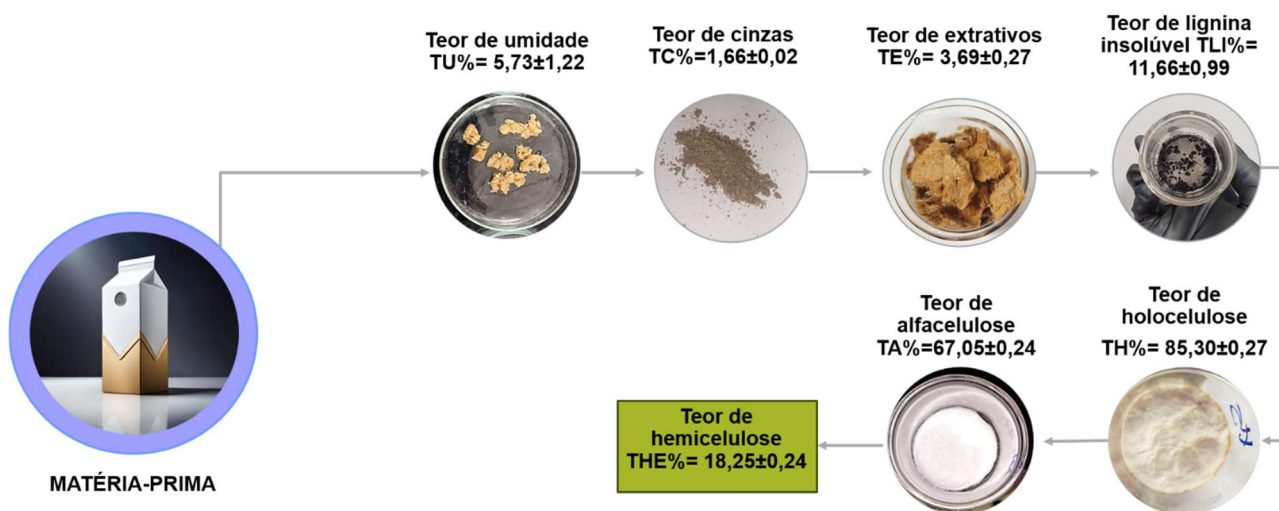


Figura 4.1 Aspectos das fibras após a realização de tratamentos químicos consecutivos.

Realizamos uma análise química das fibras celulósicas e nanofibras completa dos seguintes parâmetros no material em estudo: o teor de umidade (TU%) foi determinado por meio de técnicas de secagem em estufa, resultando em $5,73 \pm 1,22$. O teor de cinzas (TC%) foi obtido através da incineração do material a alta temperatura, com resultado de $1,66 \pm 0,02$. Os extrativos foram extraídos com solventes adequados e posteriormente evaporados, resultando em um teor de extrativos (TE%) de $3,69 \pm 0,27$. A lignina foi quantificada por métodos de análise química específicos, resultando em um teor de lignina insolúvel (TLI%) de $11,66 \pm 0,99$. Não foi detectada lignina solúvel de acordo com a metodologia adotada pela Embrapa (Morais; Rosa; Marconcini, 2010). O teor de holocelulose permitiu quantificar a quantidade de componentes solúveis presentes na parede celular, que são facilmente hidrolisados por ácidos diluídos. Após a remoção da lignina, observamos que as papel cartão PC contêm um teor de holocelulose (TH%) de $85,30 \pm 0,27$, enquanto a teor de alfacelulose que foi tratado com hidróxido de sódio, que corresponde ao teor de alfacelulose (TA%) de $67,05 \pm 0,24$. Além disso, o teor de hemicelulose (THE%) foi de $18,25 \pm 0,24$ obtido pela equação 3.8.

A análise do teor de umidade permitiu a quantificação precisa da água presente nas amostras, sem alterar suas características físicas notavelmente. A determinação do teor de cinzas foi bem-sucedida, possibilitando a quantificação dos resíduos inorgânicos após a queima das amostras. Os extrativos revelaram a presença de compostos solúveis, afetando a rigidez e a coloração das fibras. A quantificação da lignina insolúvel indicou a quantidade não solúvel dessa substância nas amostras, resultando em fibras com características físicas diferentes. O teor de holocelulose permitiu a quantificação de componentes solúveis na parede celular, refletindo na composição química e na qualidade das fibras celulósicas.

A alfacelulose estava associada às características físicas das fibras, que adquiriram uma tonalidade branca após o tratamento com hidróxido de sódio.

A avaliação do teor de hemicelulose verificou a eficiência dos tratamentos químicos aplicados nas papel cartão PC, evidenciando a remoção parcial da hemicelulose e da lignina. Para comparar o processo químico adotado pela Embrapa (Morais; Rosa; Marconcini, 2010) com outros estudos (Leão, 2016; Rosa *et al.*, 2010) que utilizaram processos químicos semelhantes, foram analisadas as micrografias das amostras de fibras de extrativos (EXTR), holocelulose (HOLO) e alfacelulose (ALFA) extraídas do papel-cartão (PC), conforme ilustrado na Figura 4.2.

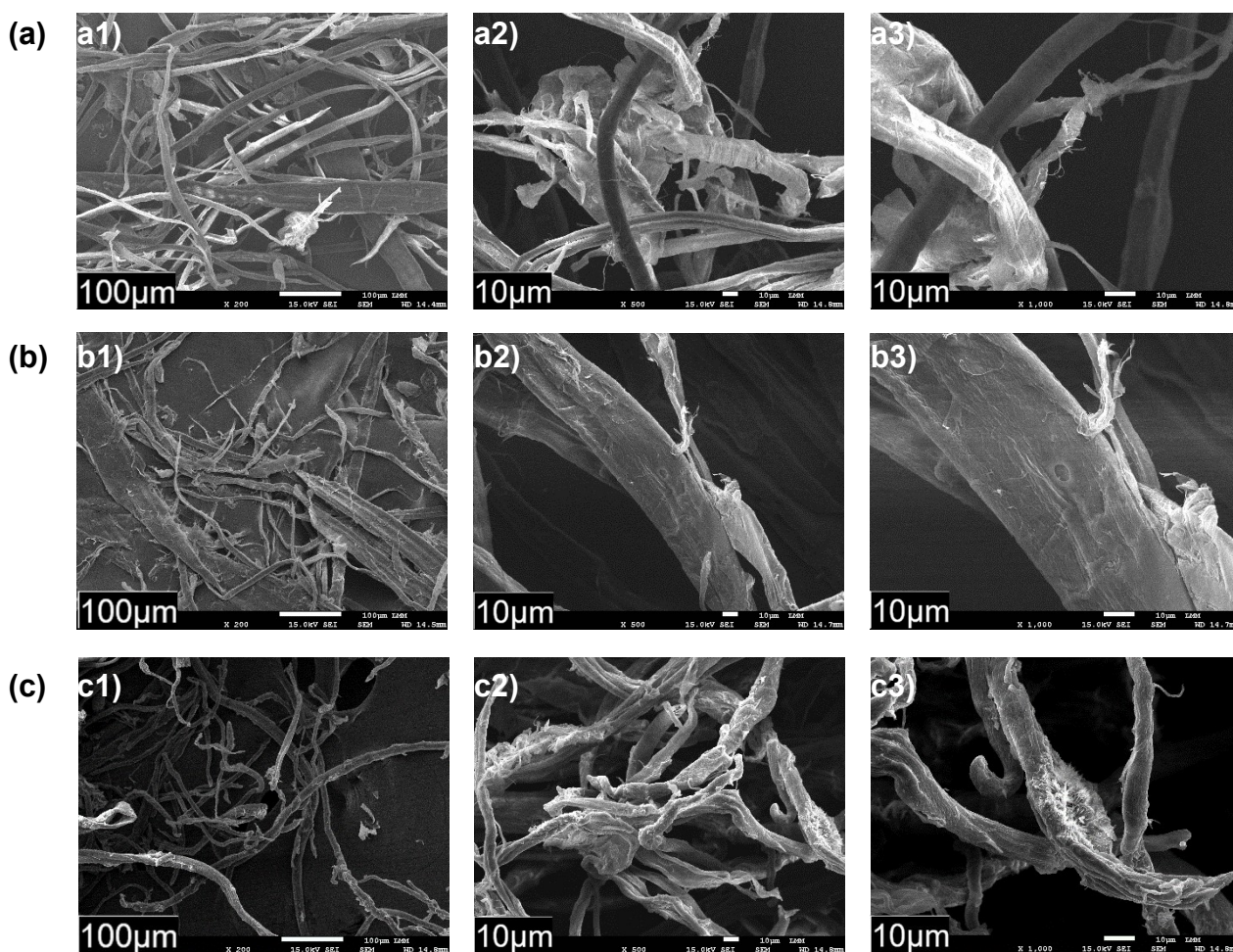


Figura 4.2 Micrografias das fibras celulósicas em MEV: (a) EXTR – Extrativo; (b) HOLO – Holocelulose; (c) ALFA - Alfacelulose.

Os resultados da análise das fibras EXTR, Figura 4.2 (a1, a2 e a3) foram analisadas em ampliações diferentes (250X, 500X e 1000X) uma superfície áspera e irregular com longas fibras desiguais podem ser atribuídas à presença de desintegração parcial das fibras. As fibras HOLO, Figura 4.2 (b1, b2 e b3) foram analisadas em ampliações diferentes

(250X, 500X e 1000X) durante a reação com ClO_2Na e ácido acético glacial resultou em fibras branqueadas com superfícies mais lisas, fibras menores em tamanho e formato achatado. As fibras ALFA, Figura 4.1 (c1, c2 e c3) foram analisadas em ampliações diferentes (250X, 500X e 1000X) submetidas ao tratamento com hidróxido de sódio apresentaram despolimerização da hemicelulose, levando a uma estrutura mais fina e uniforme, obtendo-se celulose pura como resultado. As micrografias mostraram que as alterações químicas não afetaram significativamente a estrutura das fibras, destacando sua estabilidade para diversas aplicações, conforme previsto em trabalhos anteriores (Leão, 2016; Meraj *et al.*, 2023; Tarrés *et al.*, 2018).

4.2 Análise dos Resultados das Fibras Celulósicas e Nanofibras de Celulose

A Figura 4.3 apresenta uma análise abrangente das características estruturais e químicas das amostras por meio de duas técnicas distintas. Na Figura 4.3 (a), observa-se o padrão de difração de raios X (DRX), que forneceu informações sobre a organização cristalina e uma fase presentes nas amostras. Já na Figura 4.3 (b), os espectrogramas das amostras PC, PPT, PB e NFC são apresentados, abrangendo uma faixa de frequência entre 4000 e 500 cm^{-1} , obtida por meio da Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

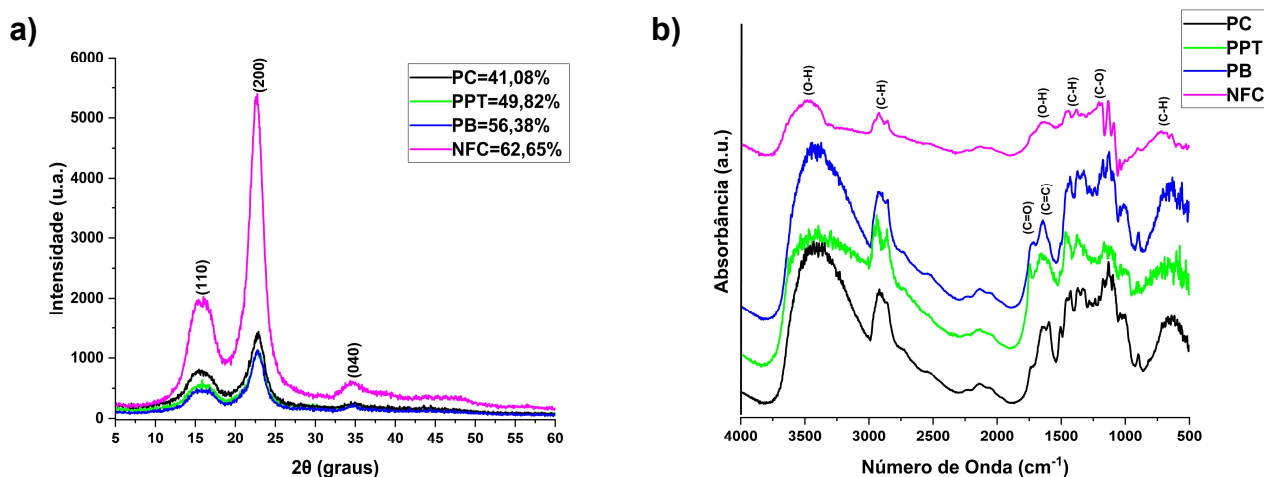


Figura 4.3 Amostras PC - Papel-Cartão, PPT - Polpa Pré-Tratada, PB - Polpa Branqueada e NFC - Nanofibras de Celulose: (a) Difrátogramas de Raios - X; (b) Espectros de FTIR.

Esses picos são característicos da estrutura cristalina da celulose I, indicando que os tratamentos químicos aplicados preservaram a organização cristalina das fibras. O pico em

15° está associado ao plano cristalográfico (110), que reflete a disposição das cadeias de celulose na matriz cristalina. Já o pico em 22° corresponde ao plano (002), representando a densidade das cadeias na direção da fibra, e o pico em 35°, referente ao plano (040), demonstra a estabilidade estrutural da celulose, mesmo após os tratamentos.

Esses resultados corroboram a literatura, indicando que os métodos de extração e purificação utilizados foram eficientes para remover componentes amorfos, como hemicelulose e lignina, sem comprometer a cristalinidade da celulose. Além disso, os dados obtidos confirmam a preservação de propriedades importantes para potenciais aplicações industriais, como alta resistência mecânica e estabilidade térmica, típicas da celulose I (Sèbe et al., 2012).

De acordo com a literatura, os picos típicos da celulose II são observados por picos nos ângulos $2\theta = 12,2^\circ$, 20° e $22,2^\circ$, que podem ser atribuídos aos planos cristalográficos (110), (210) e (200) (Sèbe et al., 2012). No entanto, no trabalho em questão, não houve incidência desses picos característicos da celulose II. Isso indica que a estrutura cristalina da celulose presente na amostra analisada permaneceu na forma de celulose I, sem sofrer a conversão para celulose II. Na tabela 4.1 apresenta o análise resumido do Difratoogramas de Raios – X.

Tabela 4.1 Resumo Difratoogramas de Raios – X de todas as amostras PC - Papel-Cartão, PPT - Polpa Pré-Tratada, PB - Polpa Branqueada e NFC - Nanofibras de Celulose.

Pico (Ângulo de Difração 2θ)	Fase (Polimorfo)	Planos (Índices hkl)
15°	Celulose I	(110)
22,2°	Celulose I	(200)
35°	Celulose I	(040)

O índice de cristalinidade (CrI) foi calculado usando a Eq. 3.9 relatado pelo método Segal (Tomaz et al., 1994), que é mostrado na Figura 4.6 resume os resultados do índice de cristalinidade calculado. Os resultados indicaram um aumento notável na cristalinidade durante o tratamento. Amostra PC atingiu 41,08% de cristalinidade sem nenhum tipo de tratamento, enquanto a fibra PPT após a polpa pré-tratada alcançou 49,82% apresentou ligeiro aumento na cristalinidade. Além disso, houve um sucessivo aumento de cristalinidade na fibra branqueada PB, o índice de cristalinidade atingiu 56,38%, a literatura afirma que isso pode ocorrer porque os açúcares chamados β -D-glicopiranosídeos se

quebram, fazendo com que a lignina se desintegre, e perda parcial de hemicelulose e a parte amorfa da celulose (Meraj *et al.*, 2023).

As nanofibras registraram 62,65%, apresentou uma cristalinidade superior em relação as outras amostras, devido ao processo químico, incluindo a hidrólise ácida, que promoveu um aumento na cristalinidade conforme previsto (Duarte Urueña *et al.*, 2021). Os tratamentos químicos sucessivos aumentaram a cristalinidade das fibras ao remover materiais amorfos, como hemicelulose, lignina e outros componentes não celulósicos.

A Figura 4.3 (b) apresenta os espectrogramas FTIR das amostras PC, PPT, PB e NFC, evidenciando características fundamentais da estrutura química de cada amostra. Os espectros apresentaram picos específicos que refletem a presença de grupos funcionais característicos, permitindo uma análise detalhada das alterações estruturais resultantes dos tratamentos aplicados em cada amostra. As bandas em 3482 cm^{-1} e 1636 cm^{-1} indicam a presença de grupos hidroxila (-OH), típicos da celulose. Além disso, as bandas em 2922 cm^{-1} , 1418 cm^{-1} e 702 cm^{-1} sugerem a existência de grupos metileno (-CH₂-). A banda em 1729 cm^{-1} está relacionada a grupos carbonila (C=O), possivelmente ligados à hemicelulose e lignina. A banda em 1636 cm^{-1} aponta para grupos insaturados (C=C) associados à lignina, e a banda em 1200 cm^{-1} está ligada à ligação (C-O), presente na celulose e em grupos acetil, principalmente na hemicelulose. Esses resultados apresentados na Tabela 4.2 estão em conformidade com a literatura científica (Bruice, 2016).

Tabela 4.2 Resultados das análises FTIR: PC - Papel-Cartão, PPT - Polpa Pré-Tratada, PB - Polpa Branqueada e NFC - Nanofibras de Celulose.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Grupos Funcionais	Tipo de Vibração
3482	Hidroxila (OH)	Vibração axial (OH).
2922	Metileno (CH ₂)	Vibração axial (CH ₂).
1729	Carbonila (C=O)	Ligação (C=O) componentes como hemicelulose e lignina.
1636	Hidroxila (OH)	Deformação angular (OH) típica da água absorvida
1636	Ligação dupla carbono (C=C)	Vibração anel aromático da lignina (C=C).
1418	Metileno (CH ₂)	Deformação angular (CH ₂).
1200	Grupos acetila(-COCH ₃)	Ligação (C-O) está associada a um grupo acetila (-COCH ₃) componentes hemicelulose e celulose
702	Metileno (CH ₂)	Deformação angular (CH ₂).

A avaliação da superfície das Fibras Celulósicas e das Nanofibras de Celulose é essencial para compreender os efeitos dos procedimentos químicos aplicados, uma vez que as alterações nas características morfológicas impactam diretamente as propriedades físicas e químicas das fibras. Conforme descrito por (Leão, 2016; Rosa *et al.*, 2010), os tratamentos químicos promovem modificações significativas na estrutura das fibras, como a remoção de lignina, hemicelulose e impurezas superficiais, resultando em maior pureza e funcionalidade do material.

Na Figura 4.3, as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ilustram essas mudanças. A amostra (a) PC apresenta uma superfície mais irregular e áspera, característica de fibras não tratadas ou com tratamento inicial. A amostra (b) PPT, submetida a tratamentos químicos intermediários, exibe uma superfície parcialmente limpa, com sinais de despolimerização e remoção de componentes não-celulósicos. Por fim, a amostra (c) PB, após tratamento químico mais intensivo, demonstra uma superfície mais lisa e uniforme, evidenciando a eficácia do processo na purificação das fibras.

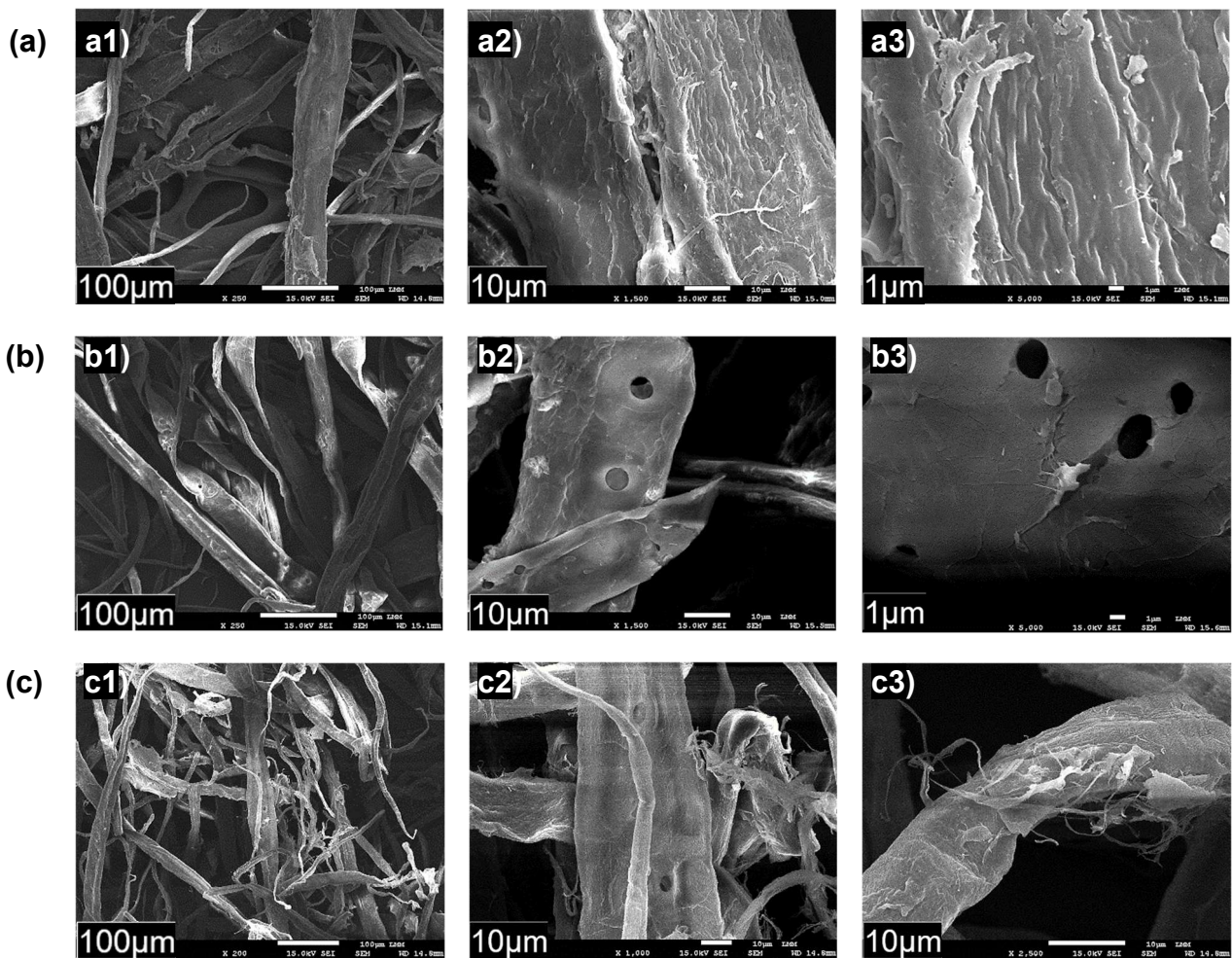


Figura 4.4 Micrografias das fibras celulósicas em MEV: (a) PC - Papel-Cartão; (b) PPT - Polpa Pré-Tratada; (c) PB - Polpa Branqueada.

As micrografias da amostra PC na Figura 4.4 (a1, a2 e a3), representando papel-cartão sem tratamento prévio, foram analisadas em diferentes ampliações (250X, 1500X e 5000X). Observou-se que as superfícies das fibras exibem uma textura rugosa e a presença de aglomerados, possivelmente devido à composição das fibras, que inclui celulose, hemicelulose e lignina, conforme mencionado por (Komal *et al.*, 2020).

As fibras PPT, conforme ilustrado na Figura 4.4 (b1, b2 e b3), foram submetidas a análises em diferentes ampliações (250X, 1500X e 5000X). Foi observada a presença de aglomerados na superfície de todas as amostras, indica que polpa pré-tratada alcalino (solução de NaOH) não eficaz na remoção total das impurezas presente nas fibras. Esses polpa pré-tratadas são processos que visam reduzir o tempo necessário para a acessibilidade química na segunda etapa de refinamento, conforme discutido por (Mokhena; John, 2020). O tratamento com NaOH ajuda a abrir a estrutura das fibras, tornando-as mais acessíveis para os agentes branqueadores que serão aplicados

posteriormente no processo, ou seja, facilitar a desintegração parcial das fibras. A sua presença dos vasos nas amostras indica que as fibras de celulose podem estar acompanhadas de outros componentes estruturais da planta, como o xilema, que contém os vasos condutores, conforme mencionado por (Sousa *et al.*, 2020).

As fibras PB, Figura 4.4 (c1, c2 e c3) foram analisadas em ampliações diferentes (200X, 1000X e 2500X). A reação usando NaClO_2 e ácido acético glacial efetivamente removeu impurezas, resultando em fibras de celulose branqueadas. A eficiência dos tratamentos pode ser vista na mudança na morfologia das fibras, que se tornaram mais finas, lisas e a despolimerização parcial da lignina nas regiões internas das fibras causou a desagregação das fibrilas. Durante a análise, observou-se a presença de pequenos vasos na superfície das amostras. Essas alterações são resultado à perda de uma grande parte da hemicelulose e dissolução da lignina, aumentando assim a fração de celulose que é semicristalina remoção da região amorfa da celulose durante o processo de branqueamento, que também eliminou os componentes não celulósicos que cobriam a superfície externa das fibras, conforme previsto por (Alhijazi *et al.*, 2020; Leão *et al.*, 2017).

As NFC, Figura 4.5 (a1 e a2) foram analisadas em diferentes ampliações (450X e 5000X) após passarem por todos os processos químicos: polpa pré-tratada, branqueamento e hidrólise ácida nos estudos anteriores (Leão, 2016; Rosa *et al.*, 2010). Nesta amostra, notou-se uma superfície substancialmente mais rugosa, com fibras entrecruzadas. Além disso, as bordas da superfície das nanofibras tornaram-se mais visíveis e nítidas.

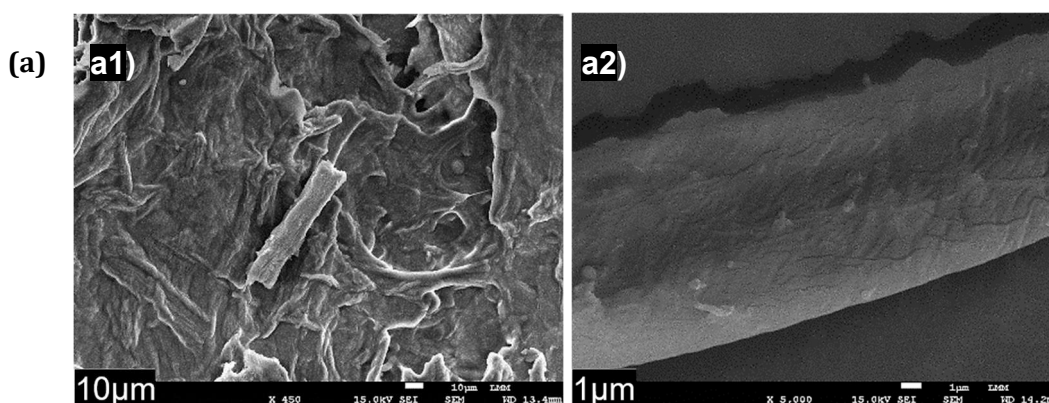


Figura 4.5 Micrografias das nanofibras em MEV: (a) NFC - Nanofibras de Celulose; com aumento de 450X para (a1) e 5000X para (a2).

Na Figura 4.6 (a1 e a2), são apresentadas micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). As nanofibras de celulose possuem comprimentos (L) variando de 6 a 41 nanômetros (nm) e diâmetros (D) entre 15 e 100 nanômetros,

nanômetros, conforme observado no estudo de (Tarrés *et al.*, 2018). Esses dados confirmam a precisão dos diâmetros previamente estimados.

Essa faixa de diâmetro é significativamente menor do que a comumente relatada na literatura, que geralmente varia entre 50 e 500 nm. De acordo com (Tarrés *et al.*, 2018), a produção de nanofibras de celulose com diâmetros menores pode resultar em propriedades mecânicas e de superfície aprimoradas, o que é crucial para aplicações em engenharia de tecidos e filtros de alta eficiência. Além disso, a pesquisa de (Araújo; Azevedo; Silva, 2022) destaca que nanofibras com diâmetros entre 154 a 185 nm podem se dispersar mais uniformemente em compósitos poliméricos, melhorando suas propriedades mecânicas e térmicas. Em resumo, a faixa de diâmetro de 6 a 41 nm das nanofibras de celulose não só está alinhada com a literatura científica, mas também oferece vantagens significativas para diversas aplicações industriais e engenharia.

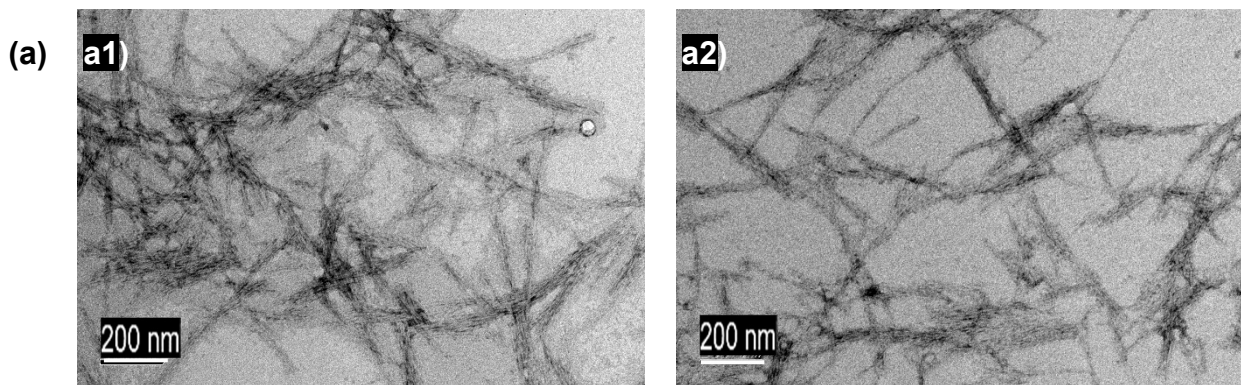


Figura 4.6 Microscopia eletrônica de transmissão dos nanofibras de celulose a partir do PC - papel-cartão (a) NFC – Nanofibras de celulose; com aumento de 15000X para (a1 e a2).

As imagens revelam características de fibras finas, alongadas e ligações interfibras. Este fenômeno, relatado por diversos autores nanofibras em ligações interfibras (Tarrés *et al.*, 2018) e fibras longas (Ventura-Cruz; Tecante, 2019) também foram encontrados em outras pesquisas (Tarrés *et al.*, 2017), apresentando semelhança.

Após a avaliação das características estruturais das amostras por meio das técnicas de difração de raios X e espectroscopia FTIR, foi possível obter uma compreensão detalhada dos componentes químicos e morfológica das fibras celulósicas e nanofibras. Com base nesses resultados, avançamos para a análise térmico desses materiais. Este estudo inclui a investigação da estabilidade térmica das amostras, como as amostras PC, PPT, PB e NFC, foi analisado as diferenças de degradação térmica, perda de massa e resíduos. A Figura 4.7 (a) apresenta o comportamento típico das curvas TG/DTG que

ilustram a degradação térmica das diferentes amostras, incluindo as PC - Papel-Cartão, PPT - Polpa Pré-Tratada, PB - Polpa Branqueada e NFC - Nanofibras de Celulose e Figura.

Além disso, observa-se na Figura 4.7 (b) as curvas de DSC da amostra PC e tratadas. É possível observar também, um comportamento similar entre as curvas, com destaque para a variação da amplitude dos eventos apresentados.

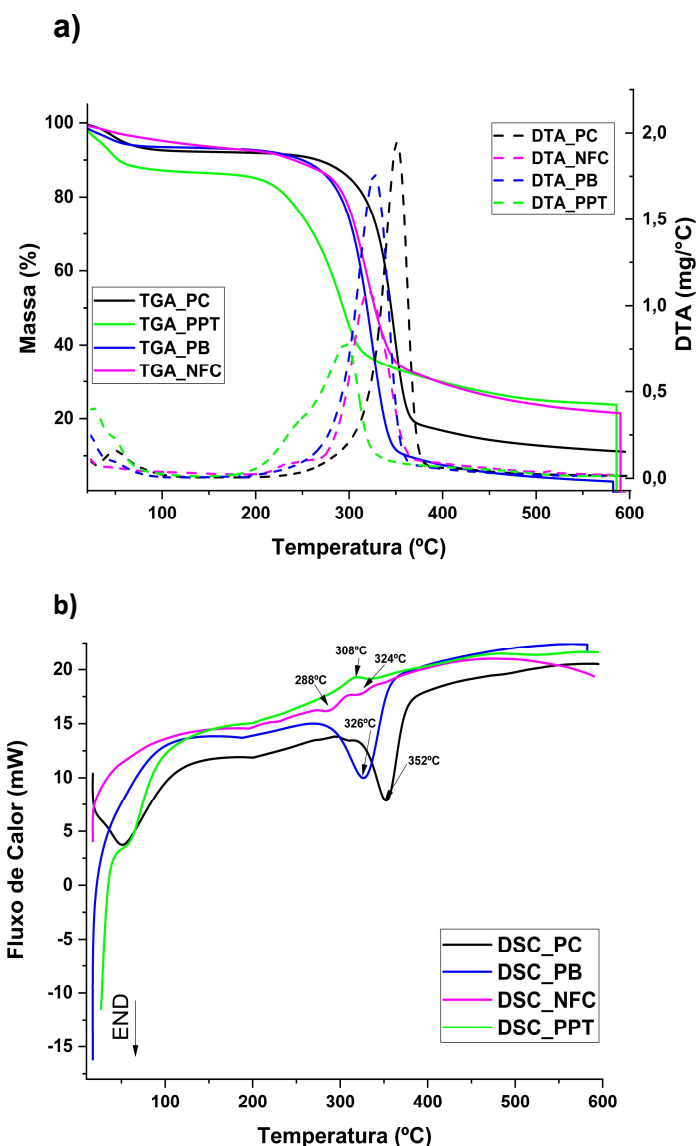


Figura 4.7 Análise Térmica: (a) TG e DTG da amostra PC e tratadas; (b) DSC da amostra PC e tratadas.

Notavelmente, observou-se que um evento térmico inicial ocorreu a temperaturas inferiores a 100°C em todas as amostras, e esse evento foi associado à eliminação da umidade presente nas amostras. Essa característica foi comum a todas as amostras e pode ser atribuída à perda de água de superfície e à umidade adsorvida. Na Tabela 4.3 está descrita a perda de massa das amostras em torno de 100 °C.

Tabela 4.3 Perda de massa em diferentes temperaturas da amostra PC e tratadas.

Amostra	Perda de Massa (%)				
	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C
PC	7,34	8,03	14,54	83,18	87,13
PPT	12,56	14,66	54,06	69,97	74,70
PB	6,32	7,16	25,15	92,28	95,49
NFC	4,75	7,48	22,44	70,37	76,09

Com base nos dados da tabela Tabela 4.3, observa-se que as amostras PC e PB apresentam uma maior resistência à degradação térmica a temperaturas mais baixas, enquanto a amostra PPT teve a menor perda de massa 74,70 % a 500 °C, e registrou uma perda de massa de 54,06% a 300 °C. A amostra PB se destaca por manter uma baixa perda de massa nas baixas temperaturas, indicando uma notável estabilidade térmica. A amostra NFC também exibe resistência à degradação térmica, principalmente a 400°C e 500°C. Isso sugere que os tratamentos superficiais conduziram à criação de uma estrutura mais resistente à degradação em temperaturas elevadas.

A análise das propriedades térmicas das fibras celulósicas tratadas revelou mudanças significativas em relação amostra PC. As fibras tratadas com PPT, PB e NFC apresentaram uma redução considerável na estabilidade térmica em comparação com amostra PC, que possuíam uma estabilidade térmica de 249,93°C. As fibras tratadas, por outro lado, variaram de 195,22°C (PPT) a 223,75°C (PB), o que indicou que os tratamentos químicos reduziram a resistência das fibras à degradação térmica, tornando-as mais suscetíveis a temperaturas mais baixas.

Além disso, foi observado um aumento no teor de resíduos nas fibras tratadas, especialmente nas amostras PPT (23,75%) e NFC (21,58%), em comparação com as fibras PC (11,27%). Esse aumento nos resíduos pode ter sido atribuído à decomposição da celulose, que, ao ocorrer durante os processos de tratamento, resultou em maior acúmulo de carbono nas fibras, contribuindo para o aumento dos resíduos após a decomposição, como mencionado em outros estudos (Falk *et al.*, 2019).

Os detalhes específicos desse comportamento térmico das amostras analisadas estão apresentados na Tabela 4.4. O ponto relevante foi a redução das temperaturas de degradação das fibras tratadas, refletindo a alteração da composição química das fibras, o que as tornou mais propensas à degradação térmica em temperaturas mais baixas. Observou-se, as fibras tratadas com PPT mostraram Tonset (238,64°C) e Tendset

(334,86°C) significativamente mais baixos que as fibras PC, que apresentaram Tonset (316,35°C) e Tendset (365,85°C).

Tabela 4.4 Propriedades térmicas das PC - papel cartão e tratadas.

Amostra	Estabilidade Térmica (°C)	T _{pico} (°C)	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	Resíduos (%) em 600°C
PC	249,93	352,48	316,35	365,85	11,27
PPT	195,22	303,11	238,64	334,86	23,75
PB	223,75	338,67	289,63	346,82	3,07
NFC	220,44	325,44	282,32	360,61	21,58

Essas mudanças nas propriedades térmicas impactaram diretamente as aplicações das NFC. Embora a maior pureza obtida nas fibras tratadas (como PPT e NFC) possa resultar em nanofibras de celulose mais puras, adequadas para aplicações como engenharia de tecidos e materiais biocompatíveis, a redução da estabilidade térmica limitou o uso dessas nanofibras em ambientes de alta temperatura. A maior dispersão observada nas fibras tratadas também pode ter sido vantajosa em compósitos, pois a pureza da celulose favoreceu a interação das nanofibras com matrizes poliméricas, melhorando suas propriedades mecânicas e térmicas, como mencionado em outros estudos (Araújo; Azevedo; Silva, 2022).

Entretanto, é importante destacar que a menor estabilidade térmica das fibras tratadas, especialmente as PPT e NFC, restringiu sua aplicação em indústrias que exigem resistência a altas temperaturas, como a automotiva e a aeroespacial. Portanto, as nanofibras obtidas de fibras tratadas podem ter sido mais adequadas para aplicações em que as propriedades mecânicas e de dispersão sejam mais relevantes do que a resistência térmica, como em embalagens, filmes de barreira e materiais para engenharia de tecidos.

Além disso, a Figura 4.5 (b) apresenta as curvas de DSC da amostra PC e das amostras tratadas. Os detalhes resumidos das propriedades térmicas obtidas por DSC para essas amostras estão descritos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Propriedades térmicas DSC da amostra e tratadas.

Amostra	T _{d1} (°C)	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	ΔH (J/g)	T _{d2} (°C)	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	ΔH (J/g)
PC	353,52	321,35	374,68	69,18	-	-	-	-
PPT	306,67	288,16	322,51	75,71	-	-	-	-
PB	328,13	284,33	357,07	109,56	-	-	-	-
NFC	288,75	271,94	304,18	51,02	324,17	271,94	304,18	54,05

Os resultados obtidos na tabela 4.5 da análise térmica das amostras PC, PPT, PB e NFC revelaram diferentes comportamentos em relação aos eventos térmicos observados. Para a amostra PC, foi observado um único evento térmico, com uma temperatura de transição (T_{d1}) registrada a 353,52 °C. Este evento pode ser atribuído a um fenômeno físico-químico, possivelmente relacionado à decomposição da amostra, caracterizado por uma entalpia ΔH de 69,18 J/g, indicando a absorção de calor durante o processo, o que sugere uma reação endotérmica. Da mesma forma, a amostra PPT exibiu um único evento térmico, com uma T_{d1} de 306,67°C e uma ΔH de 75,71 J/g. Já para a amostra PB, o evento térmico foi caracterizado por uma T_{d1} de 328,13°C e uma ΔH de 109,56 J/g, confirmando mais uma vez a natureza endotérmica do processo. Por fim, a amostra NFC apresentou dois eventos térmicos distintos, com T_{d1} em 288,75°C e T_{d2} em 324,17°C, ambos com ΔH positiva, indicando absorção de calor e, portanto, comportamento endotérmico.

As diferenças nas temperaturas de transição térmica (T_{d1} e T_{d2}) e nas entalpias (ΔH) evidenciam variações na composição química e na estrutura dos materiais. A amostra PC destaca-se por sua maior estabilidade térmica, enquanto a NFC apresenta uma composição mais complexa, refletida na ocorrência de dois eventos térmicos distintos. Esses comportamentos oferecem insights importantes para aplicações específicas, onde a estabilidade térmica e a reatividade são fatores determinantes. Essas propriedades são especialmente relevantes na engenharia, abrangendo o desenvolvimento de materiais compósitos de alta resistência, dispositivos de eletrônica flexível, tecidos tecnológicos e produtos sustentáveis (Duarte Urueña *et al.*, 2021; Leão *et al.*, 2017).

4.3 Análise dos Resultados do Alumínio e Óxido de Alumínio

Os difratogramas na Figura 4.8 mostram a difração de raios-X e os ângulos de pico (15,3°, 28,5°, 32°, 38,5° e 44,7°), revelando a presença de fases cristalinas de nanopartículas de óxido de alumínio - Al_2O_3 nas formas α e γ . As fases polimórficas identificadas nos difratogramas influenciam significativamente as propriedades e as potenciais aplicações do Al_2O_3 .

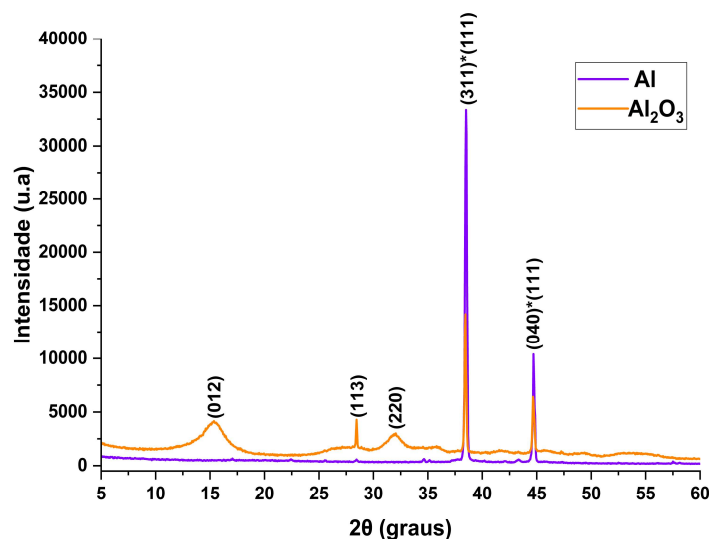


Figura 4.8 DRX apresenta as fases do Al - alumínio e Al₂O₃ - óxido de alumínio.

Na Tabela 4.6, são resumidos os picos de difração de raios-X para o alumínio, incluindo as distâncias interplanares (*d*) e os índices *hkl* correspondentes. Os principais picos observados a 38,5° e 44,7° (*2θ*) podem ser associados aos planos *(111) e *(200) do cristal de alumínio, conforme a literatura (González-Castaño *et al.*, 2020; Koroleva *et al.*, 2007).

Tabela 4.6 Resumo dos picos de difração de raios-X do Al - alumínio.

Pico (Ângulo de Difração <i>2θ</i>)	Distância Interplanar (<i>d</i>) [Å]	Fase (Polimórfica)	Planos (Índices <i>hkl</i>)
38,5°	2,33Å	Alumínio	*(1 1 1)
44,7°	2,03 Å	Alumínio	*(2 0 0)

As nanopartículas de alumina estão associadas a quatro polimorfos principais, nomeadamente α , θ , γ e κ . A mudança de fase polimórfica está vinculada a variações nos parâmetros críticos da rede cristalina, como o diâmetro e a densidade das partículas (Nduni; Osano; Chaka, 2021). A Tabela 4.7 resume os picos de difração de raios-X do Al₂O₃, destacando as fases polimórficas e os possíveis índices *hkl*. A identificação dessas fases é crucial para determinar as propriedades do material e suas possíveis utilizações em diferentes setores industriais.

Tabela 4.7 Resumo dos picos de difração de raios-X do Al₂O₃ - óxido de alumínio.

Pico (Ângulo de Difração 2θ)	Distância Interplanar (d) [Å]	Fase (Polimorfo)	Planos (Possíveis Índices hkl)
15,3°	5,78Å	α-Al ₂ O ₃ (alfa-Alumina)	(012)
28,5°	3,13 Å	γ-Al ₂ O ₃ (Gama-Alumina)	(113)
32,0°	2,79 Å	γ-Al ₂ O ₃ (Gama-Alumina)	(220)
38,5°	2,33 Å	γ-Al ₂ O ₃ (Gama-Alumina)	(311)
44,7°	2,03 Å	γ-Al ₂ O ₃ (Gama-Alumina)	(040)

O primeiro pico foi identificado como a fase α-Al₂O₃ (alfa-alumina), é conhecida por sua elevada estabilidade térmica e mecânica, características que a tornam especialmente adequada para aplicações que demandam resistência a altas temperaturas e desgaste, conforme evidenciado em estudos (Manzoni, Fahl e Zobel, 2024). Além disso, a fase α-Al₂O₃ possui menor área de superfície e porosidade quando comparada a outras fases do Al₂O₃, sendo mais utilizada em aplicações refratárias e abrasivas devido à sua estrutura cristalina hexagonal densa. No presente estudo, a presença da fase α-Al₂O₃ foi confirmada no pico de difração a 15,3° (2θ), correspondente aos planos cristalinos (012). Estudos adicionais indicaram que essa fase pode conter nanopartículas, mantendo sua elevada estabilidade térmica (Nduni, Osano e Chaka, 2021).

Por outro lado, a γ-Al₂O₃ (gama-alumina) é conhecida por suas características opostas às da α-Al₂O₃, apresentando elevada área de superfície e porosidade, propriedades fundamentais para aplicações catalíticas e adsorventes. Essa fase possui estrutura cristalina cúbica ou tetragonal e é considerada metaestável, podendo se transformar em α-Al₂O₃ quando submetida a altas temperaturas. Os picos de difração a 28,5°, 32,0°, 38,5° e 44,7° (2θ) foram atribuídos à γ-Al₂O₃, correspondendo aos planos cristalinos (113), (220), (311) e (040), respectivamente. O segundo pico, aproximadamente em 2θ = 28,5°, foi associado aos planos cristalinos (113), conforme indicado por estudos anteriores (Wahab; Alam, 2022). Os picos em 2θ = 32,0° e 38,5° corresponderam aos planos (220) e (311), típicos de cristais formados por nanopartículas de γ-Al₂O₃, conforme registrado na literatura e no cartão JPCDS: 10-0425 (Ahmed *et al.*, 2021). Por fim, o pico aproximadamente em

$2\theta = 44,7^\circ$ foi compatível com os planos (040) da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, também reportado em estudos anteriores (Wahab; Alam, 2022).

Assim, enquanto a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ destaca-se por sua estabilidade térmica, baixa porosidade e aplicações refratárias, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é valorizada por sua alta porosidade, maior área superficial e uso em processos catalíticos e adsorventes, representando fases complementares para diferentes aplicações tecnológicas no setor industrial.

Não foram identificados outros picos de difração que indiquem outras impurezas ou outras fases de alumina. Os tamanhos médios de cristalito estimados (D , nm) das nanopartículas de alumina preparadas foram determinados usando a fórmula de Debye-Sherrer na Eq. 3.11 relatado. O tamanho médio da partícula individual ficou aproximadamente 2 nm. Alguns estudos de difração de raios-X (XRD) das nanopartículas de Al_2O_3 da Alumina revelaram diâmetro médio em 2,524 nm (Wahab; Alam, 2022) 66,5144 nm (Nduni; Osano; Chaka, 2021) e aproximadamente 7 nm, 15 nm e 23 nm, respectivamente (Xu *et al.*, 2021).

Embora o tamanho médio de 2 nm não seja comum, ele não é improvável e reflete condições de síntese altamente controladas. A raridade desse tamanho médio está mais associada à técnica utilizada para evitar a aglomeração e ao custo elevado no processo químico necessário para alcançar partículas tão pequenas. No entanto, a obtenção do diâmetro dessas partículas apresentou uma excelente distribuição de tamanho, o que é essencial para suas aplicações em áreas como catálise (Manzoni; Fahl; Zobel, 2024) e aplicações no campo do micro e nanoeletrônica (Nduni; Osano; Chaka, 2021), onde a alta área superficial e a reatividade são fundamentais.

A Figura 4.9 apresenta os espectrogramas das amostras (a) Al, Laminado, e (b) Al_2O_3 , na faixa de frequência entre 4000 a 500 cm^{-1} .

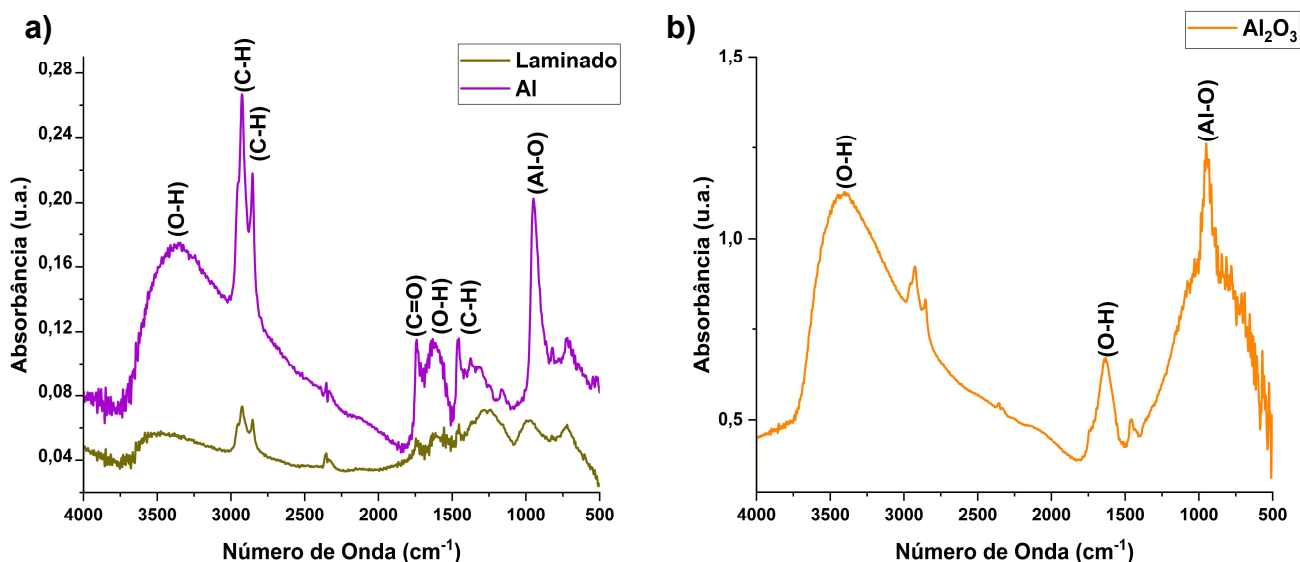


Figura 4.9 Espectros de FTIR: (a) Remoção do Al - alumínio e laminado de Al; (b) Al_2O_3 – óxido de alumínio.

Nos espectros da extração do alumínio (Al) e da folha de alumínio a presença da banda de absorção em 3362 cm^{-1} e 1629 cm^{-1} , essas bandas indicam a presença da vibração axial e deformação angular da ligação O-H. Esses resultados sugerem a presença de água absorvida na superfície da amostra.

Outras bandas relevantes foram encontradas nas frequências de 2937 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} e 1453 cm^{-1} , que correspondem às vibrações axiais e angulares da ligação C-H. Indicando a presença de grupos metileno (CH_2) na amostra. A presença dessa banda sugere a possibilidade de resíduos orgânicos, conforme apresentado no espectro do laminado, já existia a presença do (C-H).

Banda em 1744 cm^{-1} , está relacionada à ligação carbono e oxigênio C=O. Indica a presença de grupos carbonila presente nos resíduos orgânicos provenientes do material extraído.

Por fim, foi observado uma banda em 951 cm^{-1} , associada à ligação Al-O do grupo AlO_4 . Sua presença indica a presença de ligações entre o alumínio (Al) e o oxigênio (O) na amostra, isso ocorre devido a sua formação de óxido de alumínio na superfície do Al exposto ao ar, como esperado.

Os resultados obtidos na análise da folha de alumínio comercial utilizado no trabalho (Nduni; Osano; Chaka, 2021) demonstram semelhanças com os resultados mencionados nos espectros de absorção. Além disso, a identificação da banda em 951 cm^{-1} relacionada

à ligação Al-O na folha de alumínio comercial indica a possível formação de óxido de alumínio na sua superfície, como observado nos resultados anteriores.

Os resultados apresentados na Tabela 4.8, resumo dos resultados da Al e Laminado estão em consonância com os achados documentados na literatura científica (Al Mahmood; Hossain; Sahajwalla, 2019).

Tabela 4.8 Espectros de FTIR: (a) Amostra Al - alumínio e Laminado de Al.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Grupos Funcionais	Tipo de Vibração
3362	OH (Hidroxila)	Vibração axial da ligação O-H
2937	CH ₂ (Metileno)	Vibração axial da ligação C-H
2854	CH ₂ (Metileno)	Deformação angular da ligação C-H
1744	C=O (Carbonila)	Vibração da ligação carbono e oxigênio (C=O)
1629	OH (Hidroxila)	Deformação angular da ligação O-H
1453	CH ₂ (Metileno)	Deformação angular da ligação C-H
951	Al-O (grupo AlO ₄)	Vibração da ligação Al-O (grupo AlO ₄)

Na Figura 4.9 (b) apresentam espectros do Al₂O₃, foram identificadas bandas de absorção em 3399 cm⁻¹ e 1636 cm⁻¹, associadas às vibrações da ligação O-H, sugerindo a presença de grupos hidroxila (OH). Além disso, foi observada uma banda em 950 cm⁻¹, indicando a presença da vibração da ligação (Al-O), característica do óxido de alumínio. Os espectros das partículas de óxido de alumínio sintetizadas e padrão apresentam semelhanças, com vários picos comparando com outros estudos conforme esperado (Nduni; Osano; Chaka, 2021). Esses resultados são resumidos na Tabela 4.9 abaixo.

Tabela 4.9 Espectros de FTIR: (b) Al₂O₃ – óxido de alumínio.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Grupos Funcionais	Tipo de Vibração
3399	O-H (Hidroxila)	Vibração axial O-H
1636	O-H (Hidroxila)	Deformação angular O-H
950	Al-O (Alumínio-Oxigênio)	Vibração da ligação Al-O

Os espectros de FTIR das amostras de alumínio e óxido de alumínio identificam grupos funcionais, como O-H e Al-O, que estão diretamente associados à estrutura cristalina das amostras. Essa relação foi confirmada pela análise de DRX, que revelou a formação das fases cristalinas correspondentes.

A Figura 4.10 apresenta detalhamento da estrutura externa da amostra obtidas por MEV para as amostras analisadas, destacando a superfície da amostra (a), referente ao Al e a amostra (b), correspondente Al₂O₃. As imagens fornecem informações detalhadas sobre a morfologia das superfícies, evidenciando as características estruturais e a topografia das amostras, o que complementa os dados obtidos por FTIR e DRX.

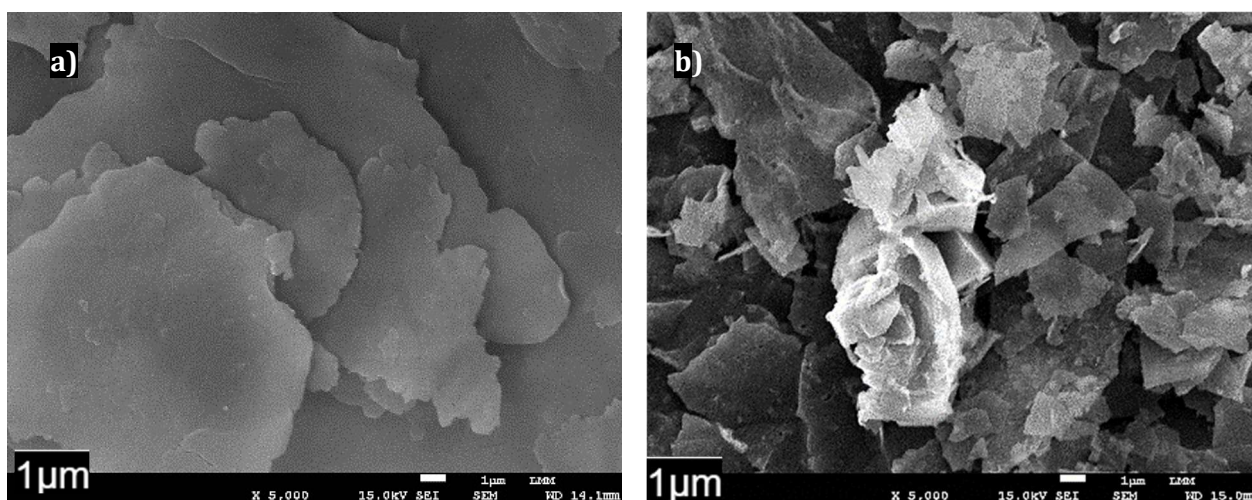


Figura 4.10 Imagens do MEV: (a) Al – alumínio; (b) Al₂O₃ – óxido de alumínio; com aumento de 5000X para (a) e (b).

A micrografia do alumínio na Figura 4.9 (a) mostra o alumínio retirado de embalagens cartonadas pós-consumo, com uma ampliação de 5000X. As imagens revelam superfícies

não homogêneas, lisas, com a presença de lâminas de diversos tamanhos, sem identificação de resíduos ou materiais diferentes além do alumínio.

Na Figura 4.10 (b), ao ampliar o Al_2O_3 em 5000X, a superfície demonstra falta de uniformidade, com lâminas de diferentes tamanhos distribuídas de forma irregular. Essa observação está alinhada com a literatura, que descreve as partículas de Al_2O_3 como tendo morfologia lamelar (Saleh *et al.*, 2023).

Essa comparação das duas amostras (a) e (b) destaca as semelhanças na textura não homogênea e as lamelas sobrepõem entre-se desordenadas e paralelamente entre si, e em relação a essa superfície, (como se fossem folhas, umas sobre as outras).

A Figura 4.11 mostra as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), para as amostras analisadas Al e Al_2O_3 .

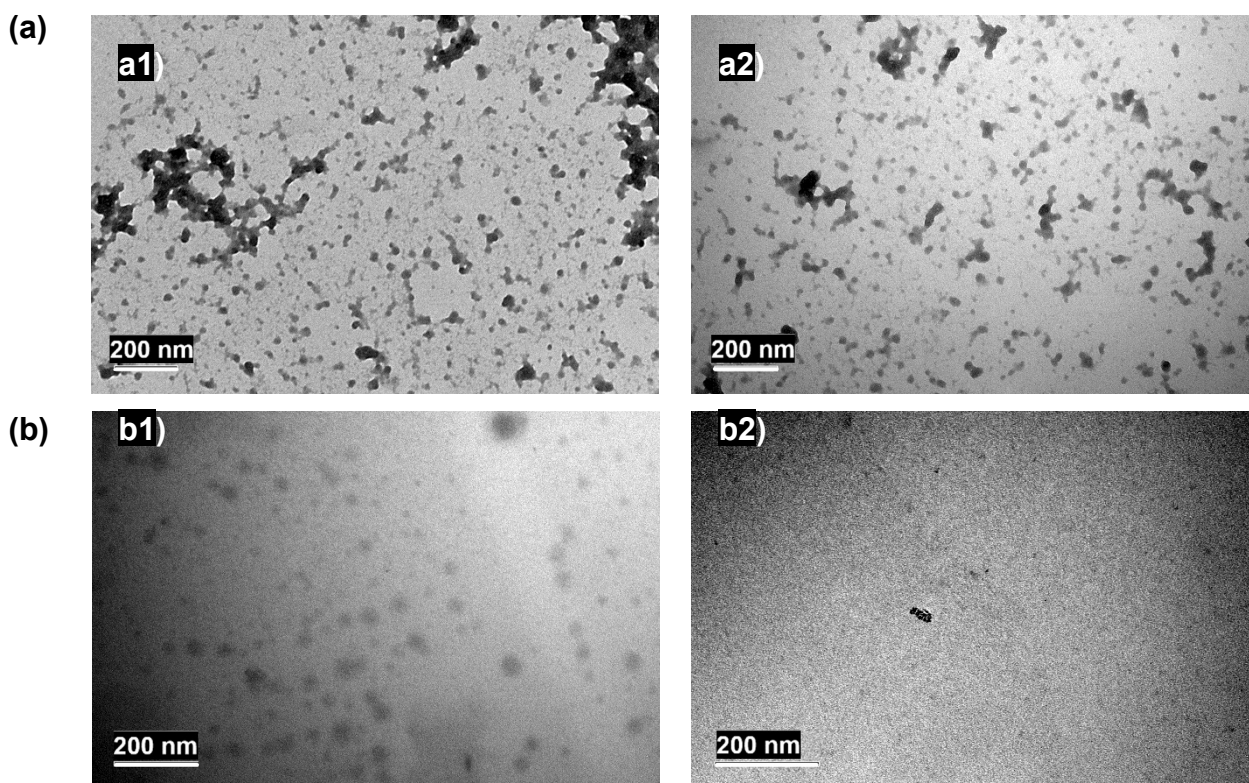


Figura 4.11 Imagens do MET: (a) Al, (b) Al_2O_3 ; com aumento de 15000X para (a1 e a2).

Na Figura 4.11 (a1 e a2), foram realizadas análises da amostra de Al com um aumento de 15.000X. Os resultados revelaram um diâmetro médio de aproximadamente 5 nanômetros (nm). Em estudos anteriores, a média do tamanho das nanopartículas de alumínio variou de 40 a 110 nm, sendo que estas partículas são esféricas e possuem uma camada de passivação de óxido amorfo, com uma espessura que varia entre 2 e 3 nm (KIM,

2008). Outro estudo descreveu a microestrutura do alumínio nanocristalino, revelando um tamanho médio de grão de 4,5 nm (Guan; Liang; Branicio, 2022).

A Figura 4.11 (b1 e b2), referente à amostra de Al_2O_3 , foi observado que o diâmetro médio das nanopartículas é de 2 nm, com a presença de partículas de tamanhos variados. Segundo a literatura, o Al_2O_3 apresenta uma espessura que varia entre 3-4 nanômetros (Mafra Mendes Freitas Santos *et al.*, 2023), e há relatos de partículas das fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com tamanhos médios de 63,763 nm e 66,5144 nm, respectivamente (Nduni; Osano; Chaka, 2021), além de partículas da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com diâmetro médio de aproximadamente $2,5 \pm 1$ nm (Wahab; Alam, 2022).

O tamanho médio de 2 nm não seja comum, ele não é impossível de ser alcançado e reflete um processo de síntese controlado. A raridade desse tamanho está relacionada principalmente à técnica utilizada para evitar a aglomeração das partículas, além do elevado custo do processo químico necessário para obter nanopartículas. O controle rigoroso das condições de síntese, como temperatura, concentração de reagentes e o uso de estabilizantes, foi fundamental para alcançar esse tamanho específico, demonstrando que, apesar dos desafios, é possível produzir nanopartículas de alumina com partícula aproximadamente de 2 nm e desempenho, como evidenciado no processo de obtenção de óxido de alumínio a partir de folhas de alumínio, conforme descrito por (Nduni *et al.* 2021).

Para complementar a análise, no presente estudo, realizamos uma análise térmica do material Al e Al_2O_3 . A Figura 4.12 apresenta os resultados da análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), onde observamos os comportamentos térmicos distintos das amostras. A análise DSC permitiu identificar as transições térmicas e as reações endotérmicas associadas aos materiais, proporcionando informações importantes sobre a estabilidade térmica e as características de decomposição das amostras.

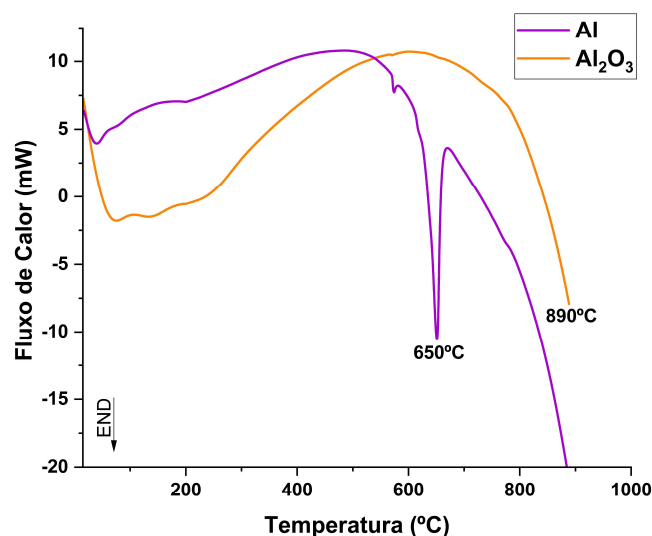


Figura 4.12 Análise térmica DSC do Al - alumínio e Al₂O₃ – óxido de alumínio.

Na Figura 4.12, é claramente observada a presença de um único pico endotérmico, que indica o ponto de fusão T_m da amostra de Al, medido a 650,08 °C. Esses resultados foram comparados com a literatura, que relata o ponto de fusão do Al em torno de 660 °C (Etmnanbakhsh; Reza Allahkaram, 2023). A área sob o pico endotérmico na curva DSC representa a entalpia de fusão ΔH , em 5,35 J/g esse valor indica a absorção de calor durante o processo de fusão. O processo termoanalítico iniciou a uma temperatura inicial T_{onset} de 614,11 °C e concluiu a uma temperatura final T_{endset} de 660,89 °C. No entanto, devido às limitações da temperatura operacional, apenas foi possível obter uma temperatura inicial de 614,11 °C para o Al, em conformidade com o ponto de fusão Al₂O₃, relatado como 2072 °C na literatura (Klett *et al.*, 2023). Os detalhes completos da análise de DSC estão apresentados na Tabela 4.10, onde são descritas as propriedades térmicas tanto do Al quanto do Al₂O₃.

Tabela 4.10 Propriedades térmicas DSC do Al e Al₂O₃.

Amostra	T_m (°C)	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	ΔH (J/g)
Al	650,08	614,11	660,89	5,35
Al ₂ O ₃	-	794,75	-	-

Os resultados obtidos estão alinhados com a literatura, confirmando o ponto de fusão do alumínio e destacando a estabilidade térmica do Al₂O₃, que não apresentou ponto de fusão, isso reforça aplicação em ambientes de alta temperatura para conseguir obter um

ponte de fusão. O alumínio, incluindo a entalpia de fusão, oferece dados úteis para aplicações que exigem controle térmico, como fundição e manufatura.

4.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS DO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para analisar as amostras, revelando a presença de duas camadas distintas: uma camada superior de tonalidade amarelada escura (PEBD-a) com menor densidade em comparação com a segunda camada situada na parte inferior, que apresentava coloração amarelo claro (PEBD-b), possivelmente presença de água. Os resultados da espectroscopia de infravermelho abrangeram a faixa de 4000 a 500 cm^{-1} e estão apresentados na Figura 4.13. Essa análise permitiu investigar as características químicas e estruturais das diferentes camadas presentes nas amostras de PEBD's.

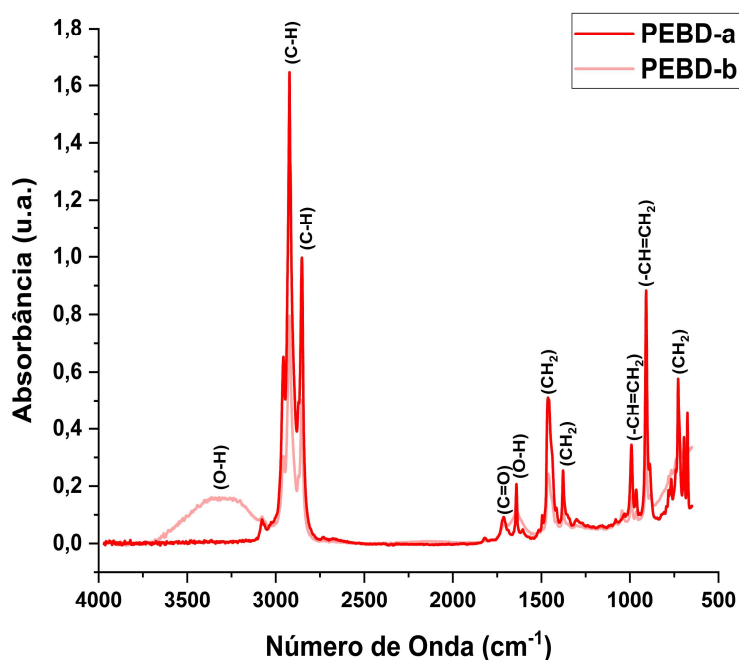


Figura 4.13 Espectro de FTIR das amostras: PEBD-a e PEBD-b.

Na amostra PEBD-b, a presença das bandas de absorção em 3323 cm^{-1} e 1645 cm^{-1} no espectro indica a vibração axial e angular na ligação O-H, evidenciando a presença de grupos hidroxila da água.

Posteriormente, tanto as amostras PEBD-a quanto PEBD-b apresentaram bandas características nas frequências de 2925-2854 cm^{-1} , indicando a presença do grupo CH_2 na cadeia polimérica principal, como esperado (Georgiopoulou *et al.*, 2021). Além disso, a

banda em 1724 cm^{-1} sinaliza a presença da ligação carbonila (C=O), predominantemente encontrada nos segmentos éster da cadeia polimérica.

Também foram observadas vibrações angulares de (CH_2) na faixa de 1460-1377 cm^{-1} e a 729 cm^{-1} , sendo esta última associada à deformação angular de (CH_2). É importante mencionar que essas faixas apresentam ombros em torno de 729 cm^{-1} e 1460-1377 cm^{-1} , respectivamente, atribuídos ao caráter ramificado do PEBD. Finalmente, a absorvência na região de 998-906 cm^{-1} corresponde ao grupo vinil ($-\text{CH}=\text{CH}_2$).

Para informações detalhadas dos resultados do espectro PEBD, são apresentados na Tabela 4.11. O espectro FTIR confirma que o material recuperado é polietileno de baixa densidade, confirmado por estudos anteriores (Jung *et al.*, 2018; Georgiopoulou *et al.*, 2021), devido à correspondência das bandas de absorção com as características esperadas para esse tipo de polímero.

Tabela 4.11 Resultados das análises FTIR do PEBD – Polietileno de Baixa Densidade.

Número de Onda (cm^{-1})	Grupos Funcionais	Tipo de Vibração
3323	Hidroxila da água (O-H)	Vibração axial na ligação O-H
2925-2854	Carbono-hidrogênio (CH)	Grupo carbono-hidrogênio (CH) na cadeia polimérica principal
1724	Carbonila (C=O)	Ligação carbonila (C=O) em segmentos éster da cadeia polimérica
1645	Hidroxila da água (O-H)	Deformação angular na ligação O-H
1460-1377	Metileno (CH_2)	Deformação angulares de (CH_2) associadas à estrutura ramificada do PEBD
998-906	Grupo vinil ($-\text{CH}=\text{CH}_2$)	Grupo vinil ($-\text{CH}=\text{CH}_2$)
729	Metileno (CH_2)	Deformação angular de (CH_2) relacionada à estrutura ramificada do PEBD

Neste estudo, realizamos uma análise térmica abrangente do material PEBD. A Figura 4.16 (a) exhibe o comportamento típico das curvas TG/DTG, ilustrando a degradação térmica desta única amostra de PEBD, enquanto a Figura 4.16 (b) apresenta os resultados da análise DSC.

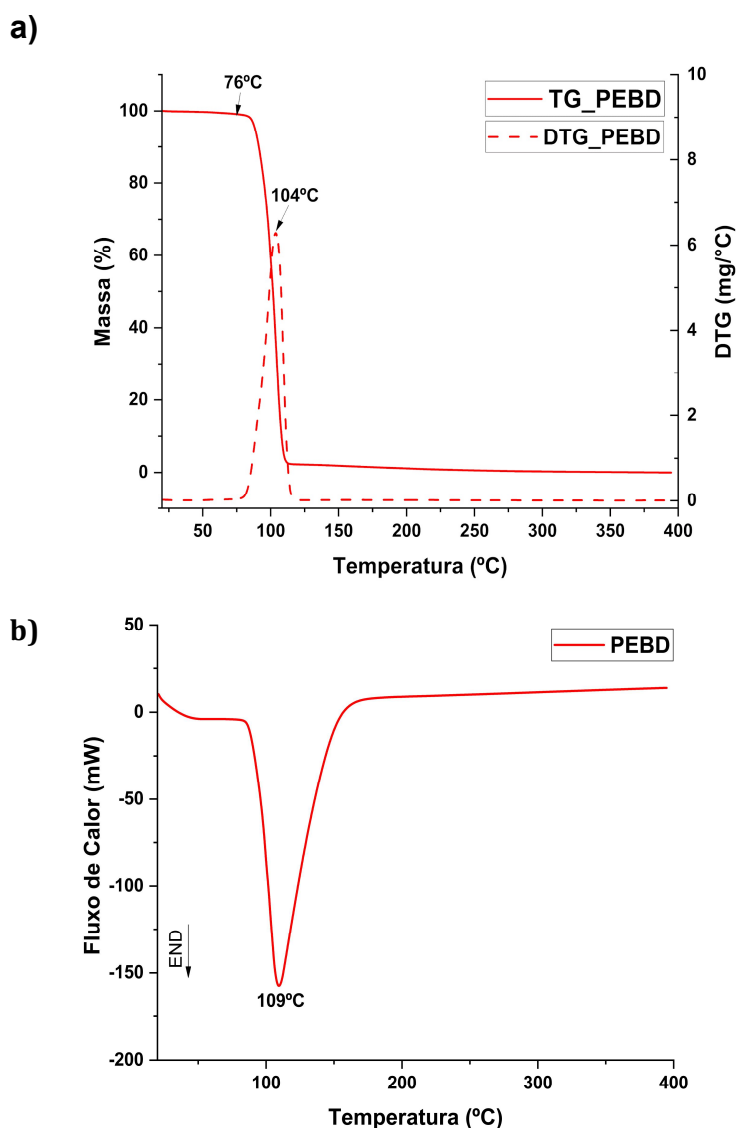


Figura 4.14 Análise térmica: (a) TG e DTG do PEBD; (b) DSC do PEBD.

Nas Figuras 4.14 (a), foram apresentadas as Curvas TG e DTG da amostra de PEBD no estado líquido. Notavelmente, observou-se que a maior perda de massa ocorreu a partir de 200°C, totalizando 98,88% da massa do material, um valor que difere dos resultados de estudos anteriores que indicavam o início da degradação a partir de 422°C, mas vale ressaltar que esse valor se refere à amostra de PEBD no estado sólido, conforme mencionado por (Georgiopoulou *et al.*, 2021). A variação significativa nas volatilidades em relação à temperatura pode ser atribuída ao uso do sistema de separação PEBD com Al, conforme explicado por (Falla, 2018). A degradação rápida e simultânea da amostra de PEBD observada na curva TG pode ser atribuída ao estado líquido da amostra, que facilita a transferência de calor e acelera a quebra das ligações moleculares, à aplicação prévia de calor durante o processo de separação, que pode ter causado uma degradação parcial da

estrutura polimérica, e às características específicas do PEBD, que possui uma estrutura molecular ramificada (Falla, 2018; Geueke; Groh; Muncke, 2018).

A estabilidade térmica registrada a 76,80 °C sugere que, nessa temperatura específica, o PEBD não sofre degradação térmica significativa. O registro do início da degradação térmica, com T_{onset} a 91,34 °C, e o final da degradação térmica, com T_{endset} a 109,73 °C, indicam que ocorreu um processo térmico distinto no PEBD nessa faixa de temperatura. O pico observado na curva DTG em T_{pico} em 104,42 °C sugere a ocorrência de um evento térmico significativo. Alguns estudos afirmam que isso possivelmente indica uma transição de fase de decomposição (Georgiopoulou *et al.*, 2021). Sendo que o ponto de decomposição do PEBD é de 115 °C, pode se afirmar que o valor encontrado é próximo. A Tabela 4.12 descreve a perda de massa das amostras na faixa de temperatura de 100 a 300 °C, juntamente com suas propriedades térmicas.

Tabela 4.12 Resumos das perdas de massa em diferentes temperaturas e suas propriedades térmicas do PEBD – Polietileno de Baixa Densidade.

Amostra	Perda de Massa (%)			
	100 °C	200 °C	300 °C	Resíduos (%) em 400°C
PEBD	36,42	98,88	99,73	0,03
	Estabilidade Térmica (°C)	T_{pico} (°C)	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)
	76,80	104,42	91,34	109,73

Na Figura 4.14 (b), podemos observar as curvas de DSC da amostra de PEBD. É notável a presença de um único pico endotérmico, indicando degradação (T_d) da amostra, o qual foi medido em 109,50 °C. A área sob o pico endotérmico na curva DSC representa a entalpia ΔH 237,26 J/g. Esse valor corresponde à quantidade de calor absorvida durante o processo de mudança de fase. O processo térmico teve início a uma temperatura inicial T_{onset} de 90,51 °C e concluiu a uma temperatura final T_{endset} de 151,06 °C. Os dados completos da análise de DSC estão apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 Propriedades térmicas DSC do PEBD – Polietileno de Baixa Densidade.

Amostra	T_d (°C)	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	ΔH (J/g)
PEBD	109,50	90,51	151,06	237,26

A amostra exibe um degradação com um valor de T_d de 109,50 °C, o que está em consonância com a faixa de temperatura na literatura, que é geralmente relatada na região de 110 a 115 °C (Cozzarini; Marsich; Ferluga, 2023). Apesar disso, a ausência de picos associados a transições semicristalinos e o comportamento térmico distinto indicam que a amostra pode ter perdido ou reduzido significativamente sua cristalinidade devido ao processo de separação adotado na metodologia.

A degradação rápida e simultânea da amostra de PEBD observada na curva TG pode ser atribuída ao estado líquido da amostra, que facilita a transferência de calor e acelera a quebra das ligações moleculares, à aplicação prévia de calor durante o processo de separação, que pode ter causado uma degradação parcial da estrutura polimérica, e às características específicas do PEBD, que possui uma estrutura molecular ramificada (Falla, 2018; Geueke; Groh; Muncke, 2018). Esses fatores combinados indicam que a amostra pode ter perdido sua cristalinidade, tornando-se amorfa, conforme sugerido pela ausência de picos de transições semicristalinas na curva DSC e pelo comportamento térmico distinto observado nas análises TG e DSC (Georgiopoulou *et al.*, 2021; Cozzarini; Marsich; Ferluga, 2023).

5 CONCLUSÃO

A reciclagem de embalagens cartonadas demonstrou ser uma abordagem viável para a redução de resíduos sólidos provenientes do setor alimentício. Este trabalho apresentou uma metodologia eficaz para o reaproveitamento de materiais constituintes dessas embalagens, como PC, Al e PEBD, evidenciando seu potencial para diversas aplicações industriais.

As amostras de PC foram submetidas a processos químicos que resultaram na obtenção de NFC com diâmetros médios de 6 a 9 nm e comprimentos entre 41 e 138 nm. As NFC apresentaram modificações significativas na estrutura, incluindo redução de impurezas e aumento da cristalinidade com o avanço dos processos químicos, refletindo em melhorias nas propriedades do material. Adicionalmente, as NFC demonstraram resistência térmica satisfatória, com estabilidade variando entre 195,22°C e 249,93°C, e comportamento positivo mesmo a temperaturas mais elevadas, como 400°C e 500°C. Contudo, fibras obtidas de amostras de PC, PPT e PB apresentaram maior estabilidade térmica em comparação às NFC, embora as propriedades obtidas ainda sejam relevantes para aplicações práticas.

Esses resultados confirmam a hipótese de que os tratamentos químicos alteraram a composição química das fibras, tornando-as mais suscetíveis à degradação térmica em altas temperaturas. Apesar disso, as propriedades térmicas de todas as amostras PC, PPT, PB e NFC, demonstraram comportamento similar, indicando que os tratamentos aplicados não afetaram significativamente as transições térmicas. Embora a eficiência de produção das NFC tenha sido relativamente baixa, é importante destacar sua boa resistência térmica, uma característica valiosa para aplicações que exigem estabilidade em altas temperaturas. Foi também observada a eliminação progressiva de resíduos ao longo dos ataques químicos, refletindo na purificação das fibras.

Além das nanofibras, este trabalho mostrou que a recuperação de alumínio a partir de embalagens cartonadas é um processo acessível e promissor. Nanopartículas de óxido de alumínio, com diâmetro médio de 2 nm, foram sintetizadas com sucesso e caracterizadas, apresentando propriedades como cristalinidade, funcionalidade química e duas fases α - Al_2O_3 (alfa-Alumina) e γ - Al_2O_3 (gama-alumina). Esses resultados demonstram o potencial do Al_2O_3 como um material de alto valor agregado, propondo um caminho economicamente viável para a recuperação do Al e obtenção do Al_2O_3 .

Por fim, a separação do PEBD em relação à folha de alumínio, realizada em um único processo, permitiu um entendimento aprofundado das propriedades químicas, estruturais e térmicas das diferentes camadas presentes no PEBD. Tais descobertas destacam o potencial do material recuperado para aplicações sustentáveis, como em filmes, revestimentos e materiais compostos. Apesar dos desafios relacionados à eficiência e à rentabilidade, os resultados obtidos reforçam a relevância das NFC e do Al_2O_3 como produtos de alto valor agregado, contribuindo para a valorização e o reaproveitamento de resíduos em aplicações industriais diversificadas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho sugere-se:

- ✓ Investigar o desempenho das NFC, Al_2O_3 , PEBD em diferentes aplicações, considerando propriedades mecânicas, térmicas e químicas;
- ✓ Desenvolver compósitos inovadores utilizando NFC como reforço para matrizes poliméricas ou cerâmicas, priorizando resistência mecânica, estabilidade térmica e biodegradabilidade;
- ✓ Avaliar a condutividade elétrica do Al_2O_3 em diferentes condições experimentais, com foco em aplicações como sensores, dispositivos eletrônicos ou semicondutores;
- ✓ Investigar processos de modificação e transformação química do PEBD para a fabricação de parafinas com propriedades ajustadas;
- ✓ Exploração a combinação de NFC e Al_2O_3 em compósitos para aplicação em material para engenharia civil.

LISTA DE REFERÊNCIAS

- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6834:2006 - Alumínio e suas ligas - Classificação da composição química. Normas, 2006. Disponível em: <<https://www.normas.com.br/visualizar/abnt-nbr-nm/61/nbr6834-aluminio-e-suas-ligas-classificacao-da-composicao-quimica>>. Acesso em: 10 ago. 2023.
- ABRE. A história das embalagens: Como e porque surgiram. ABRE, 2020. Disponível em: <<https://www.abre.org.br/inovacao/embalagem/a-historia-das-embalagens-como-e-porque-surgiram/>>. Acesso em: 7 ago. 2023.
- ABRE. Estudo ABRE Macroeconômico da Embalagem e Cadeia de Consumo. ABRE, 2022. Disponível em: <<https://www.abre.org.br/dados-do-setor/2022-2/>>. Acesso em: 6 ago. 2023.
- ABRE. Meio ambiente e a industria de embalagem. São Paulo: Indusplan. p. 19, 2019.
- Abyzov, A. M. Latest Research on the Development of High-Quality Aluminum-Oxide Ceramics (Review). Part 2. Synthesis and Sintering of Nanopowders, Sol-Gel and Other Methods of Producing Finely Disperse and Fibrous Aluminum Oxide. Glass and Ceramics, v. 75, n. 9–10, p. 352–362, 29 jan. 2019.
- Al Mahmood, A.; Hossain, R.; Sahajwalla, V. Microrecycling of the metal–polymer-laminated packaging materials via thermal disengagement technology. SN Applied Sciences, v. 1, n. 9, p. 1106, 27 set. 2019.
- Alhijazi, M.; Safaei, B.; Zeeshan, Q.; Asmael, M.; Eyvazian, A.; Qin, Z. Recent Developments in Luffa Natural Fiber Composites: Review. Sustainability, v. 12, n. 18, p. 7683, 17 set. 2020.
- Amode, N. S.; Jeetah, P. Paper Production from Mauritian Hemp Fibres. Waste and Biomass Valorization, v. 12, n. 4, p. 1781–1802, 18 abr. 2021.
- Anne Emblem, G. R. T. Packaging Technology: Fundamentals, Materials And Processes. Sawston: Woodhead. 2012.
- Araújo, C. R.; Azevedo, D. M. De F. S.; Silva, A. B. da. Influência da tensão e da distância de trabalho na produção de nanofibras de acetato de celulose para aplicação em Engenharia de Tecidos. Matéria (Rio de Janeiro), v. 27, n. 2, p. e13217, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620220002.1317>. Acesso em: 25 nov. 2024.
- Brasil. Lei n. 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Brasília: Diário Oficial da União, 2010.
- Braskem. Linhas de Produto Resinas. 2019. Disponível em: <<https://www.braskem.com.br/resinas>>. Acesso em: 10 ago. 2023.

- Braskem. Polietileno de Baixa Densidade TX7001. 26 dez. 2018. Disponível em: <<https://www.braskem.com.br/cms/Principal/ModuloProduto/DownloadFolhaDados?dFolha=G3snHVAgDjY=&idIdioma=YrItVniiimrc=&idTipo=YrItVniiimrc=&idProduto=XkUCjAbeQps=&pasta=T46EDfq+gkM=>>>. Acesso em: 9 ago. 2023.
- Brial, V.; Tran, H.; Sorelli, L.; Conciatori, D.; Plamondon, C. Evaluation of the reactivity of treated spent pot lining from primary aluminum production as cementitious materials. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 170, p. 105584, jul. 2021.
- Bruice, P. Y. *Organic Chemistry*. Londres: Pearson. 2016.
- Cartier. Primary, secondary and tertiary packaging: what's the difference? *Emballage Cartier*. 9 ago. 2019. Disponível em: <<https://www.emballagecartier.com/en/article/primary-secondary-and-tertiary-packaging-whats-the-difference/>>>. Acesso em: 11 ago. 2023.
- Carton, T. B. R. T.; Beyond, A. *Beveragecarton: Recycling facts & figures*. Bruxelas: The alliance for beverage cartons and the environment. 2021. Disponível em: <<https://www.beveragecarton.eu/publication/recycling-facts-figures/>>>. Acesso em: 16 ago. 2023.
- Ceaser, R.; Chimphango, A. F. A. Comparative analysis of physical and functional properties of cellulose nanofibers isolated from alkaline pre-treated wheat straw in optimized hydrochloric acid and enzymatic processes. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 171, p. 331–342, fev. 2021.
- CEMPRE. Embalagens longa vida. CEMPRE. 2021. Disponível em: <<https://cempre.org.br/embalagens-longa-vida/>>>. Acesso em: 30 jul. 2023.
- Cozzarini, L.; Marsich, L.; Ferluga, A. Qualitative and Quantitative Contaminants Assessment in recycled pellets from post-consumer plastic waste by means of spectroscopic and thermal characterization. *Polymer Engineering & Science*, v. 63, n. 4, p. 1126–1132, 7 abr. 2023.
- Dai, L.; Zhou, N.; Lv, Y.; Cheng, Y.; Wang, Y.; Liu, Y.; Cobb, K.; Chen, P.; Lei, H.; Ruan, R. Chemical upcycling of waste polyolefinic plastics to low-carbon synthetic naphtha for closing the plastic use loop. *Science of The Total Environment*, v. 782, p. 146897, ago. 2021.
- Dai, L.; Zhou, N.; Lv, Y.; Cobb, K.; Chen, P.; Wang, Y.; Liu, Y.; Zou, R.; Lei, H.; Mohamed, B.; Ruan, R.; Cheng, Y. Catalytic reforming of polyethylene pyrolysis vapors to naphtha range hydrocarbons with low aromatic content over a high silica ZSM-5 zeolite. *Science of The Total Environment*, v. 847, p. 157658, nov. 2022.
- Dillen, J. R.; Dillen, S.; Hamza, M. F. *Pulp and Paper: Wood Sources*. In: *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Amsterdã: Elsevier, 2016.
- Duarte Urueña, G.; Ribeiro, K.; Prestes, E.; Pinheiro, L.; Carvalho, B. Extraction of Cellulose Nanocrystal from Multilayer Packaging Residues Composed of a Mixture of Eucalyptus and Pine Fibers. *Waste and Biomass Valorization*, v. 12, n. 10, p. 5763–5777, 2 out. 2021.

- EMBRAPA. TTflorestal transferência de tecnologia florestal. EMBRAPA. 2019. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/florestas/transferencia-de-tecnologia/eucalipto/perguntas-e-respostas>>. Acesso em: 9 ago. 2023.
- Etminanbakhsh, M.; Reza Allahkaram, S. Reaction of aluminum particles with superheated steam to generate hydrogen gas as a readily usable clean fuel. *Fuel*, v. 332, p. 126011, jan. 2023.
- Falk, G. *et al.* Synthesis of silica nanoparticles from sugarcane bagasse ash and nano-silicon via magnesiothermic reactions. *Ceramics International*, v. 45, n. 17, p. 21618–21624, dez. 2019.
- Falla, M.; Lee, J.; Bertoldi, A.; Shynkarenko, O. Obtaining and Characterization of biopropellants doped with metal nanoparticles for applications in hybrid propulsion. Cingapura: Advanced Materials World Congress, 2018. Disponível em: <https://www.iaamonline.org/congress2018>. Acesso em: 9 ago. 2023.
- Ferreira, D.; Silva, P.; Madeira, T. F. Embalagens verdes: conceitos, materiais e aplicações. *Revista Americana de Empreendedorismo e Inovação*, v. 1, n. 2, 20 out. 2019.
- Ferronato, N.; Torretta, V. Waste Mismanagement in Developing Countries: A Review of Global Issues. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 16, n. 6, p. 1060, 24 mar. 2019.
- Georgiopoulou, I.; Pappa, G.; Vouyiouka, S.; Magoulas, K. Recycling of post-consumer multilayer Tetra Pak® packaging with the Selective Dissolution-Precipitation process. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 165, p. 105268, fev. 2021.
- Geueke, B.; Groh, K.; Muncke, J. Food packaging in the circular economy: Overview of chemical safety aspects for commonly used materials. *Journal of Cleaner Production*, v. 193, p. 491–505, ago. 2018.
- González-Castaño, M. *et al.* Enhancing the insulating and dielectric properties of barrier anodic Al₂O₃ on high purity aluminum. *Applied Surface Science*, v. 505, p. 144522, mar. 2020.
- Graphprint. Papelcartão mensageiro da comunicação. 2018, p. 52, 2018.
- Guan, X.; Liang, A.; Branicio, P. S. High pressure shear induced microstructural evolution in nanocrystalline aluminum. *Computational Materials Science*, v. 203, p. 111105, fev. 2022.
- Hao, Y.; Ma, H.; Wang, Q.; Ge, L.; Yang, Y.; Zhu, C. Refractory DOM in industrial wastewater: Formation and selective oxidation of AOPs. *Chemical Engineering Journal*, v. 406, p. 126857, fev. 2021.
- Hongrattanavichit, I.; Aht-Ong, D. Nanofibrillation and characterization of sugarcane bagasse agro-waste using water-based steam explosion and high-pressure homogenization. *Journal of Cleaner Production*, v. 277, p. 123471, dez. 2020.
- IBÁ. Celulose. IBÁ - Indústria Brasileira de Árvores, 2020. Disponível em: <<https://iba.org/celulose-2>>. Acesso em: 9 ago. 2023.

- IBÁ. Dados Estatísticos os números comprovam a força do setor de árvores plantadas. IBÁ - Indústria Brasileira de Árvores, 2019. Disponível em: <<https://www.iba.org/dados-estatisticos>>. Acesso em: 7 ago. 2023.
- Jorge, N. Embalagens Para Alimentos. São Paulo: Universidade Estadual Paulista, 2013.
- Junior, S. F. S. *et al.* A comprehensive assessment of leachate contamination at a non-operational open dumpsite: mycoflora screening, metal soil pollution indices, and ecotoxicological risks. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 195, n. 1, p. 243, 28 jan. 2023.
- Kaboorani, A. *et al.* Tailoring the low-density polyethylene - thermoplastic starch composites using cellulose nanocrystals and compatibilizer. *Polymer Testing*, v. 93, p. 107007, jan. 2021.
- Kataoka, L.F. *et al.* Regenerated cellulose films from jute fibers applied in conductive nanocomposites. *Materials Today Communications*, v. 33, p. 104645, dez. 2022.
- Kaza, S. *et al.* *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*. Washington, DC: World Bank, 2018.
- Kaza, S.; Shrimanth, S.; CHAUDHARY, S. *More Growth, Less Garbage*. Washington, DC: World Bank, 2021.
- Klett, J. *et al.* Plasma Welding of Aluminum in an Oxygen-Free Argon Atmosphere. *Advances in Materials Science*, v. 23, n. 1, p. 5–18, 1 mar. 2023.
- Komal, U. K. *et al.* Effect of Chemical Treatment on Thermal, Mechanical and Degradation Behavior of Banana Fiber Reinforced Polymer Composites. *Journal of Natural Fibers*, v. 17, n. 7, p. 1026–1038, 2 jul. 2020.
- Kong, X. *et al.* Solution-combustion Synthesized Nano-pellet α -Al₂O₃ and Catalytic Oxidation of Cyclohexane by Its Supported Cobalt Acetate. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, v. 36, n. 6, p. 811–824, 19 dez. 2021.
- Koroleva, E. *et al.* Crystallographic dissolution of high purity aluminium. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 463, n. 2083, p. 1729–1748, 8 jul. 2007.
- Kumar Yadav, Y. *et al.* Fabrication and mechanical behavior of date palm fibers reinforced high performance polymer composite. *Materials Today: Proceedings*, v. 82, p. 340–345, 2023.
- Laishram, K.; Mann, R.; Malhan, N. A novel microwave combustion approach for single step synthesis of α -Al₂O₃ nanopowders. *Ceramics International*, v. 38, n. 2, p. 1703–1706, mar. 2012.
- Landim, A. P. *et al.* Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. *Polímeros*, v. 26, n. spe, p. 82–92, 19 jan. 2016.

- Leão, R. M. Análise ambiental e técnica para a obtenção de nanocristais de celulose de bagaço de cana-de-açúcar aplicados em nanocompósitos. 2016. 126 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Universidade de Brasília, Brasília, 2016.
- Leão, R. M. *et al.* Environmental and technical feasibility of cellulose nanocrystal manufacturing from sugarcane bagasse. *Carbohydrate Polymers*, v. 175, 2017.
- Liu, X. *et al.* Conductive Regenerated Cellulose Film and Its Electronic Devices – A Review. *Carbohydrate Polymers*, v. 250, p. 116969, dez. 2020.
- Liu, Y. *et al.* Effect of Crystalline Structure on the Catalytic Hydrolysis of Cellulose in Subcritical Water. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 10, n. 18, p. 5859–5866, 9 maio 2022.
- Mafra Mendes Freitas Santos, L. F. *et al.* Inducing aluminum oxide growth at room temperature and atmospheric pressure through low dose gamma-ray irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 204, p. 110666, mar. 2023.
- Manzoni, F.; Fahl, B. M. D.; Zobel, M. Improved Structural Description of Different γ -Al₂O₃ Materials Using Disordered η 5-Al₂O₃ Phase via X-ray Pair Distribution Function Analysis. *Catalysts*, v. 14, n. 4, p. 238, 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal14040238>.
- Meraj, A. *et al.* Effect of natural deep eutectic solvents on properties of micro crystalline cellulose isolated from kenaf fibre. *Industrial Crops and Products*, v. 203, p. 117129, nov. 2023.
- Mercante, L. A.; Andre, R. S.; Macedo, J. B.; Pavinatto, A.; Correa, D. S. Nanofibras eletrofiadas e suas aplicações: avanços na última década. *Química Nova*, v. 44, n. 6, p. 717–736, jun. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170721>. Acesso em: 25 nov. 2024.
- Mokhena, T. C.; John, M. J. Cellulose nanomaterials: new generation materials for solving global issues. *Cellulose*, v. 27, p. 1149-1194, 2020.
- Morais, J. P. S.; ROSA, M. F.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para análise lignocelulósica. Campina Grande: Embrapa ed., 2010.
- Mordor Intelligence. Global E-Commerce Packaging Market (2023-2028). Mordor Intelligence, 2022. Disponível em: <<https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/food-packaging-market>>. Acesso em: 8 ago. 2023.
- Nagarajan, K. J. *et al.* A comprehensive review on cellulose nanocrystals and cellulose nanofibers: Pretreatment, preparation, and characterization. *Polymer Composites*, v. 42, n. 4, p. 1588–1630, 7 abr. 2021.
- Nduni, M. N.; Osano, A. M.; Chaka, B. Synthesis and characterization of aluminium oxide nanoparticles from waste aluminium foil and potential application in aluminium-ion cell. *Cleaner Engineering and Technology*, v. 3, p. 100–108, jul. 2021.

- Oliveira, P. E. *et al.* Manufacture of a bio-tissue based on nanocrystalline cellulose from chilean bamboo *Chusquea quila* and a polymer matrix using electrospinning. *Nano-Structures & Nano-Objects*, v. 23, p. 100525, jul. 2020.
- Roldi-Oliveira, M. *et al.* Hemicellulose Films from Curaua Fibers (*Ananas erectifolius*): Extraction and Thermal and Mechanical Characterization. *Polymers*, v. 14, n. 15, p. 2999, 25 jul. 2022.
- Rosa, M. F. *et al.* Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, v. 81, n. 1, 2010.
- Saleh, A. K. *et al.* Green synthesis and characterization of aluminum oxide nanoparticles using *Phoenix dactylifera* seed extract along with antimicrobial activity, phytotoxicity, and cytological effects on *Vicia faba* seeds. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 7 set. 2023.
- Santos, F.A. *et al.* Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Química Nova*, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.
- Schneider, J. M.; Ghannazzadeh, A.; Van Der Meer, Y. Material flow analysis of a post-consumer plastic packaging recycling system in The Netherlands: a focus on beverage carton. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 12 jul. 2022.
- Sèbe, G. *et al.* Supramolecular Structure Characterization of Cellulose II Nanowhiskers Produced by Acid Hydrolysis of Cellulose I Substrates. *Biomacromolecules*, v. 13, n. 2, p. 570–578, 13 fev. 2012.
- SIG. SIG investe em nova tecnologia de reciclagem para aumentar o valor das embalagens cartonadas assépticas recicladas no Brasil. SIG, 7 de dezembro de 2022. Disponível em: <<https://www.sig.biz/pt-br/noticias-insights/comunicado-de-imprensa/sig-investe-em-nova-tecnologia-de-reciclagem-para-aumentar-o-valor-das-embalagens-cartonadas-assepticas-recicladas-no-brasil>>. Acesso em: 24 nov. 2024.
- Sousa, A. O. *et al.* Egphi-1, A Phosphate-Induced-1 gene from *Eucalyptus globulus*, is involved in shoot growth, xylem fiber length and secondary cell wall properties. *Planta*, v. 252, n. 3, p. 45, 2 set. 2020.
- Tarrés, Q. *et al.* Combined effect of sodium carboxymethyl cellulose, cellulose nanofibers and drainage aids in recycled paper production process. *Carbohydrate Polymers*, v. 183, p. 201–206, mar. 2018.
- Tarrés, Q. *et al.* Lignocellulosic micro/nanofibers from wood sawdust applied to recycled fibers for the production of paper bags. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 105, p. 664–670, dez. 2017.
- Tetra Pak International. A anatomia de embalagens cartonadas da Tetra Pak®. Tetra Pak, 2020. Disponível em: <<https://www.tetrapak.com/pt-br/solutions/packaging/packaging-material/materials>>. Acesso em: 10 ago. 2023.

- Tetra Pak. O meio ambiente é a principal preocupação global – e essa urgência vem crescendo. Tetra Pak, 2019a. Disponível em: <<https://www.tetrapak.com/pt-br/insights/tetra-pak-index/index2019-overview>>. Acesso em: 30 jul. 2023.
- Tetra Pak. Tetra Pak soma 50 bilhões de embalagens recicladas globalmente em 2019. Tetra Pak, 2019b. Disponível em: <<https://www.tetrapak.com/pt-br/about-tetrapak/news-and-events/newsarchive/tetra-pak-soma-50-bilhoes-de-embalagens-recicladas-globalmente-em-2019>>. Acesso em: 9 ago. 2023.
- Tomaz, R.M.A.G. *et al.* Determinação dos índices de cristalinidade de fibras celulósicas. *Bragantia*, v. 53, n. 1, 1994.
- Torres, V. A.; Lange, L. C. Rotas tecnológicas, desafios e potencial para valoração energética de resíduo sólido urbano por coprocessamento no Brasil. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 27, n. 1, p. 25–30, fev. 2022.
- Valmet. Líder global no fornecimento e desenvolvimento de tecnologias de processo, automação e serviços para o setor estima alta em torno de 20% na capacidade produtiva até 2025. Valmet, 2021. Disponível em: <<https://www.valmet.com/pt/Midia/news/noticias-locais/2021/mudanca-no-perfil-do-consumidor-embala-aumento-na-producao-de-celulose-no-brasil/>>. Acesso em: 7 ago. 2023.
- Ventura-Cruz, S.; Tecante, A. Extraction and characterization of cellulose nanofibers from Rose stems (*Rosa spp.*). *Carbohydrate Polymers*, v. 220, p. 53–59, set. 2019.
- Wahab, R.; Alam, M. Highly efficient and fast electrochemical sensor based on aluminium oxide (Al₂O₃) nanoparticle for the detection of organosulfur compounds. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 347, p. 113967, nov. 2022.
- Wefers, K.; Misra, C. Oxides and Hydroxides of Aluminum. Alcoa Technical Paper No. 19. Pittsburgh: Aluminum Company of America. 1987.
- Xing, L. *et al.* Cellulose I and II nanocrystals produced by sulfuric acid hydrolysis of Tetra pak cellulose. *Carbohydrate Polymers*, v. 192, p. 184–192, jul. 2018.
- Xu, S. *et al.* High-Field One-Dimensional and Two-Dimensional ²⁷Al Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of θ -, δ -, and γ -Al₂O₃ Dominated Aluminum Oxides: Toward Understanding the Al Sites in γ -Al₂O₃. *ACS Omega*, v. 6, n. 5, p. 4090–4099, 9 fev. 2021.
- Zawadiak, J. Tetra Pak Recycling: Current Trends and New Developments. *American Journal of Chemical Engineering*, v. 5, n. 3, p. 37, 2017.