



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR  
Ciências

# **Estudo do efeito do pré-tratamento químico sobre o processo de dispersão da celulose nanofibrilada**

**Diogo José Matias Santos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
**Biotechnologia**  
(2º ciclo de estudos)

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Doutora Ana Paula Costa

**Covilhã, Dezembro de 2019**



# Agradecimentos

Dando por terminado o meu percurso académico não poderia deixar de prestar os meus agradecimentos e sincero obrigado pela colaboração, ajuda e auxílio prestados nesta longa jornada.

À minha orientadora Professora Doutora Ana Costa agradeço do fundo do coração todo o apoio, orientação e empenho prestado durante a realização do trabalho, mesmo em tempos difíceis. Obrigado também pelo rigor exigido e conhecimento transmitido e por confiar em mim nesta investigação.

Agradecimentos a todos os membros do grupo de investigação onde trabalhei, tanto pela forma como me receberam como pela ajuda prestada e dúvidas tiradas e simples conversas, que tão úteis foram e tanta ajuda deram.

Ao grupo RAIZ agradeço a ajuda e disponibilidade para o uso dos seus equipamentos e pessoal para a produção do material necessário à obtenção das fibras para a minha investigação, tendo sido sempre bem-recebido, tanto a nível pessoal como a nível profissional.

À família agradeço especialmente aos meus pais por me terem sempre apoiado a todos os níveis, nos bons e maus momentos e nunca me terem deixado faltar nada, sempre com grande esforço e amor. Obrigado também aos meus avós pelas sábias mensagens transmitidas e aos meus tios e primos Vanda, André e João pela amizade e preocupação ao longo dos anos.

Aos amigos da minha terra, a “*Malta do Caravela*”, um bem hajam por fazerem sempre a pena sair de casa à sexta-feira quando ia a casa de fim-de-semana e quando acabava, se poderiam ir à Serra da Estrela sem avisar e ter abrigo. Obrigado especial ao meu amigo Tiago Santos. Posso sem dúvida dizer que ninguém terá melhores amigos do que estes.

Aos amigos que fiz na Covilhã reforço principalmente o prazer que tive em conhecer os colegas de curso e laboratório e amigos pessoais João Parente, Henrique Guilherme e Vasco Lopes por tornarem todos os dias mais fáceis e divertidos.

Da Covilhã também destaco os antigos colegas de casa e amigos do coração Alexey, Tiago Alexandre e Rui, que me acolheram e receberam da melhor forma



# Resumo

A celulose é o polímero natural mais abundante do nosso planeta, e é um excelente bioproduto para quem tem preocupações no que diz respeito à implementação da sustentabilidade. O uso de radicais estáveis em água, como o TEMPO, na oxidação catalítica e seletiva dos grupos hidroxilos primários dos carboidratos, abriu um novo campo de investigação na química dos polissacáridos. Neste trabalho pretendeu investigar-se o efeito do teor dos grupos carboxílicos no processo de produção da celulose nanofibrilada. Foram oxidadas pastas ao sulfito e ao sulfato branqueadas de eucalipto, usando os sistemas TEMPO/NaBr/NaClO e TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> de forma a estudar a influência das condições de reação (dosagens, pH e temperatura) sobre o teor de grupos carboxílicos e grau de polimerização das pastas oxidadas. Posteriormente, quatro suspensões fibrosas oxidadas, foram tratadas mecanicamente num homogeneizador de alta pressão de forma a obter o gel de celulose nanofibrilada. As pastas celulósicas foram caracterizadas através da determinação do teor dos grupos carboxílicos e do grau de polimerização da celulose. Foram realizados ensaios no reómetro para avaliar as modificações reológicas das celuloses nanofibriladas. Para avaliar a potencial aplicação das diferentes celuloses nanofibriladas produziram-se filmes por evaporação de solvente e incorporaram-se como fibras de reforço em folhas de papel laboratoriais.

Palavras chave: Celulose nanofibrilada; TEMPO; Oxidação, Grupos carboxílicos, Reologia



# Abstract

Cellulose is the most abundant natural polymer on our planet and is an excellent bioproduct for those concerned about implementing sustainability. The use of water-stable radicals such as TEMPO in the catalytic and selective oxidation of carbohydrate primary hydroxyl groups has opened a new field of research in polysaccharide chemistry. This work aims to investigate the effect of the content of carboxylic groups on the production process of nanofibrillated cellulose. Bleached eucalyptus kraft and sulphite pulps were oxidized using TEMPO / NaBr / NaClO and TEMPO / NaClO / NaClO<sub>2</sub> systems to study the influence of reaction conditions (dosages, pH and temperature) on the content of carboxylic groups and degree of polymerization of oxidized pulps. Subsequently, four oxidized fibrous suspensions were mechanically treated in a high-pressure homogenizer to obtain the nanofibrillated cellulose gel. Then, cellulose pulps were characterized by determining the content of carboxylic groups and the degree of polymerization of cellulose. Rheometer tests were performed to evaluate the rheological modifications of nanofibrillated celluloses. To evaluate the potential application of different nanofibrillated celluloses, solvent evaporated films were produced and incorporated as reinforcing fibres in laboratory paper sheets.

**Keywords:** Nanofibrillated cellulose; TEMPO; Oxidation; Carboxylic groups; Rheology



# Índice

|   |    |
|---|----|
| Capítulo 1 - Introdução. . . . .  | 1  |
| 1.1 - Fibras celulósicas. . . . .   | 1  |
| 1.2 - A celulose. . . . .   | 3  |
| 1.3 - Pastas químicas celulósicas. . . . .                                    | 4  |
| 1.4 - Celulose nanofibrilada. . . . .   | 5  |
| 1.5 - Métodos de produção de celulose nanofibrilada. . . . .                  | 7  |
| 1.5.1 Métodos mecânicos. . . . .  | 7  |
| 1.5.1.1 Homogeneização. . . . .   | 8  |
| 1.5.1.2 Microfluidização. . . . .   | 9  |
| 1.5.1.3 <i>Grinders</i> . . . . .   | 9  |
| 1.5.1.4 Ultra-sons. . . . .   | 9  |
| 1.5.1.5 Outros métodos. . . . .   | 10 |
| 1.5.2 Pré-tratamentos. . . . .  | 10 |
| 1.5.2.1 Hidrólise Ácida. . . . .  | 11 |
| 1.5.2.2 Pré-tratamentos enzimáticos. . . . .                                  | 11 |
| 1.5.2.3 Pré-tratamentos ácidos-alcalinos. . . . .                             | 13 |
| 1.5.2.4 Oxidação mediada por tempo. . . . .                                   | 13 |
| 1.5.2.5 Oxidação mediada por tempo/NaClO/NaClO <sub>2</sub> . . . . .         | 17 |
| 1.6 - Comportamento reológico da celulose nanofibrilada. . . . .              | 18 |
| Capítulo 2 - Materiais e métodos. . . . .                                     | 19 |
| 2.1 - Materiais. . . . .  | 19 |
| 2.2 - Preparação das suspensões fibrosas . . . . .                            | 19 |
| 2.2.1 Processo de desintegração. . . . .                                      | 20 |
| 2.2.2 Processo de refinação. . . . .  | 20 |
| 2.3 - Pré-tratamentos de oxidação das suspensões fibrosas. . . . .            | 21 |
| 2.3.1 Oxidação mediada por tempo/NaBr/NaClO. . . . .                          | 21 |
| 2.3.2 Oxidação mediada por tempo/NaClO/NaClO <sub>2</sub> . . . . .           | 22 |
| 2.4 - Produção de celuloses nanofibriladas. . . . .                           | 23 |
| 2.4.1 Homogeneização. . . . .   | 23 |
| 2.5 - Produção de folhas laboratoriais com adição de CNF. . . . .             | 24 |
| 2.6 - Caracterização das fibras e estruturas fibrosas. . . . .                | 25 |
| 2.6.1 Determinação do teor de matéria seca. . . . .                           | 25 |
| 2.6.2 Determinação do teor de grupos ácidos totais. . . . .                   | 25 |
| 2.6.3 Determinação da viscosidade intrínseca e grau de polimerização. . . . . | 27 |
| 2.6.4 Determinação da morfologia das fibras. . . . .                          | 28 |
| 2.6.5 Caracterização reológica das CNF. . . . .                               | 28 |
| 2.6.5.1 Curva de escoamento estacionário. . . . .                             | 29 |
| 2.6.5.2 Ensaio dinâmico. . . . .  | 29 |
| 2.6.6 Propriedades físico-mecânicas das estruturas fibrosas. . . . .          | 29 |

|  |    |
|--|----|
| 2.7 - Produção de filmes a partir de celulose nanofibrilada. . . . .                             | 29 |
| Capítulo 3 - Resultados e discussão. . . . .   | 31 |
| 3.1 - Caracterização das pastas químicas branqueadas de eucalipto. . . . .                       | 31 |
| 3.1.1 Caracterização morfológica das pastas. . . . .   | 31 |
| 3.1.2 Caracterização físico-química das pastas. . . . .  | 33 |
| 3.2 - Pré-tratamento de oxidação catalítica pelo sistema TEMPO/NaBr/NaCO. . . . .                | 34 |
| 3.2.1 Efeito da dosagem do hipoclorito na reação de oxidação. . . . .                            | 34 |
| 3.2.2 Efeito do processo de produção de pasta na oxidação da celulose. . . . .                   | 35 |
| 3.3 - Pré-tratamento de oxidação catalítica pelo sistema TEMPO/NaCl/NaClO <sub>2</sub> . . . . . | 35 |
| 3.3.1 Efeito das condições de reacção. . . . .   | 36 |
| 3.3.1.1 Efeito da temperatura. . . . .   | 36 |
| 3.3.1.2 Efeito do pH. . . . .  | 36 |
| 3.3.1.3 Efeito da dosagem do TEMPO. . . . .  | 37 |
| 3.3.1.4 Efeito da secagem da pasta no pré-tratamento de Oxidação. . . . .                        | 37 |
| 3.4 - Sistema TEMPO/NaBr/NaCO vs Sistema TEMPO/NaCl/NaClO <sub>2</sub> . . . . .                 | 38 |
| 3.5 - Produção das celuloses nanofibriladas. . . . .   | 39 |
| 3.5.1 Propriedades reológicas das CNF produzidas. . . . .  | 40 |
| 3.6 - Produção de folhas laboratoriais com incorporação de CNF. . . . .                          | 44 |
| 3.7 - Produção de filmes de CNF. . . . .   | 45 |
| Capítulo 4 - Conclusões e perspectivas futuras. . . . .  | 47 |
| Capítulo 5 - Bibliografia. . . . .   | 51 |

# Lista de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 1.1 - Representação da parede celular de uma fibra de celulose, adaptado de Kalia, <i>et al.</i> , 2011 . . . . .  | 2  |
| Figura 1.2 - Superfície de uma fibra celulósica, adaptado de Chinga Carrasco 2012 . . . . .   | 2  |
| Figura 1.3 - Estrutura química da celulose . . . . .  | 3  |
| Figura 1.4 - Equipamentos usados como pré-tratamentos físicos, adaptado de Lavoine, <i>et al.</i> , 2012 . . . . .  | 8  |
| Figura 1.5 - Mecanismo de ação da hidrólise ácida, adaptado de Joo-Hyung Kim, <i>et al.</i> , 2015 . . . . .  | 11 |
| Figura 1.6 - Diferenças nas fibras entre o pré-tratamento por hidrólise fortemente ácido (a) e enzimático (b), adaptado de M.Henriksson, <i>et al.</i> , 2007. . . . .                                    | 13 |
| Figura 1.7 - Estrutura química do TEMPO (adaptado de Liljenzin, E., 2017). . . . .  | 14 |
| Figura 1.8 - Mecanismo da reação de oxidação das fibras celulósicas para pH alcalino (adaptado de Isogai, Saito & Fukuzumo, 2011). . . . .  | 14 |
| Figura 1.9 - Formação do glucoranato de sódio (adaptado de Isogai, Saito & Fukuzumo, 2011) . . . . .  | 15 |
| Figura 1.10 - Suspensões com diferentes teores de grupos carboxílicos oxidados pelo sistema TEMPO/NaBr/NaClO e espectro de transmitância UV-visível (adaptado de Isogai, Saito & Fukuzumo, 2011). . . . . | 16 |
| Figura 1.11 - Mecanismo de reação de oxidação pelo sistema reacional TEMPO/NaClO/NaClO <sub>2</sub> (adaptado de Isogai, Saito & Fukuzumo, 2011). . . . .   | 17 |
| Figura 2.1 - Desintegrador de Laboratório . . . . .   | 20 |
| Figura 2.2 - Refinador PFI laboratorial . . . . .   | 21 |
| Figura 2.3 - Homogeneizador GEA . . . . .   | 23 |
| Figura 2.4 - Formador de folhas isotrópicas . . . . .   | 24 |
| Figura 2.5 - Balança para determinação do teor de matéria seca. . . . .   | 25 |
| Figura 2.6 - Conditivímetro Inolab. . . . .   | 26 |
| Figura 2.7 - Banho termostaticado para determinação da viscosidade intrínseca . . . . .   | 27 |
| Figura 2.8 - Equipamento MORFi®, para determinação da morfologia das fibras . . . . .   | 28 |
| Figura 3.1 - Viscosidade dinâmica em função da velocidade de corte para todas as amostras de celulose nanofibrilada produzidas a partir do sistema reacional TEMPO/NaClO/NaBr . . . . .                   | 40 |
| Figura 3.2 - Viscosidade dinâmica em função da velocidade de corte para todas as amostras de celulose nanofibrilada produzidas a partir do sistema reacional TEMPO/NaClO/NaClO <sub>2</sub> . . . . .     | 40 |
| Figura 3.3 - Tensão de corte em função da velocidade de corte para todas as amostras de celulose nanofibrilada produzidas a partir do sistema reacional TEMPO/NaClO/NaBr . . . . .                        | 41 |

Figura 3.4 - Tensão de corte em função da velocidade de corte para todas as amostras de celulose nanofibrilada produzidas a partir do sistema reacional TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> . . . 41

Figura 3.5 - Módulo de armazenamento G' em função da tensão de corte para todas as amostras de celulose nanofibrilada produzidas a partir do sistema reacional TEMPO/NaClO/NaBr . . . . . 42

Figura 3.6 - Módulo de perda G'' em função da tensão de corte para todas as amostras de celulose nanofibrilada produzidas a partir do sistema reacional TEMPO/NaClO/NaBr . . . .43

Figura 3.7 - Módulo de armazenamento G' em função da tensão de corte para todas as amostras de celulose nanofibrilada produzidas a partir do sistema reacional TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> . . . . .43

Figura 3.8 - Módulo de perda G'' em função da tensão de corte para todas as amostras de celulose nanofibrilada produzidas a partir do sistema reacional TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub>. . . 44

Figura 3.9 - Fotos dos filmes produzidos a partir das 5 diferentes celuloses nanofibriladas . . . . .45

# Lista de tabelas

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1.1 Composição química de folhosas e resinosas em percentagem massa/massa (Carvalho, 1999. . . . .   | 1  |
| Tabela 2.1 - Quantidades de reagentes por grama de pasta de celulose, usados na oxidação mediada por TEMPO, adaptada de Saito et. al., 2007. . . . .                  | 22 |
| Tabela 2.2 - Quantidades de reagentes por grama de pasta de celulose, usados na oxidação mediada por TEMPO, adaptada de Tanaka, Saito, e Isogai,2012. . . . .         | 22 |
| Tabela 2.3 - Condições utilizadas no homogeneizador do RAIZ. . . . .  | 24 |
| Tabela 3.1 - Propriedades morfológicas das 5 pastas químicas em estudo. . . . .   | 32 |
| Tabela 3.2 - Propriedades físico-químicas das 5 pastas químicas em estudo . . . . .   | 33 |
| Tabela 3.3-Efeito da dosagem do NaClO (6%) adicionado ao sistema fibra/TEMPO/NaBr/NaClO, na pasta solúvel ao sulfito branqueada de eucalipto (PSS <sub>s</sub> ). . . | 34 |
| Tabela 3.4- Efeito da concentração do NaClO (14 mmol/g <sub>celulose</sub> ) no sistema fibra/TEMPO/NaBr/NaClO, sobre a pasta PSS <sub>s</sub> . . . . .              | 35 |
| Tabela 3.5 - Efeito da temperatura de reação no sistema fibra/TEMPO/NaClO /NaClO <sub>2</sub> , sobre pasta PK <sub>5</sub> OT <sub>C</sub> . . . . .                 | 36 |
| Tabela 3.6 - Efeito do pH de reação no sistema fibra/TEMPO/NaClO /NaClO <sub>2</sub> , sobre pasta PKSOTC. . . . .  | 37 |
| Tabela 3.7 - Efeito da dosagem do reagente TEMPO sobre a pasta PK <sub>5</sub> a 60°C e pH = 6.8. . . . .   | 37 |
| Tabela 3.8 - Efeito da dosagem do reagente TEMPO sobre a pasta PSS <sub>s</sub> a 60°C e pH = 6.8. . . . .  | 37 |
| Tabela 3.9 - Efeito da secagem em pastas Kraft e ao Sulfito secas e nunca secas (pré-tratamento de oxidação a 60°C, 0,3 mmol/g TEMPO e pH = 6.8). . . . .             | 38 |
| Tabela 3.10 - Resultados das propriedades para as pastas Kraft e ao Sulfito, base e oxidadas pelos dois pré-tratamentos. . . . .                                      | 39 |
| Tabela 3.11 - Influência do teor de CNF nas propriedades estruturais e de resistência à tração das folhas de papel laboratoriais. . . . .                             | 44 |
| Tabela 3.12 - Influência do teor de CNF nas propriedades óticas das folhas de papel laboratoriais. . . . .  | 45 |
| Tabela 3.13 - Transparência nos filmes produzidos com as CNF a partir das pastas oxidadas em estudo. . . . .  | 45 |



# Lista de Acrónimos

CED - Cu(II)-etilenodiamina.

CMF - Celulose microfibrilada

CNF - Celulose Nanofibrilada

CNF-carb - Celulose Nanofibrilada carboximetilada

CNF-TEMPO - Celulose Nanofibrilada oxidada com TEMPO

GP - Grau de polimerização

G\* - Módulo dinâmico

G' - Módulo de armazenamento

G'' - Módulo de perda

HR - Humidade relativa

ISO - *International Organization for Standardization*

O.D. - *Oven-dry*

PSS<sub>s</sub> - Pasta ao sulfito solúvel branqueada de eucalipto

PS<sub>s</sub> - Pasta ao sulfito Branqueada de eucalipto

PK<sub>s</sub> - Pasta ao sulfato branqueada de eucalipto

PS<sub>N</sub> - Pasta ao sulfito nunca seca branqueada de eucalipto

PK<sub>N</sub> - Pasta ao sulfato nunca seca branqueada de eucalipto

PS<sub>E</sub> - Pasta ao sulfito seca em estufa a 105°C

PK<sub>E</sub> - Pasta ao sulfato seca em estufa a 105°C

PSS<sub>s</sub>OT<sub>H</sub> - Pasta ao sulfito solúvel oxidada pelo sistema TEMPO/NaBr/NaClO

PSOT<sub>H</sub> - Pasta ao sulfito oxidada pelo sistema TEMPO/NaBr/NaClO

PK<sub>s</sub>OT<sub>H</sub> - Pasta ao sulfato oxidada pelo sistema TEMPO/NaBr/NaClO

PS<sub>N</sub>OT<sub>H</sub> - Pasta ao sulfito nunca seca oxidada pelo sistema TEMPO/NaBr/NaClO

PK<sub>N</sub>OT<sub>H</sub> - Pasta ao sulfato nunca seca oxidada pelo sistema TEMPO/NaBr/NaClO

PS<sub>E</sub>OT<sub>H</sub> - Pasta ao sulfito seca em estufa a 105°C oxidada pelo sistema TEMPO/NaBr/NaClO

PK<sub>E</sub>OT<sub>H</sub> - Pasta ao sulfato seca em estufa a 105°C oxidada pelo sistema TEMPO/NaBr/NaClO

PSO<sub>C</sub> - Pasta ao sulfito oxidada pelo sistema TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub>

PK<sub>5</sub>O<sub>C</sub> - Pasta ao sulfato oxidada pelo sistema TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub>

PS<sub>N</sub>O<sub>C</sub> - Pasta ao sulfito nunca seca oxidada pelo sistema TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub>

PK<sub>N</sub>O<sub>C</sub> - Pasta ao sulfato nunca seca oxidada pelo sistema TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub>

PS<sub>E</sub>O<sub>C</sub> - Pasta ao sulfito seca em estufa a 105°C oxidada pelo sistema TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub>

PK<sub>E</sub>O<sub>C</sub> - Pasta ao sulfato seca em estufa a 105°C oxidada pelo sistema TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub>

PSS<sub>5</sub>OT<sub>H</sub>H<sub>2</sub> - Pasta ao sulfito solúvel oxidada pelo sistema TEMPO/NaBr/NaClO tratada no homogeneizador com 2 passagens

PSS<sub>5</sub>OT<sub>H</sub>H<sub>3</sub> - Pasta ao sulfito solúvel oxidada pelo sistema TEMPO/NaBr/NaClO tratada no homogeneizador com 3 passagens

PK<sub>5</sub>O<sub>C</sub>H<sub>2</sub> - Pasta ao sulfato oxidada pelo sistema TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> tratada no homogeneizador com 2 passagens

PK<sub>5</sub>O<sub>C</sub>H<sub>3</sub> - Pasta ao sulfato oxidada pelo sistema TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> tratado no homogeneizador com 3 passagens

PSO<sub>C</sub>H<sub>3</sub> - Pasta ao sulfito oxidada pelo sistema TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> tratada no homogeneizador com 3 passagens

RPM - Revoluções por minuto

TEMPO - 2,2,6,6 tetrametilpiridina-1-oxyl

# Capítulo 1 - Introdução

A celulose, é o biopolímero natural renovável mais abundante no planeta, é o principal constituinte da estrutura das plantas e readquiriu importância como fonte química renovável para substituir os materiais baseados no petróleo (Abdul Khalil *et al.*, 2014; Eichhorn *et al.*, 2010). A produção anual de celulose está estimada em cerca de  $7.5 \times 10^{10}$  toneladas (Habibi, Lucia & Rojas, 2010).

## 1.1 Fibras celulósicas

As fibras utilizadas com maior frequência na produção de pastas provêm de árvores contidas em duas grandes subdivisões, as folhosas (fibra curta) e as resinosas (fibra longa). Relativamente à sua morfologia, o comprimento das fibras das pastas de fibra curta, é em média um terço a um meio do comprimento das fibras das pasta de fibra longa, cujo o comprimento normalmente se situa entre os 2 e os 5 mm, e a sua largura é cerca de 1/2 relativamente ao das pastas de fibra longa, nas quais é de 30 a 45  $\mu\text{m}$ . A espessura da parede das fibras curtas é de cerca de 3 a 4  $\mu\text{m}$  enquanto que a das fibras longas varia entre 2 e 8  $\mu\text{m}$  (Chinga-Carrasco, 2011).

A tabela 1.1 permite comparar a composição típica das folhosas e das resinosas, fibras curtas e fibras longas respetivamente, verificando-se que as madeiras de fibra curta contêm geralmente menos lenhina e mais hemiceluloses e extrativos (Carvalho, 1999).

Tabela 1.1 Composição química de folhosas e resinosas em percentagem massa/massa (Carvalho, 1999).

| % m/m               | Folhosas | Resinosas |
|---------------------|----------|-----------|
| Celulose            | 45±2     | 42±2      |
| Hemiceluloses       | 30±5     | 27±2      |
| Lenhina             | 20±5     | 30±5      |
| Extrativos e cinzas | 5±3      | 3±2       |

As fibras provenientes da madeira são constituídas por uma parede celular, que apresenta uma organização em camadas, cada uma com diferentes características estruturais e químicas. Estruturalmente consistem fundamentalmente em camadas coaxiais de fibrilas, ver figura 1.1. Cada fibra possui uma estrutura em camadas constituída por uma parede primária fina (P), depositada durante o crescimento celular, que circula a parede secundária (S), que contém três camadas (S1, S2, S3). De entre estas camadas, a mais importante é a chamada S2, que constitui cerca de 70 a 80 % da parede celular, sendo assim aquela que determina as propriedades mecânicas da fibra. O espaço entre as fibras é designado por lamela média e é constituído por uma matriz de lenhina. (Chinga-Carrasco,

2011; Besbes, Alila & Boufi, 2011; Hubbe *et al.*, 2008; Kalia, *et al.*, 2011; Klemm *et al.*, 2011; Nechyporchuk, Belgacem, & Bras, 2016).

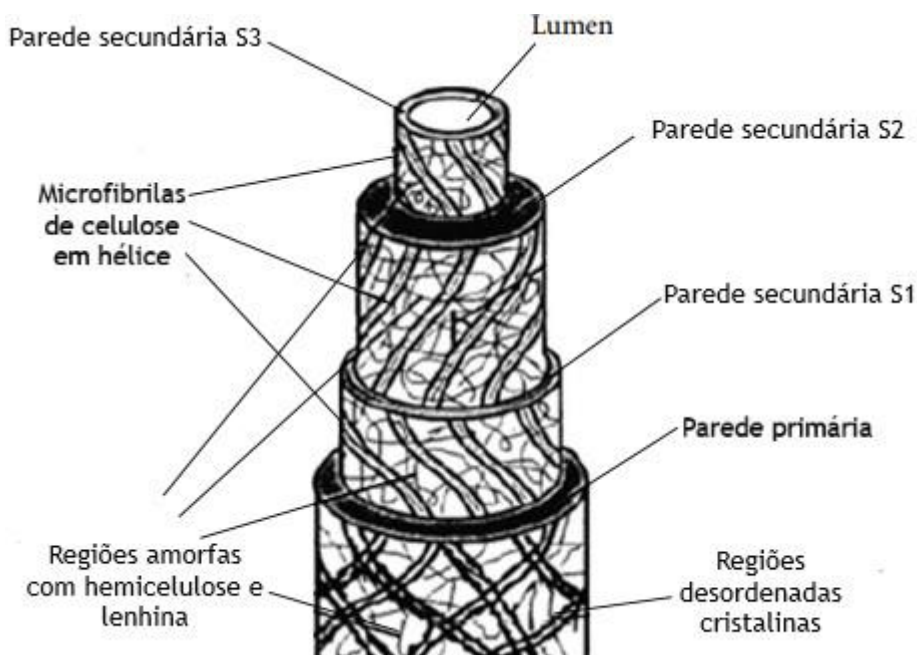


Figura 1.1 - Representação da parede celular de uma fibra (Adaptado de (Kalia, *et al.*, 2011).

As fibrilas são compostas por microfibrilas, ligadas por uma matriz amorfa de hemiceluloses e lenhina. As microfibrilas, são as mais pequenas unidades estruturais constituintes da parede celular. As microfibrilas possuem uma largura de cerca de 10-30 nm e contém entre 30 a 100 moléculas de celulose ( Chinga-Carrasco, 2012; Kim *et al.*, 2015). Ver figura 1.2.

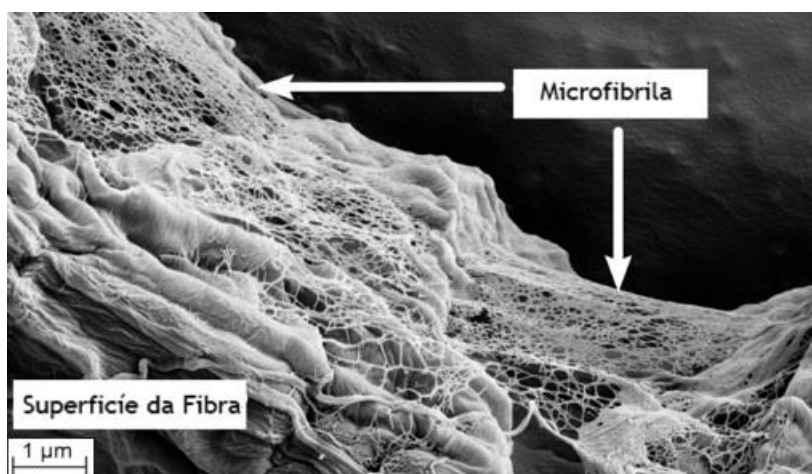


Figura 1.2 - Superfície de uma fibra celulósica (Adaptado de (Chinga-Carrasco, 2012).

No interior das microfibrilas existem regiões de elevada cristalinidade, compostas por cadeias de celulose ligadas por pontes de hidrogénio, estas zonas ordenadas são interrompidas por regiões amorfas também de celulose. A existência destas zonas amorfas

nas estruturas das fibras permite uma certa flexibilidade numa estrutura que, de outra forma, seria muito resistente, mas por outro lado, rígida e quebradiça (Salmén, 1986).

Estas características das fibras celulósicas permitem que elas apresentem excelentes propriedades de resistência à tração e módulo de Young para baixas densidades (Besbes *et al.*, 2011; Kalia *et al.*, 2011; Kalia *et al.*, 2013; Liang, Liu & Ni, 2015; Liimatainen *et al.*, 2013). Diferentes estudos, demonstraram que a resistência à tração das fibras elementares pode atingir cerca de 1500 MPa e para fibras técnicas 800 MPa (Kalia *et al.*, 2011; Sehaqui *et al.*, 2011). O módulo de Young de fibras celulósicas provenientes do linho foi determinado em 39 GPa, para diâmetros de 35  $\mu\text{m}$  e 78 GPa para fibras de diâmetros de 5  $\mu\text{m}$ , esta variação deve-se ao tamanho do lúmen entre cada fibra (Khalil *et al.*, 2014; Lavoine *et al.*, 2016; Lavoine *et al.*, 2012; Sehaqui *et al.*, 2011). Estes valores estão muito próximos dos obtidos com os das fibras de vidro E (Kalia *et al.*, 2011).

## 1.2 A celulose

O componente principal da madeira, a celulose, que constitui o esqueleto das fibras, é um homopolissacárido linear, de massa molecular elevada, não ramificado, composto por unidades de  $\beta$ -D-glucopiranosose ligadas através de ligações  $\beta(1\rightarrow4)$ . A unidade de repetição é um dissacarídeo, designada por celobiose, representada na figura 1.3, constituída por 2 anéis de anidroglicose, que contêm 3 grupos hidroxilo capazes de formar ligações por pontes de hidrogénio, conferindo à celulose algumas das suas principais características, como a estrutura microfibrilada, organização hierárquica (regiões amorfas *versus* regiões cristalinas) e natureza coesiva (temperatura de transição vítrea significativamente superior à temperatura de degradação da estrutura) (Chinga-Carrasco, 2011).

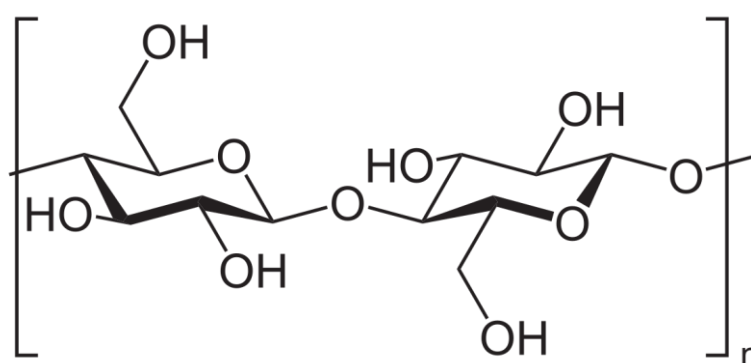


Figura 1.3 - Estrutura química de celulose

De referir que o número de moléculas de  $\beta$ -D-glucopiranosose presentes é que determina o grau de polimerização da celulose. Esta tem então como forma geral  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ , podendo  $n$ , que varia de acordo com a espécie, a natureza das células e a camada da parede, atingir

valores médios da ordem de 10000 nas fibras de madeira ou de 1000 nas fibras de pasta (Ferreira, 2000).

Como já mencionado anteriormente a celulose está normalmente associada às fibras das plantas madeireiras, devido ao facto de ser o seu principal constituinte estrutural, no entanto, ela pode ser extraída de animais marinhos (tunicatos, sendo esta forma de celulose conhecida por tunicina), de bactérias, de fungos e de fibras de plantas anuais (Hubbe et al., 2008; Kalia et al., 2011).

### 1.3 Pastas químicas celulósicas

Na produção de pasta, pretende retirar-se a lenhina e os extractáveis da madeira, procurando preservar, ao máximo, a celulose e as hemiceluloses.

Como referido anteriormente, as fibras encontram-se ligadas entre si pela lenhina, formando uma estrutura perfeitamente coesa. Para as separar é necessário fornecer energia mecânica e/ou química, obtendo-se o que se designa por pasta celulósica. Os processos químicos são os mais comuns para a obtenção de pastas papeleiras. Em geral as fibras apresentam melhores propriedades de resistência mecânica, após remoção da maior parte da lenhina, uma vez que esta limita a capacidade de ligação entre as fibras (Carvalho, 1999).

Os processos químicos de produção de pasta incluem o que vulgarmente se designa por cozimento, etapa onde se promovem as reações de degradação da lenhina por utilização de um licor de cozimento (solução aquosa alcalina ou ácida), a temperaturas e pressões elevadas. Apesar de serem considerados específicos para a remoção da lenhina, estes processos, são, todavia, acompanhados de degradação de parte dos outros constituintes das fibras, em média perde-se cerca de 10% da celulose e 50% das hemiceluloses, obtendo-se rendimentos baixos, entre 40 a 60%, dependendo das condições de cozimento e das características da fibra (Carvalho, 1999).

Dependendo dos reagentes usados no cozimento, os processos podem ser classificados em alcalinos, em que o mais usado é o processo ao sulfato ou Kraft, ou ácidos usando estes o processo ao sulfito ou bissulfito. O processo Kraft utiliza como agentes ativos o hidróxido de sódio e o sulfureto de sódio, que formam um licor branco. Este licor é introduzido para dissolver a lenhina que liga as fibras, libertando-as umas das outras e preservando a sua resistência. Obtendo-se, assim, uma pasta resistente, com rendimento entre 50 a 60% (Barrichelo & Brito, 1979).

Nos processos ácidos, vulgarmente conhecidos por processos ao sulfito a lenhina é solubilizada pela ação do ácido sulfuroso e do ião bissulfito na presença duma base ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ) cuja utilização depende do pH do meio. O processo do sulfito utiliza dióxido de enxofre dissolvido em água para produzir um meio ácido para auxiliar a repartir a lenhina. As pastas ao sulfito são mais claras do que as pastas Kraft, permitindo o seu uso

sem branqueamento, obtendo-se rendimentos entre 40 e 60%. Estas pastas possuem boas propriedades óticas, mas em contrapartida, apresentam longos ciclos de cozimento, e assim, resistências mecânicas cerca de 50% inferiores às das pastas ao sulfato (Carvalho, 1999).

No nosso estudo, para além de usarmos como matéria prima as pastas mais tradicionais, as pastas ao sulfito e pastas Kraft branqueadas de eucalipto, usamos também uma pasta solúvel ao sulfito, que segundo o fornecedor apresentava como propriedades, elevados níveis de alfa-celulose, teores de cinzas e de cálcio muito baixos. Segundo eles, estas são características químicas importantes para a produção da viscose. Esta pasta solúvel é, à vista desarmada, idêntica à pasta destinada à produção de papel. Como curiosidade, chama-se pasta solúvel porque a primeira etapa dos processos que utilizam esta pasta é a sua solubilização num banho de hidróxido de sódio.

## 1.4 Celulose nanofibrilada

Consoante a origem da celulose, as nanofibras apresentam características distintas. Isto tem que ver com as dimensões das fibras e com a composição e estrutura da parede celular, bem com a percentagem de celulose, hemiceluloses e lenhina presentes. As percentagens destes três últimos constituintes, como referido anteriormente, diferem consoante a planta seja folhosa, resinosa e, dentro destas, varia também entre espécies (Isogai, Saito, Fukuzumo, 2011).

As fibras celulósicas de pasta química (ao sulfito ou Kraft), são a fonte principal para a produção de material celulósico fibrilado, o qual foi introduzido e definido pela primeira vez em 1983, como celulose microfibrilada (CMF) por Turbak *et al.* (1983) e Herrick *et al.* (1983). Nestes últimos anos, têm sido usados diferentes termos para descrever as diferentes escalas da celulose, celulose microfibrilada (CMF) ou microfibras e celulose nanofibrilada (CNF) ou nanofibras. Na literatura, estes termos acabam por ser um pouco confusos na medida que ambos possuem uma dimensão inferior a 100 nm, condição para ser considerado material nanométrico. Sehaqui *et al.*, (2011) refere que CMF serve para descrever as fibras com diâmetro compreendido entre 20 e 100 nm, enquanto a CNF são as fibras de celulose com diâmetro compreendido entre 5 e 20 nm e comprimento variável entre 2 e 10  $\mu\text{m}$ . Tanto as CNF como as CMF são flexíveis e apresentam zonas cristalinas e amorfas alternadas (Eichhorn *et al.*, 2010).

Em termos genéricos distinguem-se duas grandes famílias de nanocelulose, os cristais de nanocelulose, também conhecidos por nanocristais ou *nanowhiskers*, e a celulose nanofibrilada, também conhecida por nanofibrilas ou comercialmente por vezes de celulose microbrilada. É de notar que o termo celulose microfibrilada é controverso, devido ao facto que existe comercialmente outro produto também chamado “celulose microfibrilada”, na

qual as dimensões mínimas são 1  $\mu\text{m}$  (Khalil *et al.*, 2014; Hubbe *et al.*, 2008; Nechyporchuk *et al.*, 2016; Sehaqui *et al.*, 2011).

Habibi *et al.* (2010) descreveram nos seus trabalhos, os nanocristais como estruturas celulósicas que crescem em condições controladas, o que leva à formação de cristais singulares com elevada pureza. Dependendo do processo de obtenção destes nanocristais, as suas dimensões podem variar entre 2-10  $\mu\text{m}$  para o comprimento e diâmetros de fibra entre 2-60 nm, isto de uma forma geral, porque como estabelecido anteriormente o requisito para ser designado de “nanocelulose” compreende dimensões inferiores a 60 nm, e está dependente da matéria-prima (Lavoine *et al.*, 2012; Qing *et al.*, 2013; Siqueira *et al.*, 2010). Um exemplo bem representativo deste facto é o trabalho de Kalia *et al.* (2011), no qual é possível verificar que enquanto que a celulose obtida de palha apresenta diâmetros de 10-80 nm, a recolhida a partir de plantas de soja já são da ordem das centenas de nanómetros (120 ou até 200 nm). Isto deriva do facto do processo de obtenção destes nanocristais envolver uma hidrólise ácida. Estes cristais são, para todos os efeitos, constituídos quase exclusivamente por celulose, praticamente não contendo lenhina ou hemiceluloses (Khalil *et al.*, 2014). Geometricamente os cristais também variam de acordo com matéria prima de partida, uma vez que por exemplo o cristal obtido a partir de celulose proveniente de algas apresenta um arranjo retangular, enquanto que a obtida dos tunicados apresenta uma forma entrelaçada (Klemm *et al.*, 2011).

Como propriedades, os nanocristais de celulose apresentam uma relação comprimento versus largura relativamente baixa, bem como uma reduzida flexibilidade, comparativamente à celulose nanofibrilada, devido ao facto de terem perdido as suas regiões amorfas. Consequentemente, apresentam uma elevada cristalinidade, apresentado valores entre 54 e 88%. Historicamente os primeiros investigadores a conseguir obter uma suspensão estável de um material que possa ser chamado de nanocristais foram Ranby e Ribi, em 1950 (Khalil *et al.*, 2014).

Nos últimos anos, a celulose nanofibrilada tem sido alvo de grande interesse, nomeadamente na área dos nanocompósitos. O que é nomeado como celulose nanofibrilada são na realidade agregados de 10-50 microfibrilas, com diâmetros médios entre 20-60 nm e comprimentos na ordem dos micrómetros (Chinga-Carrasco, 2011; Sehaqui *et al.*, 2011; Tanaka, Saito & Isogai, 2012).

Contrariamente ao que sucede com os nanocristais, este tipo de celulose à escala nano contém regiões amorfas e cristalinas, o que faz com que apresente uma estrutura rígida em rede fibrosa, mas não tão rígida como os nanocristais. A celulose nanofibrilada é caracterizada por ter uma relação largura *versus* comprimento e área de superfície significativamente elevadas. A suspensão fibrosa apresenta quase sempre um aspeto de gel bastante viscoso. Para além do rácio largura/comprimento o valor do rácio diâmetro/largura também é extremamente elevado, o que faz com que esta celulose nanofibrilada tenha um elevado limiar de percolação. Devido à grande capacidade de

formar estruturas rígidas esta classe de material nano pode ser muito interessante para ser usada no âmbito de realização de estudos relacionados com a área de materiais de reforço (Chinga-Carrasco, 2011; Eichhorn *et al.*, 2010; Taipale *et al.*, 2010; Tanaka *et al.*, 2012).

Para além das nanofibras descritas anteriormente, existe também a celulose bacteriana. Certos tipos de bactérias têm a capacidade de expelir para o seu meio extracelular nanofibras de celulose e são estas nanofibras de celulose que designa por celulose bacteriana (Nechyporchuk *et al.*, 2016; Siqueira *et al.*, 2010). O género mais comum de bactérias produtoras de celulose bacteriana são algumas estirpes de *Gluconacetobacteria*. Especificamente, a bactéria *Gluconacetobacteria xylinus* produz fibras de celulose com larguras médias de aproximadamente 3,5 nm e que devido à sua estrutura fibrilar, apresentam em termos de propriedades físicas, alta cristalinidade e porosidade assim como excelentes propriedades de resistência mecânica ao terem um elevado módulo de Young, (Khalil *et al.*, 2014; Chinga-Carrasco, 2011; Hubbe *et al.*, 2008). Dentro das várias aplicações usadas com este nanomaterial, destacam-se a sua utilização em células de combustível; como material de reforço; em papéis electrónicos e especialmente na biomedicina (Hubbe *et al.*, 2008; Isogai *et al.*, 2011; Siqueira *et al.*, 2010).

## 1.5 Métodos de produção de celulose nanofibrilada

Os primeiros trabalhos publicados sobre a produção de fibras de celulose à escala nano, usaram um tratamento mecânico, em que uma suspensão diluída de pasta celulósica passava por um homogeneizador mecânico no qual uma elevada queda de pressão facilitava a microfibrilação (Turbak *et al.*, 1983; Herrick *et al.*, 1983).

Em termos gerais pode considerar-se que o primeiro passo na produção ou obtenção, tanto dos nanocristais como da celulose nanofibrilada, consiste na remoção total ou parcial da lenhina e das hemiceluloses, utilizando por exemplo o processo Kraft, que como já referido anteriormente utiliza uma mistura de hidróxido de sódio e sulfureto de sódio num digestor. Em alternativa, a digestão enzimática também já foi evidenciada como uma via de remoção das zonas amorfas das microfibrilas (Lavoine *et al.*, 2012).

### 1.5.1 Métodos mecânicos

O processo clássico de produção de celulose nanofibrilada é na realidade uma operação de homogeneização ou de desintegração mecânica. Essencialmente o mecanismo geral dos processos, consistem em passar uma mistura de celulose desintegrada e água por um equipamento que trabalha a altas pressões. Os três equipamentos mais usados na produção de celulose nanofibrilada encontram-se apresentados na figura 1.4, são eles os homogeneizadores de alta pressão os microfluidizadores e os *grinders*. As pastas químicas mais utilizadas nestes processos mecânicos são as pastas Kraft, no entanto também é possível homogeneizar pastas ao sulfito (Khalil *et al.*, 2014; Hubbe *et al.*, 2008).



Figura 1.4 - Equipamentos usados como pré-tratamentos mecânicos (adaptado de Lavoine et al., 2012)

Contrariamente à obtenção de nanocristais, neste processo não há hidrólise ácida para remoção das regiões amorfas, mas sim desintegração mecânica, ou uma operação de homogeneização das fibras celulósicas com o objetivo de libertar as nanofibrilas já presentes nas pastas químicas.

#### 1.5.1.1 Homogeneização

O princípio que está por detrás do processo de homogeneização a alta pressão, consiste em passar a altas pressões a suspensão fibrosa por um equipamento que contém um pequeno bocal no seu interior. Quando a válvula abre, a amostra é sujeita a uma elevada queda de pressão e altas tensões de corte. A combinação do uso de pressões e tensões de corte elevadas aplicadas à suspensão, teoricamente deve reduzir as fibras a uma escala nanométrica. Para além da simplicidade do processo, não referindo ainda os pré-tratamentos químicos necessários, os quais serão abordados mais à frente, e a sua elevada eficiência, a não necessidade de utilizar solventes orgânicos, faz com que estes equipamentos sejam muito usados para a obtenção de celulose nanofibrilada (Lavoine *et al.*, 2012).

O número de passagens, a pressão e a temperatura utilizadas são os parâmetros a controlar neste processo de produção de celulose nanofibrilada. No que diz respeito à pressão e ao número de passagens, ainda não existe um consenso acerca das condições a usar, visto que estes parâmetros estarão sempre dependentes do tipo de pasta utilizada, dos pré-tratamentos realizados e do equipamento disponível. No artigo de revisão de Khalil *et al.*, (2014) são apresentados estudos com resultados obtidos com 15 passagens a 30 MPa cada, assim como com 10 passagens a 50 MPa, evidenciando também que não é incomum apenas utilizar 2 a 3 passagens a 100 MPa, é também salientado neste artigo que existem investigadores que referem que um número excessivo de passagens leva à degradação das amostras com a consequente redução de características físicas das celulosas nanofibriladas. Quanto ao controlo da temperatura, normalmente quem opera com o equipamento espera que este arrefeça para executar a passagem seguinte, no entanto

alguns equipamentos já apresentam sistemas de arrefecimento no seu interior (Lee *et al.*, 2009).

#### **1.5.1.2 Microfluidização**

Os microfluidizadores são equipamentos similares aos homogeneizadores de alta pressão, sendo também usados na produção de celuloses nanofibriladas. Nestes equipamentos as suspensões fibrosas passam por câmaras finas em forma de Z de dimensões normalmente compreendidas entre os 200 e os 400 nm e a alta pressão, normalmente superior a 2000 bar. A tensão de corte, tal como nos homogeneizadores de alta pressão são também muito elevadas (superiores a  $10^7 \text{ s}^{-1}$ ), o que permite produzir as nanofibras celulósicas. A grande desvantagem deste método é o grau de fibrilação relativamente baixo, sendo frequente proceder a 10, 20 ou até 30 ou mais passagens para obter-se uma fibrilação aceitável das fibras (Lavoine *et al.*, 2012; Nechyporchuk *et al.*, 2016).

Tanto os microfluidizadores como os homogeneizadores de alta pressão possuem outra grande desvantagem, os seus elevados consumos energéticos. Os homogeneizadores podem facilmente atingir consumos de 70 Megawatts/h, estes, no entanto podem ser minimizados, recorrendo a pré-tratamentos físicos, químicos ou enzimáticos, ou até combinações dos três (Khalil *et al.*, 2014).

#### **1.5.1.3 Grinders**

O processo mecânico que usa o moinho *Grinders*, possibilita a rutura da parede celular da fibra celulósica pela utilização de duas mós em pedra que compõem o equipamento (uma estática e outra rotativa). Neste equipamento, a amostra passa entre as duas mós em pedra a 1500 rpm, o que produz grandes tensões de corte e de fricção, fazendo com que a parede da fibra que está organizada estruturalmente e hierarquicamente em camadas seja fragmentada e individualizada e assim libertar as nanofibras. Este processo requer um número de passagens inferior aos usados nos homogeneizadores de alta pressão, já que com 3 a 5 passagens já é possível obter nanofibras. (Khalil *et al.*, 2014; Lavoine *et al.*, 2012; Nechyporchuk *et al.*, 2016).

#### **1.5.1.4 Ultrassons**

O recurso a ultrassons para a obtenção de celulose nanofibrilada já foi também descrito como um método relativamente fiável (Besbes *et al.*, 2011). Neste processo as fibras são isoladas por forças hidrodinâmicas geradas pelos ultrassons, onde a cavitação gera um gradiente de força oscilante, que consiste na formação, expansão e rebentamento de bolhas microscópicas de gás, promovendo a libertação das nanofibras (Khalil *et al.*, 2014). Conclui-se nos estudos de Wang e Cheng (2009) que quanto maior a potência e a temperatura usada, melhor a fibrilação e que no caso de se utilizar fibras longas, o tratamento era menos eficiente. A investigação realizada por Mishra *et al.* (2012) usando frequências de 68 e 170 kHz a 1 kW de potência verificou que este processo, apresentava

melhores resultados quando aplicados pré-tratamentos de oxidação usando o sistema TEMPO/NaBr/NaOCl.

#### 1.5.1.5 Outros métodos

Para além dos apresentados existem outros métodos menos comuns de obter a celulose nanofibrilada como seja o *cryocrushing*, o qual consiste essencialmente em desagregar/esmagar a pasta celulósica congelada em azoto líquido. Os cristais de gelo formados e o esmagamento mecânico libertaram as fibras (Hubbe *et al.*, 2008).

Existem também já trabalhos publicados, ainda que reduzidos, acerca da produção de celulose nanofibrilada através do método de *electrospinning* (Lim *et al.*, 2010).

### 1.5.2 Pré-tratamentos

Os métodos mecânicos para a produção de celuloses nanofibriladas por mais promissores que sejam, apresentam desvantagens e limitações, tanto em eficiência como em consumo de recursos, nomeadamente energéticos. Os consumos energéticos podem atingir 70 MW/h/tonelada, embora também sejam referidos consumos que se situem entre os 20-30 MW/h/tonelada (Eriksen, Syverud & Gregersen, 2008). Para contornar tais consumos adotaram-se estratégias que envolvem o uso de pré-tratamentos com o objetivo de reduzir os consumos energéticos destes equipamentos. Os pré-tratamentos químicos facilitam a libertação das nanofibras por desconstrução da fibra inicial, de modo a reduzir o número de passos usados nos tratamentos mecânicos de forma a produzir a celulose nanofibrilada. Em 2007, um estudo do Leitner *et al.* referido no artigo de revisão de Siró & Planckett, aplicou vários pré-tratamentos de forma a serem necessárias apenas 5 passagens num homogeneizador de alta pressão em vez de 15, ou a utilização de frequências ou potências mais baixas no processo de ultrassons como descrito anteriormente. Mais ainda, o simples facto de a amostra a tratar ir direta para os homogeneizadores ou para os microfluidizadores poder entupir o equipamento é só por si um motivo para se usarem os pré-tratamentos (Siró & Planckett, 2010).

Os pré-tratamentos podem também ser usados com objetivo não só de facilitar a produção de celulose nanofibrilada, mas também para proceder a modificações de superfície, necessárias para se ter um produto final funcional. Estas modificações de superfície são realizadas devido ao facto de a celulose nanofibrilada ter tendência a formar agregados, o que limitaria a sua funcionalidade e qualidade dos produtos formados a partir das nanofibras obtidas. Um filme produzido a partir de uma celulose nanofibrilada que não tivesse passado por um processo de modificação de superfície, não teria a resistência ou rigidez pretendida, devido a agregação das fibras (Siró & Planckett, 2010).

Os compostos iónicos nos últimos anos têm suscitado grande interesse devido às suas características, estabilidade química e térmica, pressão de vapor significativamente baixa e

não inflamabilidade. O trabalho que identificou este pré-tratamento para modificar a celulose, usou como sal o cloreto de 1- butil-3-metilimidazolio (Hubbe *et al.*, 2008).

Os pré-tratamentos mais usados dividem-se em químicos, enzimáticos e físicos, como mostrado nos pontos a seguir.

### 1.5.2.1 Hidrólise ácida

O método de obtenção de nanocristais é essencialmente uma hidrólise ácida das fibras de celulose, mantidas em condições controladas para dar origem a um cristal singular. No processo de hidrólise ácida ocorre a remoção das regiões amorfas da celulose. Posteriormente à hidrólise procede-se a uma diálise (Kim *et al.*, 2015).

As características de superfície dos nanocristais dependem dos ácidos usados na reação de hidrólise, sendo os ácidos sulfúrico e clorídrico os mais usados. Ambos os ácidos conferem carga negativa às partículas, embora o ácido clorídrico confira menos cargas negativas do que o ácido sulfúrico, o qual funcionaliza em sulfatos cerca de um décimo das unidades de glucose, o mecanismo de reação é apresentado na figura 1.5. Quanto mais alta for a repulsão entre as nanopartículas, ou seja, quanto mais cargas negativas existirem, maior será a estabilidade coloidal. Por fim, as dimensões dos cristais estão diretamente relacionadas com o tempo de reação, quanto mais tempo durar a reação mais pequenos serão os cristais (Eichhorn *et al.*, 2010; Hubbe *et al.*, 2008; Klemm *et al.*, 2011).

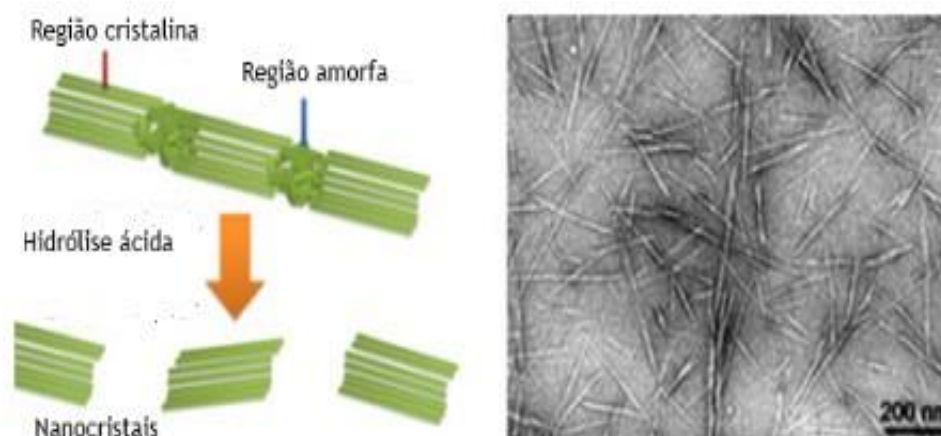


Figura 1.5 - Mecanismo de ação da hidrólise ácida (adaptado de Kim *et al.*, 2015).

### 1.5.2.2 Pré-tratamentos enzimáticos

A metodologia dos pré-tratamentos enzimáticos, consiste na utilização de enzimas que têm como função degradar ou pelo menos modificar, a lenhina e as hemiceluloses da amostra sem atacar a celulose, tratando-se assim de uma hidrólise enzimática seletiva de determinados elementos da fibra de celulose. Assim, ao degradar a parede celular da fibra limita-se a possibilidade de bloqueio da câmara do microfluidizador (Khalil *et al.*, 2014; Lavoine *et al.*, 2012). A celulose não é degradada por uma só enzima, daí que nos estudos de pré-tratamentos enzimáticos sejam usados *cocktails* enzimáticos, em vez de enzimas

singulares, à semelhança da utilização de alguns fungos que para degradar a celulose libertam uma série de enzimas que cooperam para a hidrólise enzimática (Henriksson, *et al.*, 2007).

Em estudos mais aprofundados realizados por (Henriksson, *et al.*, 2007, Paakko, *et al.*, 2007) foram selecionadas para a realização de pré-tratamentos, 4 tipos de celulasas, Celulasas A e B, chamadas de celobiohidrolases, as quais são capazes de atacar a celulose altamente cristalina e as Celulasas C e D designadas de endoglucanases, as quais requerem alguma desordem na estrutura para atuarem. Estas celulasas apresentam fortes efeitos sinérgicos, o que significa que o seu efeito é mais intensificado quando atuam em conjunto, do que quando atuam individualmente (Henriksson *et al.*, 2007). As endoglucanases em particular, aparentam ter um papel muito significativo nestes pré-tratamentos, já que promovem o intumescimento (*swelling*) da parede celular quando merguladas em água, facilitando a desintegração. Os estudos já realizados, deixaram implícito a possibilidade de *scale-up*, estando atualmente a ser realizados ensaios à escala piloto com este pré-tratamento. Este tratamento causa inevitavelmente redução do grau de polimerização da celulose, mesmo utilizando concentrações baixas de endoglucanases. O grau de polimerização é um parâmetro muito difícil de controlar nos pré-tratamentos enzimáticos, mesmo usando concentrações baixas de endoglucanase verifica-se a sua diminuição, agravando-se ainda mais com o aumento da concentração enzimática (Henriksson *et al.*, 2007).

As vantagens do uso deste pré-tratamento são as gerais, redução de energia, minimização do entupimento do equipamento mecânico e do ponto de vista ambiental é dos mais vantajosos, dado que dispensa em grande parte o uso de solventes químicos. Salienta-se também, que por razões económicas e para reduzir a quantidade de enzima usada na reação, não é incomum verificar-se uma combinação com outro pré-tratamento (Du *et al.*, 2016). No trabalho de investigação de Henriksson (Henriksson *et al.*, 2007) estudou-se a diferença entre a realização de uma hidrólise ácida suave seguida de uma operação de refinação, num refinador de laboratório PFI e o uso de hidrólise enzimática agressiva sem refinação, sobre as propriedades das fibras celulósicas, ver figura 1.6. As amostras obtidas da combinação dos pré-tratamentos, evidenciaram serem pouco homogêneas, quando comparadas com as outras, onde foi usada a enzima como tratamento único. Foi também verificado neste estudo, que as celulasas A e B provocaram o entupimento dos equipamentos. Estudos posteriores revelaram que o uso de enzimas pode também ser viável como modificador de superfície da celulose e inclusive como pós-tratamento (Khalil *et al.*, 2014; Lavoine *et al.*, 2012).

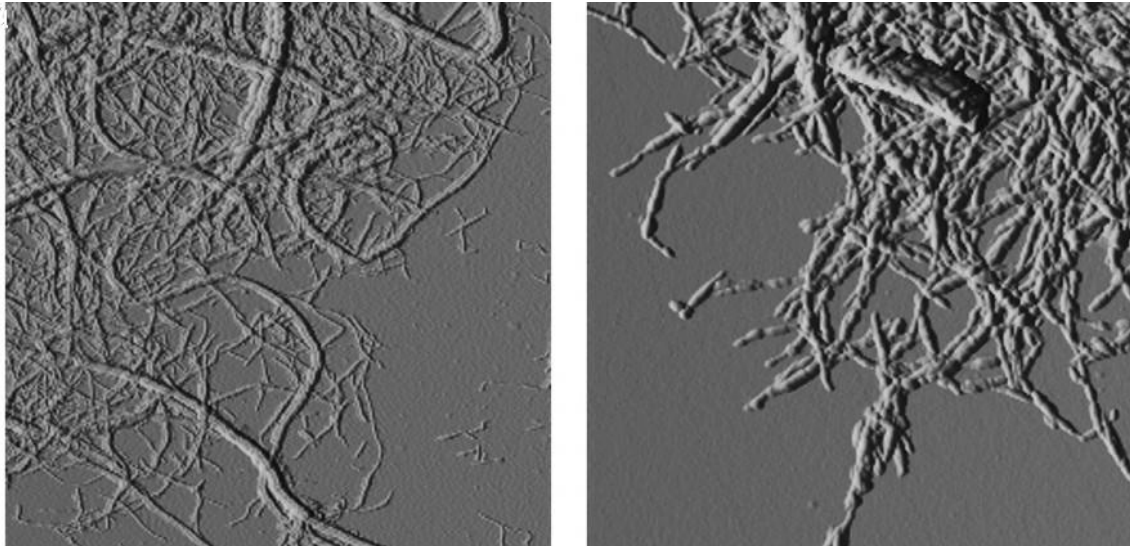


Figura 1.6 - Diferenças nas fibras entre o pré-tratamento por hidrólise fortemente ácido (esquerda) e o enzimático (direita) (adaptado de Henriksson *et al.*, 2007).

#### 1.5.2.3 Pré-tratamentos ácidos-alcálinos

O pré-tratamento ácido-alcálico usa soluções ácidas e alcálicas como finalidade solubilizar a lenhina, as hemiceluloses e as pectinas da fibra celulósica, este pré-tratamento envolve 3 etapas. A primeira etapa consiste em mergulhar as fibras numa solução de hidróxido de sódio a 12-17.5% durante 2 horas. Esta etapa tem como objetivo aumentar a área superficial das fibras celulósicas e assim tornar as fibras mais disponíveis à hidrólise (Saito, *et al.* 2006; Siqueira *et al.*, 2010; Xie *et al.*, 2016). Na segunda etapa, dá-se a hidrólise ácida com uma solução de ácido clorídrico com concentração de 1 M e temperatura compreendida entre 60-80°C, com o objetivo de solubilizar as hemiceluloses. Finalmente, na terceira etapa é realizada a hidrólise alcálica, usando uma solução de 2% de hidróxido de sódio durante 2 horas à mesma temperatura da etapa anterior, com a finalidade de romper as ligações entre a celulose e a lenhina. O estudo realizado por Alemdar & Sain (2008) usou o pré-tratamento ácido-alcálico seguido de um tratamento mecânico utilizando a operação de homogeneização a alta pressão, obtendo nanofibras com dimensões entre 10 e 80 nm.

#### 1.5.2.4 Oxidação mediada por TEMPO

Um dos pré-tratamentos químicos consiste na oxidação das fibras de celulose por um sistema reacional constituído pelo radical TEMPO (2,2,6,6,-tetramethylpiperidine-1-oxyl) (ver figura 1.7), pelo brometo de sódio (NaBr) e pelo hipoclorito de sódio (NaClO). O TEMPO é solúvel em água e tem sido usado quer como oxidante para facilitar os tratamentos mecânicos das suspensões fibrosas, quer como modificador de superfície da celulose. O princípio do mecanismo da oxidação mediada pelo TEMPO consiste em oxidar o Carbono 6 dos grupos hidroxilos primários da celulose de forma altamente seletiva, em meio aquoso introduzindo grupos funcionais carboxílicos e grupos aldeídos com carga iónica negativa, promovendo assim a repulsão electroestática entre as fibrilas minimizando a sua

aglomeração na suspensão. Se existir uma agitação adequada do sistema, os grupos aldeídos são completamente oxidados em grupos carboxílicos (Saito & Isogai, 2004).

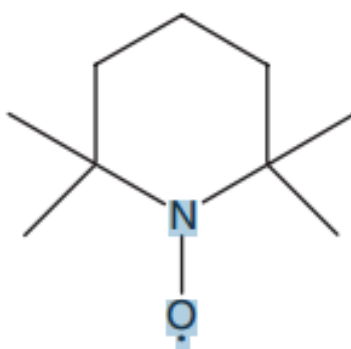


Figura 1.7 - Estrutura química do TEMPO (adaptado de Liljenzin, E., 2017).

A figura 1.8 apresenta o mecanismo de oxidação das fibras celulósicas em meio alcalino, nela é evidenciado que o NaClO funciona como um ativador que dá início à reação ao oxidar o NaBr em NaBrO. Seguidamente e por intermédio do NaBrO, os grupos hidroxilos do C<sub>6</sub> são oxidados a grupos aldeído e, numa segunda etapa são convertidos a grupos carboxílicos (Isogai, Saito & Fukuzumo, 2011).

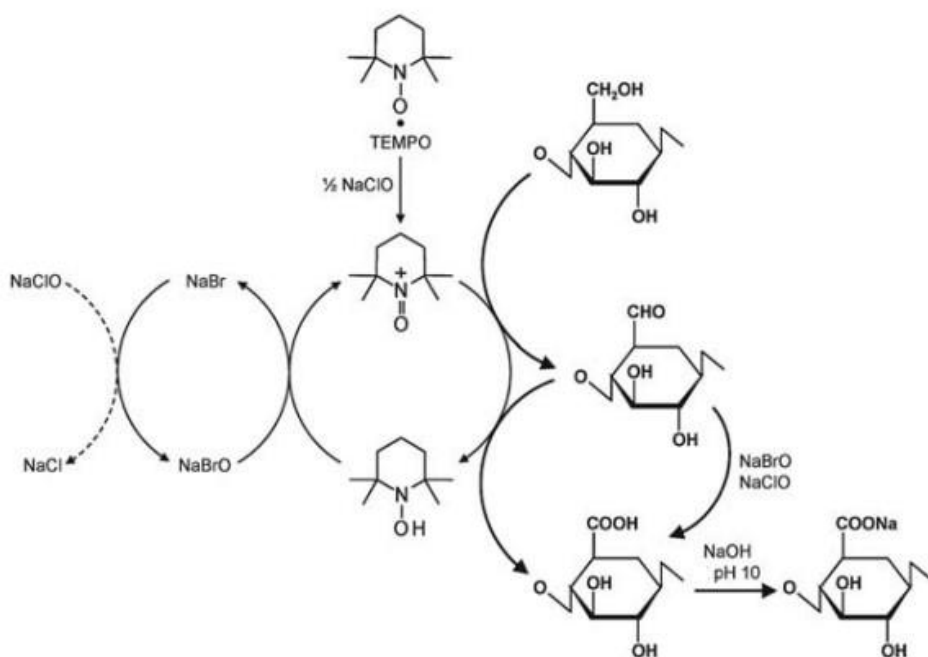


Figura 1.8 - Mecanismo da reação de oxidação das fibras celulósicas para pH alcalino (adaptado de Isogai, Saito & Fukuzumo, 2011).

Sendo um dos pré-tratamentos mais estudados e o mais usado, é claro que as vantagens que esta metodologia apresenta sobre os restantes são bem conhecidas. As condições reacionais deste método são simples de controlar, tem uma metodologia relativamente expedita, é altamente seletivo e é um processo catalítico (Gamelas *et. al.*, 2015).

Outras vantagens deste processo incluem a sua grande eficiência, elevado rendimento do processo e altas taxas de recuperação de sólidos. As suas grandes desvantagens residem, na elevada redução do grau de polimerização da celulose e os efluentes formados devido ao uso de reagentes halógenos, como o hipoclorito de sódio e o brometo de sódio (Besbes *et al.*, 2011; Saito & Isogai, 2004).

O estudo de Isogai, Saito & Fukuzumo (2011) de produção de celulose nanofibrilada, demonstrou a grande vantagem da introdução de um pré-tratamento de oxidação com o TEMPO em diferentes condições, ao conseguir uma redução do consumo energético de 100 a 200 vezes, podendo passar-se de um consumo de 700-1400 MJ/kg de pasta, para cerca de 7 MJ/kg de pasta.

No sistema reacional TEMPO/NaBr/NaClO a quantidade de hipoclorito adicionado tem uma grande influência sobre o grau de oxidação das fibras, provocando, no entanto, a sua degradação. O corte da ligação  $\beta_{1-4}$  permite que as moléculas de glucose fiquem separadas, ficando suscetíveis de serem oxidadas e adquirirem carga negativa. As moléculas de glucose oxidadas e com carga negativa passaram a chamar-se glucoranato de sódio (ver figura 1.9). Estas reações de eliminação são o motivo para o decréscimo do grau de polimerização da celulose (Saito *et al.*, 2009).

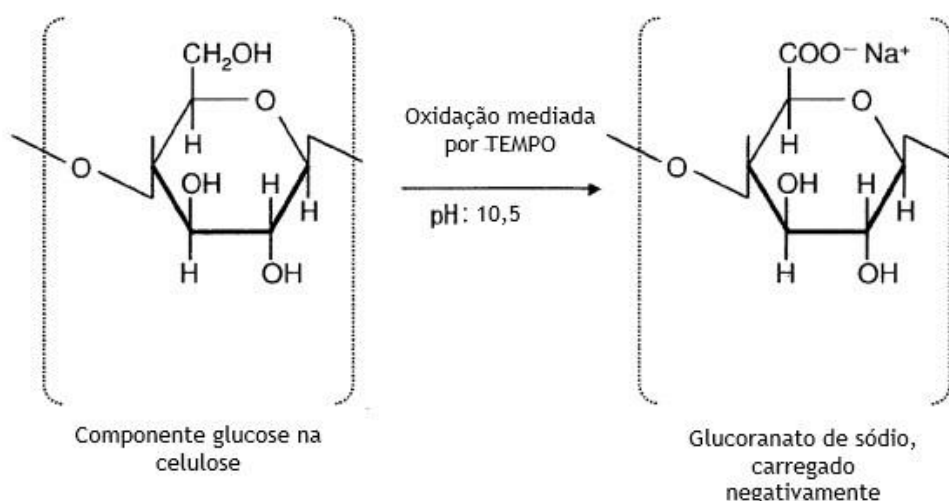


Figura 1.9 - Formação do glucoranato de sódio (adaptado de Isogai, Saito & Fukuzumo, 2011)

Isogai, Saito & Fukuzumo (2011), utilizaram uma pasta kraft branqueada de folhosa, variando a quantidade de hipoclorito entre 2,5 e 5 mmol/g de pasta, no sistema de oxidação TEMPO/NaBr/NaClO a pH=10, e o teor de grupos carboxílicos formados variou

correspondentemente entre 1,0 a 1,5 mmol/g. A transmitância das suspensões aquosas preparadas sob a mesmas condições de desintegração mecânica variaram de translúcido a altamente transparente (figura 1.10). Portanto, o teor de grupos carboxílicos é o principal fator que influênciava o grau de conversão de celuloses oxidadas com TEMPO em celulose nanofibriladas. O espectro apresentado na figura 1.10 da transmitância UV-visível, mostra que a transmitância depende do comprimento de onda e está relacionada com a largura das celuloses nanofibriladas.

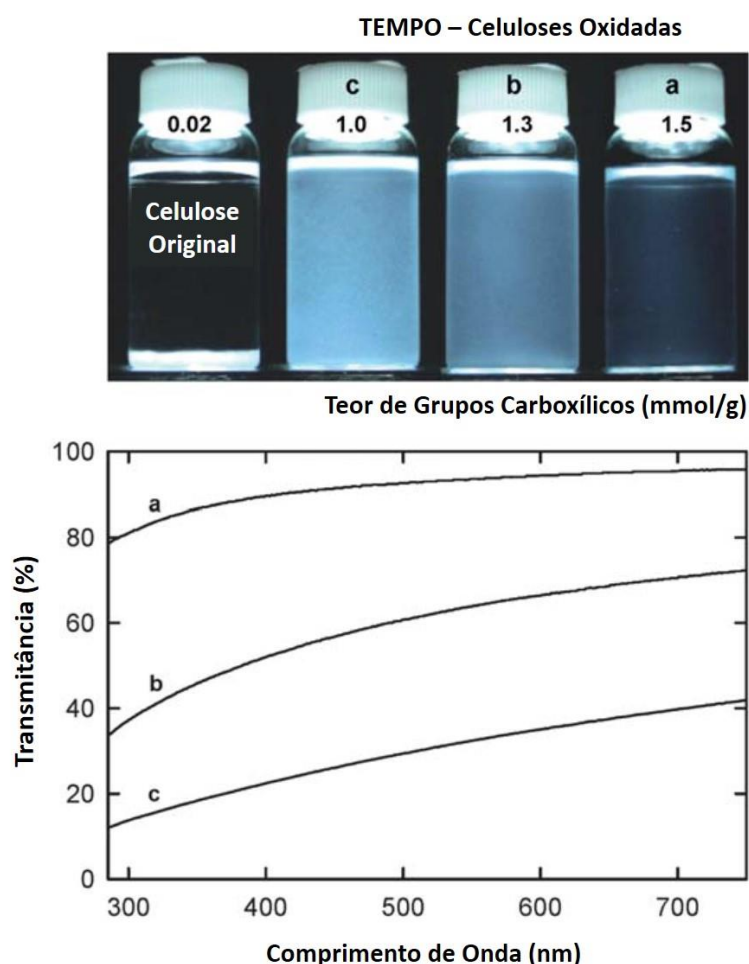


Figura 1.10 - Suspensões com diferentes teores de grupos carboxílicos oxidados pelo sistema TEMPO/NaBr/NaClO e espectro de transmitância UV-visível (adaptado de Isogai, Saito & Fukuzumo, 2011).

Uma forma simples e prática, ainda que não infalível, de avaliar se a reação está a ocorrer é monitorizar o pH, e o consumo de hidróxido de sódio, pois quase sempre durante esta reação é observável decréscimos acentuados do pH, o qual tem de ser contrariado pela adição de hidróxido de sódio, pois abaixo de pH 9-10 a reação não ocorre.

### 1.5.2.5 Oxidação mediada por TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub>

O decréscimo do grau de polimerização pode ser contrariado mesmo em sistemas reacionais que usem o reagente TEMPO. Para isso é utilizado outro sistema composto por TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub>. Este sistema pode funcionar a pH de 4.8 a 6.8, com recurso a soluções tampão. Neste sistema o clorito de sódio funciona como oxidante primário, e não é necessário NaBr. É possível eliminar, ou minimizar significativamente a eliminação das ligações  $\beta_{1-4}$ , e consequentemente reduzir a diminuição do grau de polimerização da celulose (figura 1.11). Este sistema reacional requer utilização de uma temperatura de cerca de 50-60 °C. As soluções tampão mais usadas nestes processos de oxidação da celulose são o tampão citrato para pH ácido e o tampão fosfato para pH neutro (Hirota *et al.*, 2009; Saito *et al.*, 2009; Tanaka, Saito & Isogai, 2012).

Além do acima referido, vários trabalhos de investigação comprovaram também que utilizando diferentes reagentes TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (4-H-TEMPO) e 4-acetamido-TEMPO), obtêm-se resultados de oxidação diferentes, com tendência de o 4-Ac-TEMPO produzir teores de oxidação mais elevados quando comparado com o 4-H-TEMPO, no entanto, ainda não há uma explicação definitiva para este facto (Hirota *et al.*, 2009; Tanaka, Saito & Isogai, 2012).

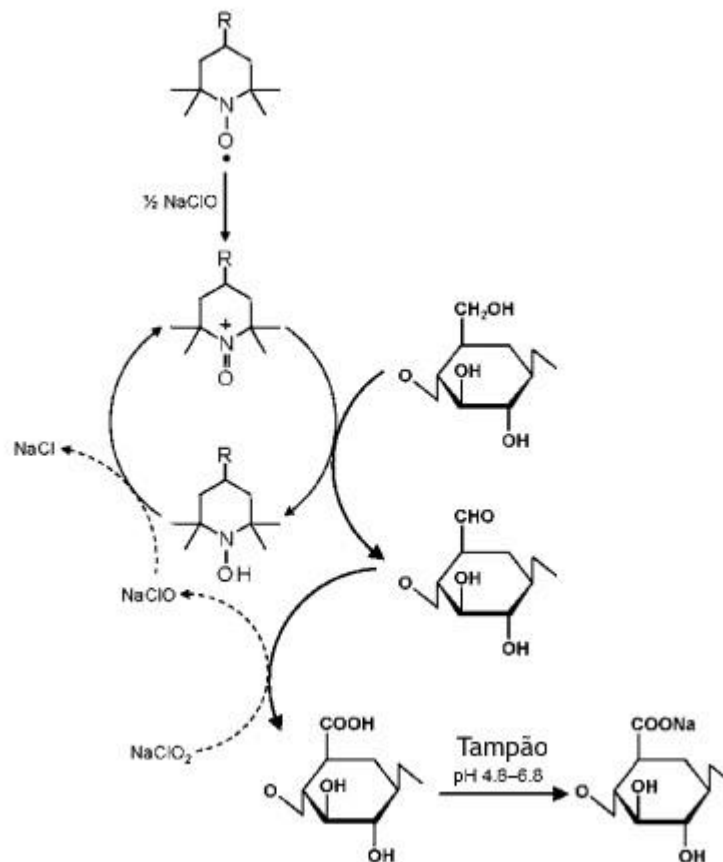


Figura 1.11 - Mecanismo de reação de oxidação pelo sistema reacional TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> (adaptado de Isogai, Saito & Fukuzumo, 2011)

## 1.6 Comportamento reológico de celulose nanofibrilada

Herrick *et al.* (1983) foram os primeiros autores a estudar o comportamento reológico de suspensões de celulose nanofibrilada (CNF) em meio aquoso. Eles concluíram que este tipo de suspensões a uma consistência de 2 % apresentava um comportamento pseudoplástico.

Foi referido que as propriedades reológicas das suspensões CNF são altamente dependentes da concentração (Paakko *et al.* 2007; Nechyporchuk, Belgacem & Bras, 2016), mesmo para concentrações de 0,125% em massa. As suspensões exibem um comportamento tixotrópico com propriedades semelhantes a um gel, isto é, a resposta reológica da suspensão fibrosa é denominada elástica (módulo de armazenamento  $G'$  >> módulo de dissipação de energia  $G''$ ) (Paakko *et al.* 2007; Nechyporchuk, Belgacem & Bras, 2016).

Recentemente, Costa, Costa & Simões (2019) estudaram os efeitos da adição de etanol/acetona (2,5% a 40% m/m) e de alta força iônica (NaCl 50 mM a 1000 mM) na reologia de de uma CNF carboximetilada (CNF-carb) e outra oxidada pelo sistema TEMPO/NaBr/NaClO (CNF-TEMPO). A caracterização morfológica e a centrifugação mostraram que a CNF-TEMPO apresentava uma morfologia muito mais à escala nano do que o CNF-carb. As medições reológicas foram realizadas a uma consistência de 1,3% em massa, usando um reómetro controlado por estresse, equipado com ferramentas de medição de cone e placa com superfícies rugosas. Este mostrou que aumentando a concentração de NaCl de 50 mM para 100 mM, aumentou drasticamente a viscosidade, além disso, o módulo de armazenamento ( $G'$ ) na região elástica aumentou linearmente com o aumento das concentrações de NaCl na gama de 100 mM a 1000 mM, sugerindo o aumento do conteúdo de ligações interpartículas com a adição de NaCl. O domínio elástico também foi estendido de 10 Pa para 50 Pa e acima de 500 Pa com adição de acetona (40%) e adição de NaCl, respetivamente.

# Capítulo 2 - Materiais e métodos

O trabalho realizado consistiu principalmente na preparação dos materiais, particularmente da fibra de eucalipto proveniente de pastas químicas industriais para posterior produção de diferentes celuloses nanofibriladas (CNF) e de filmes celulósicos.

As pastas industriais usadas como matéria prima, foram caracterizadas quanto a algumas das suas propriedades papeleiras.

Por fim, as diferentes pastas tratadas quimicamente e as CNF produzidas foram também caracterizadas.

Neste capítulo, em primeiro lugar apresenta-se os materiais usados, para seguidamente se descrever os procedimentos utilizados na preparação das suspensões fibrosas. Segue-se a descrição dos métodos dos diferentes tratamentos químicos e mecânicos usados para a produção das CNF. Posteriormente são apresentados os ensaios usados na caracterização das pastas industriais de partida e das pastas tratadas quimicamente. Em último lugar é evidenciado a metodologia usada na produção dos filmes a partir das CNF.

## 2.1 Materiais

Para a realização deste trabalho foram cedidas pela indústria (grupos Altri e The Navigator Company) diferentes pastas químicas branqueadas de eucalipto, nomeadamente, pastas ao sulfito secas ( $PS_S$ ), pastas ao sulfito solúveis secas ( $PSS_S$ ), pastas ao sulfito solúveis nunca secas ( $PSS_N$ ), pastas kraft secas ( $PK_S$ ) e pastas kraft nunca secas ( $PK_N$ ). O ácido clorídrico, a cupro-etilenodiamina, o dihidrogénio fosfato de sódio, e hidrogénio fosfato de di-sódio, foram fornecidas por Panreac Apllicham (Barcelona, Espanha). O 2,2,6,6 tetrametilpiridine-1-oxyl (TEMPO) foi fornecido pela Sigma-Aldrich (Missouri, E.U.A). O clorito de sódio e hidróxido de sódio foram adquiridos da Fluka Chemicals (Buchs, Suíça). O polietilenoeglicol foi fornecido pela Labchem. O brometo de sódio foi fornecido pela BDH Chemicals Ltd. (Poole, Reino Unido). A água destilada de sistema RIOS<sup>TM</sup> 3 (Milipore, Waters) foi utilizada tanto na preparação de soluções como nas reações de oxidação.

## 2.2 Preparação das suspensões fibrosas

Os fardos de pasta branqueada de eucalipto ou as pastas em suspensões fornecidos pela indústria, não estavam inicialmente prontas a serem utilizadas, assim, foi necessário proceder à sua preparação para as utilizar neste trabalho. É de salientar que que ao longo do processo de preparação das suspensões fibrosas, utilizou-se água desionizada, uma vez que a sua qualidade influencia significativamente a atuação dos produtos químicos usados

neste estudo. Estes processos papeleiros envolvem a hidratação das fibras, a desintegração da pasta e a refinação.

### 2.2.1 Processo de desintegração

A operação de desintegração teve como objetivo separar as fibras dos agregados fibrosos através de um tratamento mecânico, o qual deverá danificar o menos possível a estrutura das fibras. Todas as pastas estudadas neste trabalho, foram desintegradas usando-se um desintegrador de laboratório (Karl Frank GMBH, Alemanha), figura 2.1, no qual 2 litros de suspensão contendo 30 gramas de pasta seca rasgadas foram desintegrados a 30 000 revoluções (cerca de 10 minutos). Esta preparação da amostra foi realizada de acordo com a norma ISO 5263.



Figura 2.1 - Desintegrador de laboratório.

### 2.2.2 Processo de refinação

Esta operação unitária consiste na realização de um tratamento mecânico sobre as fibras celulósicas em meio aquoso de modo a reduzir a sua rigidez e potenciar as suas propriedades papeleiras. No nosso estudo, de forma a reduzir o comprimento das fibras, as primeiras pastas foram refinadas no moinho PFI, figura 2.2, de acordo com a norma ISO 5264-2, assim, colocaram-se 30 gramas de pasta seca com 10% de consistência e a 4500 revoluções usando uma pressão de 1,5 bar.



Figura 2.2 - Refinador PFI laboratorial

## 2.3 Pré-tratamentos de oxidação das suspensões fibrosas

### 2.3.1 Oxidação mediada pelo sistema TEMPO/NaBr/NaClO

A oxidação mediada por este sistema, consistiu numa primeira fase, na adição de todos os reagentes exceto o hipoclorito, que foi posteriormente adicionado num copo de vidro de 3 litros de volume. Foram tratadas diferentes quantidades de pasta, entre 5 a 30 gramas de cada vez e no caso dos ensaios em que foi necessário tratar quantidades superiores a 30 gramas foi necessário fazer várias reações em paralelo. O pH foi sempre mantido acima de 10,5 usando uma solução de NaOH a 1 M, caso contrário a reação não se daria.

Nos primeiros pré-tratamentos de oxidação das pastas ao sulfito solúveis o NaClO foi adicionado em 2 fases, no entanto constatou-se que a reação era mais eficaz fazendo mais adições e com volumes progressivamente maiores de hipoclorito, tendo assim, sido adotado uma metodologia de 4 adições, com volumes variados. Cada adição estava espaçada por 1 hora, mantendo sempre o pH alcalino. Na última adição, a reação era deixada decorrer por uma hora, período ao fim do qual se parava a reação adicionando ácido se necessário. Imediatamente após o fim da reação era efetuada a lavagem da amostra com água destilada seguida de filtração, com auxílio de uma bomba de vácuo. Na tabela 2.1 apresentam-se as quantidades de reagentes adicionados por grama de celulose usados no pré-tratamento de oxidação das pastas químicas.

Tabela 2.1 - Quantidades de reagentes por grama de pasta de celulose, usados na oxidação mediada por TEMPO, adaptada de Saito (Saito et al., 2007).

| Reagentes        | Quantidades (por g/celulose) |
|------------------|------------------------------|
| NaClO            | 33,3 mL                      |
| TEMPO            | 0,016 g -                    |
| NaOH             | Variável                     |
| NaBr             | 0,1 g                        |
| H <sub>2</sub> O | 100 mL                       |

A designação das pastas oxidadas por este sistema para as pastas ao sulfito e kraft são denominadas pela sua sigla seguidas de OT<sub>H</sub>.

### 2.3.2 Oxidação mediada pelo sistema TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub>

Alternativamente e como método comparativo, foi usado um pré-tratamento de oxidação menos agressivo para a celulose, baseado noutro trabalho descrito na literatura (Tanaka, Saito, & Isogai, 2012). Este método apresenta valores de oxidação mais baixos, mas por outro lado o grau de polimerização da celulose e a viscosidade apresentam resultados consideravelmente mais elevados. A metodologia envolve a adição de clorito de sódio (NaClO<sub>2</sub>), à pasta de celulose imersa em tampão fosfato a 0,1 M e pH 6,8 durante 24 horas, sob agitação e temperatura de 60°C, em contraste com o método referido anteriormente (Saito et al., 2007), com duração de cerca de 4 horas e à temperatura ambiente. Após 24 horas e depois de arrefecida até à temperatura ambiente, a pasta foi lavada com água destilada e filtrada com auxílio de uma bomba de vácuo. Neste método trataram-se 10 a 40 gramas de pasta de cada vez. Como no outro método de oxidação, nos ensaios em que foi necessário tratar maiores quantidades de pasta, realizaram-se várias reações em paralelo. Na tabela 2.2 são apresentadas as quantidades e reagentes usados.

Tabela 2.2 - Quantidades de reagentes por grama de pasta de celulose, usados na oxidação mediada por TEMPO, adaptada de Saito (Tanaka, Saito, & Isogai, 2012).

| Reagentes          | Quantidades (por g/celulose) |
|--------------------|------------------------------|
| NaClO              | 0,5 mL                       |
| NaClO <sub>2</sub> | 0,9 g                        |
| TEMPO              | 0,016 g - 0,048 g            |
| Tampão Fosfato     | 100 mL                       |

Neste método de oxidação variou-se a quantidade do reagente TEMPO, usando-se 0,016 ou 0,048 gramas por grama de celulose, todos os restantes reagentes mantiveram-se constantes. A designação das pastas oxidadas por este sistema para as pastas ao sulfito e kraft são denominadas pela sua sigla seguidas de OT<sub>C</sub>.

## 2.4 Produção de celuloses nanofibriladas

### 2.4.1 Homogeneização

A operação de homogeneização foi realizada nas instalações do RAIZ (Instituto de Investigação da Floresta e Papel, Aveiro). Este processo teve como objetivo reduzir significativamente o comprimento das fibras e libertar as fibrilas e foi realizado a altas pressões, com elevado consumo de energia.

Salientamos que o processo em si não é totalmente eficiente e pode não funcionar, daí a necessidade de se aplicarem os pré-tratamentos químicos. Estes pré-tratamentos foram também aplicados para evitar que o homogeneizador entupisse ou bloqueasse. De referir que mesmo aplicando estes pré-tratamentos ao fim de várias operações há o perigo de sobreaquecimento ou cavitação do equipamento.

O processo de homogeneização foi realizado no equipamento com a marca GEA Panther NS 3006L, figura 2.3. Este equipamento requer que a consistência da suspensão seja preparada a 1,5% aproximadamente, o tanque do homogeneizador tem um volume de cerca de 4 litros.



Figura 2.3 - Homogeneizador GEA.

Antes de introduzir as amostras oxidadas no homogeneizador foi efetuada uma passagem com água destilada para garantir que não existisse sujidade no interior do equipamento.

A primeira passagem de amostra no homogeneizador foi realizada a uma pressão mais baixa, para evitar ou pelo menos diminuir o risco de entupimento. Para minimizar a entrada de ar no interior do equipamento e bolsas de ar que eventualmente se possam formar, a amostra esteve em constante agitação com uma espátula para facilitar o seu escoamento. Imediatamente após esta passagem primária, e após definir o número de passagens e pressão a usar a amostra foi reintroduzida no tanque do homogeneizador. Na tabela 2.3 estão descritas as condições de operação do equipamento para as nossas pastas oxidadas, nomeadamente os valores de pressão e número de passagens usadas. A nomenclatura usada

foi de acrescentar à sigla da pasta oxidada, H<sub>x</sub>, sendo x o número de passagens pelo homogeneizador.

Para a produção das celuloses nanofibriladas escolheram-se as pastas químicas oxidadas nas quais se obtiveram os teores de grupos carboxílicos mais elevados, a partir das pastas ao sulfito, Kraft e com os dois pré-tratamentos usados na oxidação mediada pelo sistema TEMPO/NaBr/NaClO e oxidação mediada pelo sistema TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub>. As amostras das celuloses nanofibriladas resultantes, foram designadas por PSS<sub>5</sub>OT<sub>H</sub>H<sub>2</sub>, PSS<sub>5</sub>OT<sub>H</sub>H<sub>3</sub>, PK<sub>5</sub>OT<sub>H</sub>H<sub>3</sub>, PK<sub>5</sub>OT<sub>C</sub>H<sub>2</sub> e PS<sub>5</sub>OT<sub>C</sub>H<sub>3</sub>.

Tabela 2.3 - Condições utilizadas no homogeneizador do RAIZ.

| Amostra   | Passagens | Pressão (bar) |
|---|-----------|---------------|
| PSS <sub>5</sub> OT <sub>H</sub> H <sub>2</sub> | 2         | 500/1000      |
| PSS <sub>5</sub> OT <sub>H</sub> H <sub>3</sub> | 3         | 500/1000/1200 |
| PK <sub>5</sub> OT <sub>H</sub> H <sub>3</sub>  | 3         | 500/1000/1000 |
| PK <sub>5</sub> OT <sub>C</sub> H <sub>2</sub>  | 2         | 500/1000      |
| PS <sub>5</sub> OT <sub>C</sub> H <sub>3</sub>  | 3         | 500/1000/800  |

## 2.5 Produção de folhas laboratoriais com adição de CNF

Como aprendizagem dos processos e ensaios papeleiros e com o objetivo estudar o efeito de adição de celulose nanofibrilada a uma suspensão de pasta Kraft branqueada de eucalipto (refinada a 25°SR no refinador PFI), sobre as propriedades estruturais e de resistência à tração, produziram-se para esse estudo folhas laboratoriais isotrópicas de acordo com a norma SCAN-CM 64:00, no formador de folhas de acordo com a figura 2.4.



Figura 2.4 - Formador de folhas isotrópicas.

Com o objetivo de produzir papéis com uma gramagem de 60 g/m<sup>2</sup> e sabendo que o formador de folhas é circular com 16,5 cm de diâmetro, produziram-se folhas de laboratório em que o seu peso ideal em base seca fosse 1,283 g. Neste estudo fixamos a

percentagem de 0, 3, 6 e 9% de CNF, tendo em conta que estas percentagens são relativas ao peso total da folha. As folhas foram secas numa sala condicionada a uma temperatura de  $23 \pm 1$  °C e humidade relativa  $50 \pm 2\%$  HR de acordo com a norma ISO 187.

## 2.6 Caracterização das fibras e das estruturas fibrosas

### 2.6.1 Determinação do teor de matéria seca

Para determinar o teor de matéria seca das pastas químicas, foi necessário proceder à determinação exata da quantidade de massa que era necessário pesar. Assim, o procedimento utilizado consistiu no uso de uma balança que possui uma resistência de halogénio que aqueceu as amostras até à temperatura de 105°C, de acordo com a norma ISO 638 (figura 2.5). No fim do intervalo de tempo escolhido, geralmente 4 horas, foi possível obter o teor de sólidos ou teor de matéria seca da amostra.

No caso da determinação da consistência das CNF, dado terem um teor de sólidos muito baixo, inicialmente foram pesadas duas caixas de petri vazias e posteriormente foram pesadas com as amostras de CNF, após esta etapa foram levadas a uma estufa que se encontrava a 105°C durante 24 horas até massa constante.



Figura 2.5 - Balança para determinação do teor de matéria seca.

### 2.6.2 Determinação do teor de grupos ácidos totais

O teor de grupos ácidos totais foi determinado por uma titulação condutimétrica, que se encontra descrito na norma SCAN-CM 65:02. Este método baseia-se numa titulação, a qual permite determinar a quantidade total de grupos ácidos e não a quantidade de grupos ácidos carboxílicos e sulfónicos separadamente, no entanto, como as fibras estudadas não contêm grupos sulfónicos, os resultados obtidos serão somente os ácidos carboxílicos. O princípio deste método consiste na conversão das fibras celulósicas à forma protonada, isto é, todos os grupos com carga iónica recebem um contra-íão  $H_3O^+$ , sendo depois titulados

com uma solução básica de hidróxido de sódio. No nosso estudo aplicamos este método tanto às pastas oxidadas como às não oxidadas, de forma a quantificar a oxidação final e a inicial das pastas não tratadas.

Neste ensaio realizou-se em primeiro lugar a protonação das pastas químicas, onde se usou 2 gramas de pasta o.d. numa solução de HCl a 0,1 M, a fim de obter uma consistência de 1%, deixando de seguida agitar a suspensão durante 2 horas. Após esta etapa, foi necessário filtrar a suspensão usando uma bomba de vácuo e lavar repetidamente com água destilada até a água de lavagem atingir um valor de condutividade inferior a 5  $\mu\text{S}$ . As 2 gramas das diferentes pastas químicas protonadas foram divididas em 2 partes iguais com o objetivo de obter duplicados. A cada grama das pastas químicas adicionou-se 490 mL de água destilada e 10 mL de NaCl (0,05 M), a fim de obter uma concentração final de 1 mM, em agitação constante. Seguidamente titulou-se com uma solução padrão de NaOH a 0,05 M, em intervalos de 10-30 segundos e registaram-se os valores de condutividade com o auxílio do condutivímetro (Inolab) apresentado na figura 2.6.



Figura 2.6 - Condutivímetro Inolab

Ao longo da titulação houve um controlo da temperatura para que não houvesse variações superiores a 1  $^{\circ}\text{C}$ . A titulação foi finalizada a pH próximo de 10,5. Por fim, com um funil de Büchner, filtrou-se a vácuo a suspensão fibrosa e secou-se a amostra numa estufa a 105 $^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas, pesando-se posteriormente. O teor total dos grupos ácidos das diferentes pastas foi determinado pela extrapolação linear da curva de titulação no segundo ponto de interseção e de acordo com a seguinte equação 1:

$$X = \frac{C_t \times V_2}{m} \quad (1)$$

onde,  $X$  é o teor total de grupos ácidos, em mmol/g;  $C_t$  é a concentração da solução de NaOH, em M;  $V_2$  é o volume de NaOH consumido no segundo ponto de interseção, em mL e  $m$  é a massa da amostra de pasta o.d., em gramas.

### 2.6.3 Determinação da viscosidade intrínseca e grau de polimerização

A viscosidade intrínseca  $[\eta]$  está diretamente relacionada com o grau de polimerização ( $GP$ ) da celulose e, portanto, com a qualidade da pasta. A viscosidade intrínseca das pastas foi determinada de acordo com a norma ISO 5351, através da dissolução destas em cupro-etilenodiamina (CED).

A metodologia usada neste ensaio consistiu em adicionar 50 mg o.d. de amostra de pasta num recipiente próprio de 50 mL que continha fragmentos de cobre e esferas, para ajudar na sua dissolução. Adicionaram-se 25 mL de água destilada às amostras e colocaram-se a agitar durante 2 horas até estarem completamente dissolvidas. Seguidamente, adicionaram-se 25 mL da solução de CED, e retirou-se todo o ar existente apertando o frasco. Fecharam-se bem os frascos e colocaram-se novamente no agitador até que as amostras estivessem totalmente dissolvidas. Transferiram-se então, os recipientes para um banho termostatizado a 25°C, marca GLS Aqua 18 Plus Grant (Biosan, Riga, Letónia - figura 2.7), durante 30 minutos.

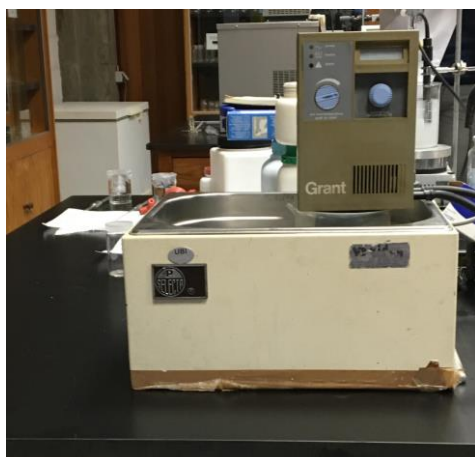


Figura 2.7 - Banho termostatizado para a determinação da viscosidade intrínseca.

Após esse período, introduziu-se no viscosímetro capilar uma fração de solução de ensaio (2mL). Deixou-se escoar a solução da celulose dissolvida livremente, sem qualquer obstrução. Quando o menisco atingiu a marca superior, colocou-se o cronómetro em funcionamento e mediu-se com exatidão de  $\pm 0,2$  s o tempo de escoamento da solução até à marca inferior. Efetuaram-se duas determinações do tempo de escoamento, para cada solução de pasta dissolvida em estudo.

O grau de polimerização ( $GP$ ) foi calculado usando a equação 2 de Mark-Houwink-Sakurada, (Smith *et al.* 1963).

$$[\eta] = 0.57 \times GP \quad (2)$$

#### 2.6.4 Determinação da morfologia das fibras

As propriedades morfológicas das fibras têm uma influência direta sobre as propriedades estruturais e mecânicas das folhas de papel laboratoriais. Deste modo, caracterizou-se a morfologia das fibras das diferentes pastas, nomeadamente, o comprimento médio pesado em comprimento, a largura, a massa linear (*coarseness*) entre outros, utilizando o aparelho MORFi<sup>®</sup>, que consiste num sistema baseado na análise de imagem, apresentado na figura 2.8.

Este ensaio consiste em adicionar num tanque de diluição cerca de 0,2 g de pasta seca (o.d.), sendo esta suspensão posteriormente diluída e analisada pelo sistema de análise de imagem. Este sistema de captação de imagem está acoplado a um computador, o qual possui um programa específico às determinações requeridas. Para cada amostra de pasta foram realizados ensaios em triplicado.



Figura 2.8 - Equipamento MORFi<sup>®</sup>, para a determinação da morfologia das fibras.

#### 2.6.5 Caracterização reológica das CNF

As suspensões das diferentes celuloses nanofibriladas foram submetidas a ensaios reológicos na região linear e não-linear. As suspensões foram diluídas em água desionizada para se obter uma concentração de 1,0 % m/v. As medições reológicas foram realizadas num reómetro de tensão controlada, modelo Haake RheoStress<sup>®</sup> RS 150. A geometria utilizada foi a cone-placa (C35-2°) de aço-inox com 35 mm de diâmetro, gap de 0,105 mm e ângulo de 2°. Todos os ensaios reológicos foram realizados a uma temperatura de 23±1°C e em duplicado, os valores obtidos correspondem à média aritmética em cada ponto.

### **2.6.5.1 Curvas de escoamento - ensaios estacionários**

Os ensaios estacionários realizados às suspensões de CNF, foram obtidos usando varrimentos contínuos de tensão de corte ( $\tau$ ) para obter as curvas de escoamento com 30 pontos cada, variando a tensão de forma a obter-se uma taxa de deformação ( $\dot{\gamma}$ ) na gama de 0,03 a 1000  $s^{-1}$  durante 180 segundos. A tensão de corte ( $\tau$ ) e a viscosidade ( $\eta$ ) foram posteriormente analisadas.

### **2.6.5.2 Ensaio dinâmico**

As diferentes amostras das suspensões de CNF produzidas neste estudo, foram também caracterizadas através de ensaios dinâmicos dentro do intervalo de viscoelasticidade linear, usando as condições estabelecidas no trabalho de Costa, V. et al. (2019). O comportamento viscoelástico foi estudado realizando varrimentos em ensaios oscilatórios realizados com uma tensão de corte ( $\tau$ ) de 0,0713 para 100 ou 10000 Pa, dependendo do desempenho reológico das suspensões, com uma frequência de 1,00 Hz. O módulo dinâmico ( $G^*$ ), i.e., o módulo de armazenamento ( $G'$ ) e o módulo de perda ( $G''$ ) foram analisados.

## **2.6.6 Propriedades físico-mecânicas das estruturas fibrosas**

Os ensaios físico-mecânicos foram realizados a fim de caracterizar as folhas de papel laboratoriais produzidas neste trabalho, realizando-se de acordo com as respectivas normas ISO. Realizaram-se os ensaios de gramagem (ISO 536), espessura (ISO 534), permeabilidade ao ar pelo método de Bendtsen (ISO 5636-3) e resistência à tração (ISO 1924-2).

## **2.7 Produção de filmes a partir de celulose nanofibrilada**

Com o objetivo de caracterizar e avaliar as celulosas nanofibriladas obtidas neste estudo, prepararam-se suspensões de 1% a partir das diferentes soluções mãe para produzir filmes. Para garantir uma suspensão adequadamente dispersa e sem bolhas de ar, as amostras das CNF foram colocadas num banho de ultrassons. Seguidamente foram vertidas as quantidades necessárias de forma a obter filmes com 40  $g/m^2$  em caixas de Petri de poliestireno, com diâmetro de 8,5 cm, onde permaneceram até evaporação de toda a água, no laboratório condicionado, a condições de temperatura  $23 \pm 1^\circ C$  e humidade relativa  $50 \pm 2\%$ . O tempo de secagem completa foi em geral uma semana.



# Capítulo 3 - Resultados e discussão

Neste capítulo apresentam-se os valores da caracterização morfológica das 5 pastas químicas branqueadas de eucalipto, assim como os resultados obtidos da oxidação de pastas ao sulfito e ao sulfato branqueadas de eucalipto, usando os sistemas TEMPO/NaBr/NaClO e TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> de forma a estudar a influência das condições de reação (dosagens, pH e temperatura) sobre o teor de grupos carboxílicos e grau de polimerização das pastas oxidadas. Posteriormente, selecionaram-se quatro suspensões fibrosas oxidadas para serem tratadas mecanicamente num homogeneizador de alta pressão de forma a produzir o gel de celulose nanofibrilada. Apresentam-se também os resultados das propriedades reológicas das diferentes dispersões das CNF produzidas. Finalmente, apresentam-se os resultados das propriedades estruturais e da resistência mecânica obtidos, para a utilização de uma das CNF em aplicação como material de reforço em folhas de papel laboratoriais. A discussão dos resultados será feita à medida que estes resultados forem apresentados.

## 3.1 Caracterização das pastas químicas branqueadas de eucalipto

### 3.1.1 Caracterização morfológica das pastas

Tendo em conta os objetivos do nosso trabalho, é importante o conhecimento das características morfológicas de cada pasta em estudo, já que estas vão ter uma clara influência sobre as características do produto final. Para esta caracterização usou-se o equipamento MORFi<sup>®</sup>, que mede variados parâmetros das fibras, tais como o número de fibras por grama de pasta, o comprimento aritmético e pesado da fibra, a sua largura, o teor de finos, o *coarseness*, o *kink*, entre outros.

Na tabela 3.1 encontram-se representados alguns dos valores obtidos para as dimensões das fibras de cada pasta, obtidos pelo equipamento MORFi<sup>®</sup>.

Tabela 3.1 - Propriedades morfológicas das 5 pastas químicas em estudo.

| Pastas                                       | PS <sub>S</sub>   | PSS <sub>S</sub>  | PSS <sub>N</sub>  | PK <sub>S</sub>   | PK <sub>N</sub>   |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| <b>Propriedades</b>                          |                   |                   |                   |                   |                   |
| Nº de fibras/g de pasta ( $\times 10^{-6}$ ) | 27,81 $\pm$ 1,31  | 26,24 $\pm$ 0,11  | 26,13 $\pm$ 0,11  | 21,16 $\pm$ 0,09  | 24,48 $\pm$ 3,98  |
| Comprimento aritmético (mm)                  | 0,540 $\pm$ 0,001 | 0,553 $\pm$ 0,003 | 0,559 $\pm$ 0,002 | 0,677 $\pm$ 0,004 | 0,643 $\pm$ 0,002 |
| Comprimento pesado em comprimento (mm)       | 0,638 $\pm$ 0,001 | 0,654 $\pm$ 0,004 | 0,658 $\pm$ 0,002 | 0,788 $\pm$ 0,005 | 0,749 $\pm$ 0,002 |
| Largura ( $\mu$ m)                           | 18,0 $\pm$ 0,0    | 18,3 $\pm$ 0,1    | 17,4 $\pm$ 0,1    | 18,5 $\pm$ 0,1    | 17,9 $\pm$ 0,1    |
| <i>Coarseness</i> (mg/100m)                  | 6,63 $\pm$ 0,32   | 6,86 $\pm$ 0,06   | 6,84 $\pm$ 0,05   | 6,95 $\pm$ 0,02   | 6,51 $\pm$ 0,96   |
| <i>Kink angle</i> (°)                        | 114 $\pm$ 1       | 116 $\pm$ 0       | 118 $\pm$ 0       | 129 $\pm$ 1       | 125 $\pm$ 0       |
| <i>Kink</i> fibras (%)                       | 56,0 $\pm$ 0,2    | 53,9 $\pm$ 0,4    | 57,5 $\pm$ 0,5    | 29,6 $\pm$ 0,1    | 51,4 $\pm$ 0,3    |
| <i>Curl</i> (%)                              | 17,5 $\pm$ 0,1    | 16,1 $\pm$ 0,1    | 16,5 $\pm$ 0,0    | 7,6 $\pm$ 0,0     | 12,5 $\pm$ 0,1    |
| Finos (% em comprimento)                     | 36,6 $\pm$ 0,8    | 36,4 $\pm$ 0,1    | 37,2 $\pm$ 0,5    | 30,8 $\pm$ 0,2    | 32,8 $\pm$ 1,6    |
| Finos (% em área)                            | 13,2 $\pm$ 0,4    | 13,0 $\pm$ 0,5    | 13,6 $\pm$ 0,1    | 9,9 $\pm$ 0,1     | 10,7 $\pm$ 0,9    |
| <i>Broken Ends</i> (%)                       | 23,1 $\pm$ 0,2    | 22,8 $\pm$ 0,4    | 21,3 $\pm$ 0,0    | 19,6 $\pm$ 0,3    | 20,1 $\pm$ 0,2    |

Analisando os resultados da tabela 3.1, verifica-se que os valores relativos ao comprimento e largura das fibras de eucalipto estão dentro do esperado (Ferreira, 2000). As fibras curtas das nossas diferentes pastas em estudo apresentam comprimentos entre 0,638 e 0,788 mm, destacando-se as fibras das pastas ao sulfato com valores de comprimentos mais elevados.

No que diz respeito ao *coarseness* da fibra que consiste na medição da massa da fibra por comprimento, significando a massa de uma fila de fibras colocadas umas a seguir às outras até certo comprimento ser atingido. Este parâmetro pode ou não ter uma relação direta com o comprimento da fibra. Para as pastas de madeira de eucalipto, que têm fibras curtas e mais ou menos de comprimentos idênticos entre elas, a melhor correlação ocorre entre o *coarseness* e a população fibrosa (número de fibras por grama de pasta). De acordo com a literatura (Ferreira, 2000) as fibras com maior *coarseness* serão menos conformáveis, ocupando menos espaço, traduzindo-se numa diminuição do valor associado à população fibrosa, o que está de acordo com os resultados obtidos na tabela 3.1. Por exemplo, as pastas PK<sub>S</sub> e PK<sub>N</sub> com valores próximos de comprimento de fibra, obtiveram para o *coarseness* 6,95 e 6,51 mg/100m e para o nº de fibras/g de pasta ( $\times 10^{-6}$ ) 21,16 e 24,48 respetivamente.

Analisando as características que dizem respeito à forma da fibra, tal como o *curl* e o *kink*, que constituem as deformações das fibras, verifica-se que a pasta ao sulfato (PK<sub>S</sub>) é a que apresenta menor valor de *curl* e percentagem de *kink* fibras, seguida da pasta ao sulfato nunca seca (PK<sub>N</sub>), proveniente de outra empresa onde foi usado um processo de

branqueamento mais drástico. Como esperado as pastas com o processo químico ao sulfito evidenciaram valores mais elevados para estas propriedades, dado ser um processo mais agressivo e que degrada mais as fibras.

Relativamente ao teor de finos de cada pasta, a partir dos valores da tabela 3.1, verifica-se que as pastas ao sulfito apresentam valores mais elevados em comparação com as pastas ao sulfato. Este facto estará relacionado com condições de cozimento mais severas (Carvalho, 1999), o que origina fibras mais degradadas.

### 3.1.2 Caracterização físico-química das pastas

Foi também determinado o teor de grupos carboxílicos das diferentes pastas químicas de eucalipto de partida, dado que estes atuam como pontos de interação com a água e outros aditivos. Os resultados obtidos para este parâmetro encontram-se representados na tabela 3.2. Relativamente aos valores desta propriedade, destaca-se a pasta PK<sub>S</sub> com o valor mais elevado, 75 µmol/g. Tal facto, indica que as fibras destas pastas têm mais pontos para interação com as moléculas de água, o que por sua vez irá influenciar de forma positiva a absorção de água por parte destas pastas.

A viscosidade das pastas foi também analisada, sendo este um parâmetro importante, já que está diretamente relacionado com o grau de polimerização da celulose, e consequentemente com a sua degradação e resistência intrínseca. Os valores obtidos também se encontram representados na tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Propriedades físico-químicas das 5 pastas químicas em estudo

| Pastas \ Propriedades | Teor de grupos Carboxílicos (µmol/g) | Viscosidade (ml/g) | Grau de polimerização |
|-----------------------|--------------------------------------|--------------------|-----------------------|
| PS <sub>S</sub>       | 67                                   | 789                | 2193                  |
| PSS <sub>S</sub>      | 50                                   | 587                | 1486                  |
| PSS <sub>N</sub>      | 51                                   | 546                | 1351                  |
| PK <sub>S</sub>       | 75                                   | 824                | 2323                  |
| PKS <sub>N</sub>      | 57                                   | 750                | 2051                  |

Analisando os valores de viscosidade apresentados na tabela 3.2, verifica-se que a pasta ao sulfato PK<sub>S</sub> foi a que revelou o valor mais elevado, o que indica fibras menos degradadas. Por outro lado, as pastas ao sulfito solúveis PSS<sub>S</sub> e PSS<sub>N</sub> apresentaram viscosidades demasiado baixas, indicativo de que as fibras estarão mais degradadas, possivelmente consequência de um processo de produção mais severo. Esta maior degradação das fibras influencia também a resistência intrínseca das mesmas.

Quanto ao menor valor de viscosidade obtido na pasta ao sulfato PK<sub>N</sub>, quando comparado com o da pasta PK<sub>S</sub> deverá estar relacionado com uma maior degradação da pasta durante a etapa de branqueamento, pois este engloba estágios com oxigênio e ozono que promovem a despolimerização e degradação dos polissacarídeos da pasta.

## 3.2 Pré-tratamento de oxidação catalítica pelo sistema TEMPO/NaBr/NaClO

### 3.2.1 Efeito da dosagem do hipoclorito na reação de oxidação

De forma a avaliar o efeito da dosagem do hipoclorito na reação de oxidação no sistema TEMPO/NaBr/NaClO sobre o teor dos grupos carboxílicos e na despolimerização das cadeias de celulose, extremaram-se as condições de reação usando-se 5 mmol e 14 mmol de NaClO (6%) na pasta ao sulfito solúvel branqueada de eucalipto (PSS<sub>S</sub>). Nesta reação mantiveram-se fixas as dosagens de 0,016 g/g<sub>celulose</sub> do reagente TEMPO e 0,1 g/g<sub>celulose</sub> do NaBr.

Segundo os resultados obtidos (tabela 3.3), quando se procedeu ao aumento de NaClO, o incremento na concentração destes grupos não foi expressivo, contrariamente ao esperado (Saito *et al.*, 2007). Nesta mesma tabela, também são apresentados os valores da viscosidade e do grau de polimerização (determinado por viscosimetria) da pasta PSS<sub>S</sub>, com a quantidade de NaClO utilizada, obtidos neste trabalho. Durante o processo de oxidação das fibras, iniciado e controlado pela adição de NaClO, o grau de polimerização das cadeias de celulose foi afetado. Assim, quanto maior foi a quantidade de NaClO adicionada ao sistema de reação, maior foi a quebra das cadeias, o que resultou num menor grau de polimerização.

Tabela 3.3 - Efeito da dosagem do NaClO (6%) adicionado ao sistema fibra/TEMPO/NaBr/NaClO, na pasta solúvel ao sulfito branqueada de eucalipto (PSS<sub>S</sub>).

| Dosagem do NaClO (mmol/g) | Teor de grupos Carboxílicos (μmol/g) | Viscosidade (ml/g) | Grau de polimerização |
|---------------------------|--------------------------------------|--------------------|-----------------------|
| 5                         | 160                                  | 243                | 467                   |
| 14                        | 530                                  | 133                | 210                   |

Dado os resultados obtidos com a experiência anterior não terem sido os esperados, visto apenas termos obtido 530 μmol/g de teor de grupos carboxílicos, realizaram-se novas experiências com o valor de dosagem mais elevado, o 14 mmol/g de NaClO, alterando a sua adição num só passo para 4 adições repartidas e aumentando a sua concentração na reação de oxidação de 6% para 13%. A tabela 3.4 mostra os resultados obtidos para o teor de grupos carboxílicos, viscosidade e grau de polimerização.

Tabela 3.4 - Efeito da concentração do NaClO (14 mmol/g) no sistema fibra/TEMPO/NaBr/NaClO, sobre a pasta PSS<sub>5</sub>.

| Concentração do NaClO (%) | Teor de grupos Carboxílicos (μmol/g) | Viscosidade (ml/g) | Grau de polimerização |
|---------------------------|--------------------------------------|--------------------|-----------------------|
| 6%                        | 800                                  | 124                | 192                   |
| 13%                       | 1950                                 | 85                 | 117                   |

Analisando os valores da tabela 3.4, verificamos a melhor eficiência de reação de oxidação ao repartir a adição do hipoclorito no teor de grupos carboxílicos da pasta em estudo, visto que passa de 530 μmol/g para 800 μmol/g. Como esperado, verificamos que a concentração do hipoclorito tem uma influência muito significativa sobre o teor de grupos carboxílicos, mas muito à custa da redução do grau de polimerização. Este fenómeno deve-se à eliminação das ligações β da glicose devido à presença dos grupos carboxílicos e aldeído introduzidos durante a oxidação.

### 3.2.2 Efeito do processo de produção de pasta na oxidação da celulose

Para avaliar a influência do processo de pasta na reação de oxidação, tratou-se uma pasta ao sulfato branqueada de eucalipto (PK<sub>5</sub>), utilizando as mesmas condições de reação da PSS<sub>5</sub>, para a qual se obteve o valor mais elevado de teor de grupos carboxílicos (1950 μmol/g). A pasta oxidada PKOT<sub>H</sub> obtida, foi também caracterizada do ponto de vista do teor dos grupos carboxílicos, viscosidade e grau de polimerização, obtendo-se 1500 μmol/g, 138 ml/g e 221, respetivamente. Assim, verificou-se que as fibras da PSS<sub>5</sub> obtiveram um incremento de cerca de 30% no teor de grupos carboxílicos e uma redução de 35% no grau de polimerização quando comparadas com as fibras da PK<sub>5</sub>. Estes valores podem ser explicados pelo facto de as fibras das pastas ao sulfito serem mais curtas do que as da pasta ao sulfato (tabela 3.1), tendo por isso uma área específica maior, assim mais acessibilidade para a oxidação catalítica.

## 3.3 Pré-tratamento de oxidação catalítica pelo sistema TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub>

Como foi evidenciado anteriormente, o uso do sistema de oxidação TEMPO/NaBr/NaClO é muito seletivo dos grupos hidroxilos primários dos carboidratos, mas à custa de uma elevada degradação do grau de polimerização das cadeias de celulose. Assim, realizamos oxidações a diferentes pastas pelo sistema TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> com condições de reação mais suaves (Saito *et al.*, 2007), variando diferentes condições de reação, para avaliar o seu efeito sobre a qualidade das fibras celulósicas.

### 3.3.1 Efeito das condições de reação

#### 3.3.1.1 - Efeito da temperatura

Foi usada neste estudo a pasta ao sulfato PK<sub>5</sub>, mantendo fixas as dosagens do reagente TEMPO de 0,1 mmol/g (0,016 g/g<sub>celulose</sub>), do NaClO de 1,0 mmol/g (0,5 ml/g<sub>celulose</sub>), do NaClO<sub>2</sub> de 1,9 mmol/g (0,9 g/g<sub>celulose</sub>), tempos de reação e volume de tampão citrato (pH=4,8). De forma a otimizar e avaliar o efeito da temperatura de reação sobre a viscosidade e teor dos grupos carboxílicos das fibras celulósicas, usaram-se as temperaturas de 50 e 60°C de acordo com o trabalho de Saito *et al.* (2007). Os resultados obtidos apresentam-se na tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Efeito da temperatura de reação no sistema fibra/TEMPO/NaClO /NaClO<sub>2</sub>, sobre pasta PK<sub>5</sub>OT<sub>C</sub>.

| Temperatura de reação (°C) | Teor de grupos Carboxílicos (μmol/g) | Viscosidade (ml/g) | Grau de polimerização |
|----------------------------|--------------------------------------|--------------------|-----------------------|
| 50                         | 400                                  | 736                | 2001                  |
| 60                         | 500                                  | 699                | 1870                  |

Analisando os resultados da tabela 3.5 é possível verificar que aumentando a temperatura de 10°C existe um aumento da oxidação na gama dos 100 μmol/grama, o qual não é significativo. O mesmo pode ser concluído quanto ao efeito na viscosidade, havendo um diminuição de viscosidade de 736 mL/g para 699 ml/g. Assim nos próximos tratamentos de oxidação no sistema TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> usaremos a temperatura de reação de 60°C, dado que aumentou o grau de oxidação em cerca de 25% e apenas reduziu 7% na degradação das fibras celulósicas.

#### 3.3.1.2 - Efeito do pH

Com o objetivo de avaliar efeito do pH sobre a qualidade pasta ao sulfato oxidada PK<sub>5</sub>OT<sub>C</sub>, mantivemos fixas todas as condições de reação do ponto 3.3.1.1, assim como a temperatura a 60 °C. Nesta etapa do trabalho, variamos então, o pH entre 4,8 (com tampão citrato, 0,1 M) e 6,8 (recorrendo à utilização de tampão fosfato, 0.1 M). Os resultados deste estudo encontram-se representados na tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Efeito do pH de reação no sistema fibra/TEMPO/NaClO /NaClO<sub>2</sub>, sobre pasta PK<sub>5</sub>OT<sub>C</sub>.

| pH de reação | Teor de grupos Carboxílicos (μmol/g) | Viscosidade (ml/g) | Grau de polimerização |
|--------------|--------------------------------------|--------------------|-----------------------|
| 4,8          | 500                                  | 699                | 1870                  |
| 6,8          | 600                                  | 547                | 1354                  |

Tendo em conta que se obteve o valor mais elevado para os grupos carboxílicos na reação de oxidação com o tampão fosfato (pH=6,8), apesar da perda de viscosidade da pasta, decidi usar-se esta condição mais favorável para a oxidação das pastas nos ensaios seguintes.

### 3.3.1.3 - Efeito da dosagem do reagente TEMPO

Para avaliar o efeito da dosagem do reagente TEMPO, utilizaram-se duas quantidades 0,1 mmol/g e 0,3 mmol/g em duas pastas diferentes: PK<sub>5</sub> e PSS<sub>5</sub>. Os resultados deste estudo encontram-se representados nas tabelas 3.7 e 3.8.

Tabela 3.7 - Efeito da dosagem do reagente TEMPO sobre a pasta PK<sub>5</sub> a 60°C e pH = 6.8.

| Propriedades<br>Dosagem do TEMPO | Teor de grupos Carboxílicos (μmol/g) | Viscosidade (ml/g) | Grau de polimerização |
|----------------------------------|--------------------------------------|--------------------|-----------------------|
| 0,1 mmol/g                       | 600                                  | 547                | 1354                  |
| 0,3 mmol/g                       | 850                                  | 356                | 769                   |

Tabela 3.8 - Efeito da dosagem do reagente TEMPO sobre a pasta PSS<sub>5</sub> a 60°C e pH = 6.8.

| Propriedades<br>Dosagem do TEMPO | Teor de grupos Carboxílicos (μmol/g) | Viscosidade (ml/g) | Grau de polimerização |
|----------------------------------|--------------------------------------|--------------------|-----------------------|
| 0,1 mmol/g                       | 540                                  | 356                | 769                   |
| 0,3 mmol/g                       | 610                                  | 290                | 588                   |

Observando os resultados das tabelas 3.7 e 3.8, verificou-se que em ambos os casos (PK<sub>5</sub> e PSS<sub>5</sub>) houve um aumento do teor de grupos carboxílicos e uma diminuição da viscosidade e do grau de polimerização em função da dosagem do TEMPO. Verificou-se também, que os resultados para a PK<sub>5</sub> foram mais eficientes do que para a PSS<sub>5</sub>.

### 3.3.1.4 - Efeito da secagem da pasta no pré-tratamento de Oxidação

Nesta etapa e com objetivo de avaliar o efeito da operação de secagem nas pastas químicas sobre a reação de oxidação, foram solicitadas à fábrica do grupo Altri, pastas Kraft e ao Sulfito nunca secas que foram posteriormente secas em laboratório numa estufa a 105°C. Na tabela 3.9 estão apresentados os resultados obtidos de teor de grupos carboxílicos,

viscosidade e graus de polimerização para as pastas em estudo e respectivas pastas oxidadas.

Tabela 3.9 - Efeito da secagem em pastas Kraft e ao Sulfito secas e nunca secas (pré-tratamento de oxidação a 60°C, 0,3 mmol/g TEMPO e pH = 6.8).

| Propriedades<br>Pastas          | Teor de grupos<br>Carboxílicos<br>( $\mu\text{mol/g}$ ) | Viscosidade<br>(ml/g) | Grau de<br>polimerização |
|---------------------------------|---|-----------------------|--------------------------|
| PK <sub>N</sub>                 | 57  | 750                   | 2051                     |
| PK <sub>N</sub> OT <sub>C</sub> | 600   | 488                   | 1165                     |
| PK <sub>S</sub> OT <sub>C</sub> | 500   | 427                   | 978                      |
| PS <sub>N</sub>                 | 51  | 546                   | 1351                     |
| PS <sub>N</sub> OT <sub>C</sub> | 680   | 364                   | 792                      |
| PS <sub>S</sub> OT <sub>C</sub> | 660   | 307                   | 633                      |

Numa primeira análise, verificou-se que ambas as pastas iniciais apresentaram um valor de teor de grupos carboxílicos muito semelhante. No entanto, o grau de polimerização da pasta Kraft é bastante superior ao da pasta ao Sulfito. Com a secagem, verificou-se uma ligeira diminuição dos valores de todas as propriedades para ambas as pastas, não sendo este um parâmetro chave para a oxidação de pastas químicas.

### 3.4 Sistema TEMPO/NaBr/NaClO vs Sistema TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub>

Na tabela 3.10 estão apresentados os resultados obtidos de teor de grupos carboxílicos, viscosidade e graus de polimerização para as pastas Kraft e ao Sulfito base e respectivas pastas oxidadas.

Tabela 3.10 - Resultados das propriedades para as pastas Kraft e ao Sulfito, base e oxidadas pelos dois pré-tratamentos.

| Propriedades<br>Pasta Oxidada    | Teor de grupos Carboxílicos ( $\mu\text{mol/g}$ ) | Viscosidade (ml/g) | Grau de polimerização |
|----------------------------------|---|--------------------|-----------------------|
| PSS <sub>S</sub>                 | 50  | 587                | 1486                  |
| PSS <sub>S</sub> OT <sub>H</sub> | 1950  | 85                 | 117                   |
| PSS <sub>S</sub> OT <sub>C</sub> | 610   | 290                | 588                   |
| PK <sub>S</sub>                  | 75  | 824                | 2323                  |
| PK <sub>S</sub> OT <sub>H</sub>  | 1500  | 138                | 221                   |
| PK <sub>S</sub> OT <sub>C</sub>  | 500   | 427                | 978                   |

É possível concluir que o sistema reacional TEMPO/NaClO/NaBr para as pastas Kraft e ao Sulfito apresentaram valores mais elevados de oxidação do que com o sistema TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub>. Constatou-se também que a PSS<sub>S</sub> apresentou melhor eficiência no caso do sistema mais agressivo TEMPO/NaClO/NaBr, existindo um incremento de 3800% em relação ao teor dos grupos carboxílicos, enquanto esta pasta, no sistema mais suave TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> apenas apresentou 1120% de incremento. A PK<sub>S</sub> para ambos pré-tratamentos, apresentou incrementos inferiores (1900% e 1033% respetivamente) quando comparada com a PSS<sub>S</sub>. No entanto, o valor absoluto da PK<sub>S</sub> para uma oxidação pelo sistema TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> (teor de grupos carboxílicos de 850  $\mu\text{mol/g}$ ) é superior em relação ao PSS<sub>S</sub>.

Os valores da degradação das pastas oxidadas são sempre superiores para a oxidação pelo sistema TEMPO/NaClO/NaBr. Verificou-se, no entanto, que as pastas Kraft em ambos os processos de oxidação são menos degradadas que as ao Sulfito.

### 3.5 Produção de celuloses nanofibriladas

Tendo em conta o maior teor de grupos carboxílicos, foram escolhidas duas pastas oxidadas pelo sistema reacional TEMPO/NaClO/NaBr (PSS<sub>S</sub>OT<sub>H</sub> e PK<sub>S</sub>OT<sub>H</sub>) e duas pastas oxidadas pelo sistema reacional TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> (PSS<sub>S</sub>OT<sub>C</sub> e PK<sub>S</sub>OT<sub>C</sub>), para a produção de celuloses nanofibriladas num homogeneizador de alta pressão no laboratório do Instituto RAIZ em Aveiro. Nesta foram produzidas 5 celuloses nanofibriladas/microfibriladas (PSS<sub>S</sub>OT<sub>H</sub>H<sub>2</sub>, PSS<sub>S</sub>OT<sub>H</sub>H<sub>3</sub>, PK<sub>S</sub>OT<sub>H</sub>H<sub>3</sub>, PK<sub>S</sub>OT<sub>C</sub>H<sub>2</sub> e PSS<sub>S</sub>OT<sub>C</sub>H<sub>3</sub>) a partir das diferentes pastas oxidadas selecionadas.

### 3.5.1 - Propriedades reológicas das CNF produzidas

As figuras 3.1 e 3.2 apresentam as curvas de viscosidade obtidas para as diferentes celuloses nanofibriladas na concentração de 1% (m/m). Nestas figuras pode observar-se que as viscosidades obtidas por ambos processos de oxidação apresentaram uma clara diminuição com o aumento da velocidade de corte, estando de acordo com a literatura (Nechyporchuk *et al.*, 2016; Costa, Costa & Simões, 2019).

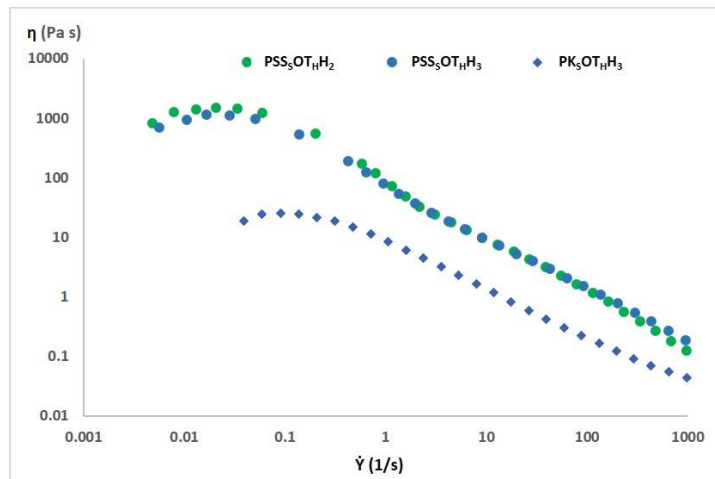


Figura 3.1 - Viscosidade dinâmica em função da velocidade de corte para todas as amostras de celulose nanofibrilada produzidas a partir do sistema reacional TEMPO/NaClO/NaBr

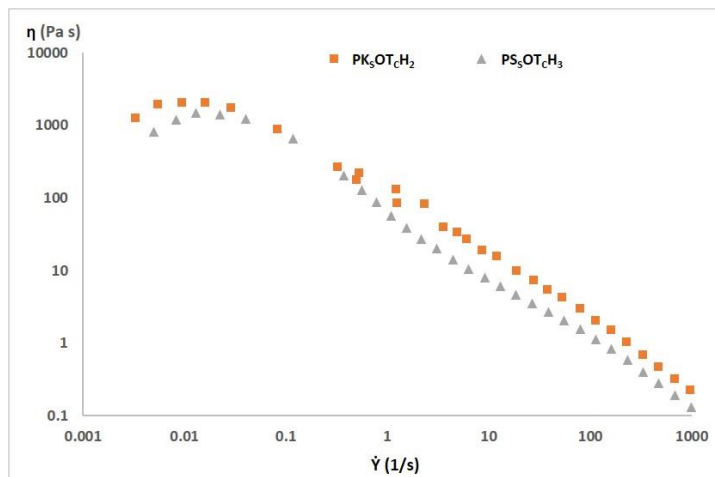


Figura 3.2 - Viscosidade dinâmica em função da velocidade de corte para todas as amostras de celulose nanofibrilada produzidas a partir do sistema reacional TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub>

As curvas apresentadas nas figuras 3.3 e 3.4 mostram as variações da tensão de corte em função da velocidade de corte obtidas, pelos dois sistemas de oxidação em estudo para as diferentes celuloses nanofibriladas na concentração de 1% (m/m). Em todas as amostras pode observar-se que estas apresentam um comportamento não Newtoniano. Na figura 3.3, a partir do sistema reacional TEMPO/NaClO/NaBr, também pode observar-se, que a celulose nanofibrilada produzida a partir da pasta Kraft requer um menor valor de tensão

de corte para um determinado valor de velocidade de corte quando comparada com as celuloses nanofibriladas produzidas a partir da pasta ao Sulfito. Este comportamento pode ser devido à estrutura fibrosa com menores áreas de contato e também demonstrado pelo inferior teor de grupos carboxílicos. Na figura 3.4, a partir do sistema reacional TEMPO/NaClO/ NaClO<sub>2</sub>, pode observar-se, que as celuloses nanofibriladas produzidas a partir de ambas as pastas (Kraft e Sulfito) apresentam valores de tensão de corte em função de velocidade de corte muito semelhantes.

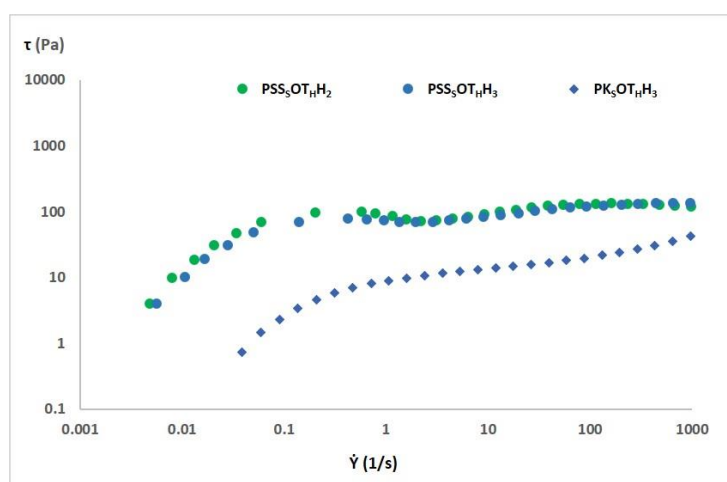


Figura 3.3 - Tensão de corte em função da velocidade de corte para todas as amostras de celulose nanofibrilada produzidas a partir do sistema reacional TEMPO/NaClO/NaBr

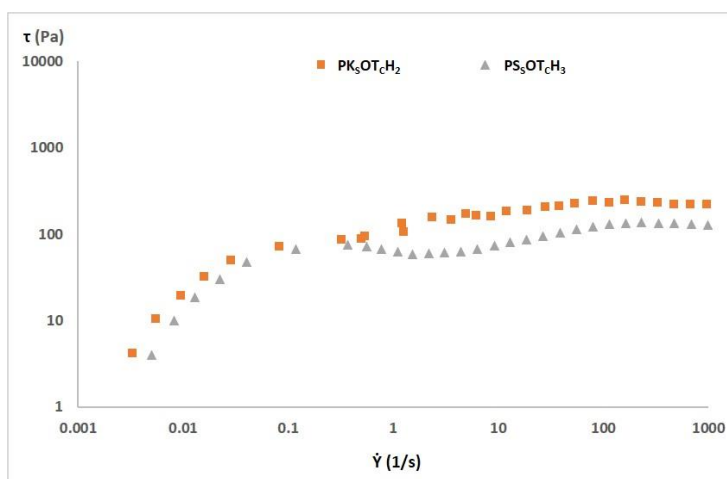


Figura 3.4 - Tensão de corte em função da velocidade de corte para todas as amostras de celulose nanofibrilada produzidas a partir do sistema reacional TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub>

O módulo de armazenamento ou de elasticidade  $G'$  (Pa) é uma medida da energia armazenada pelo material sob tensão de corte. Quando a tensão é removida, esta energia está completamente disponível para o material como uma força motriz para retomar sua estrutura original. Esta propriedade, portanto, representa o comportamento elástico da amostra. O módulo de perda  $G''$  (Pa), por outro lado, mostra a quantidade de energia utilizada pela amostra quando solicitada a uma tensão de corte, portanto esta energia é

perdida e não está mais disponível para o material após a libertação da carga. Portanto,  $G''$  representa o comportamento viscoso da amostra. No caso de um sólido elástico ideal, o módulo de armazenamento domina completamente o módulo de perda  $G' \gg G''$  e o material mostra um comportamento de deformação reversível, enquanto um líquido viscoso ideal tem características opostas,  $G' < G''$  e mostra deformações completamente irreversíveis. Para um gel,  $G' \gg G''$  o que significa que o material tem ambas as características, mas o comportamento elástico domina o comportamento viscoso.

As figuras 3.5 e 3.7 representam o módulo de armazenamento ( $G'$ ) para as amostras de celulose nanofibrilada produzidas a partir do sistema reacional TEMPO/NaClO/NaBr e do sistema reacional TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub>, respetivamente.

As figuras 3.6 e 3.8 representam o módulo de perda ( $G''$ ) para as amostras de celulose nanofibrilada produzidas a partir do sistema reacional TEMPO/NaClO/NaBr e do sistema reacional TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub>, respetivamente.

Analisando estas figuras e comparando o  $G'$  com o  $G''$  podemos ver que os resultados nos indicam para um comportamento tipo gel uma vez que  $G' \gg G''$ . Tal pode ser explicado pelo facto de a suspensão de celulose nanofibrilada se encontrar diluída.

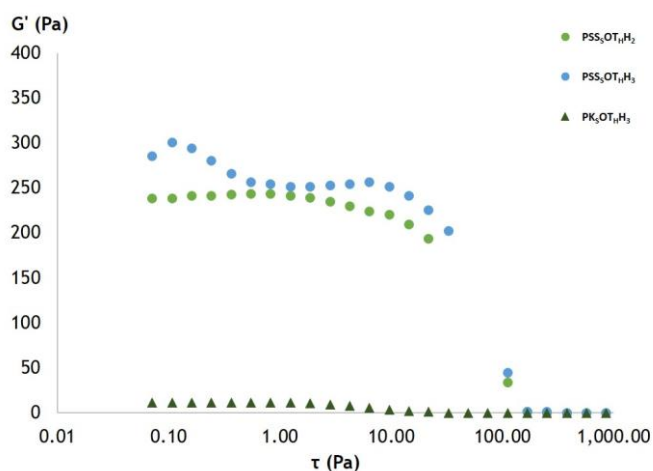


Figura 3.5 - Módulo de armazenamento  $G'$  em função da tensão de corte para todas as amostras de celulose nanofibrilada produzidas a partir do sistema reacional TEMPO/NaClO/NaBr

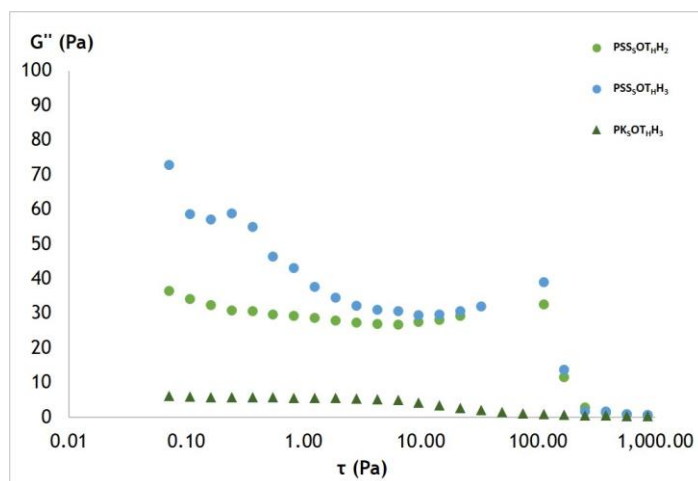


Figura 3.6 - Módulo de perda  $G''$  em função da tensão de corte para todas as amostras de celulose nanofibrilada produzidas a partir do sistema reacional TEMPO/NaClO/NaBr

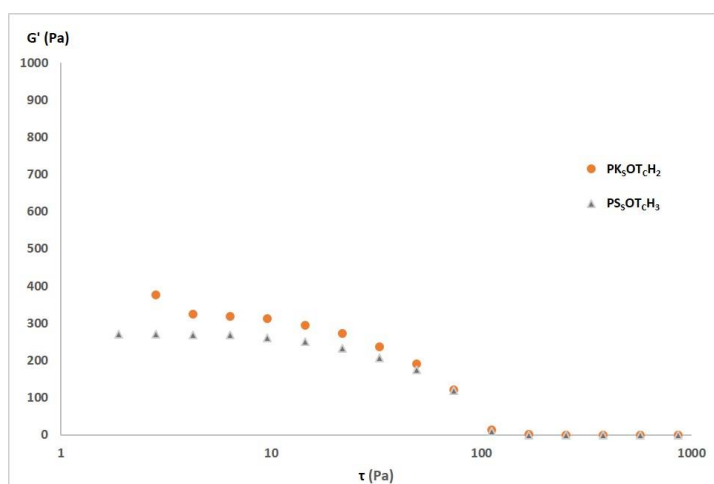


Figura 3.7 - Módulo de armazenamento  $G'$  em função da tensão de corte para todas as amostras de celulose nanofibrilada produzidas a partir do sistema reacional TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub>

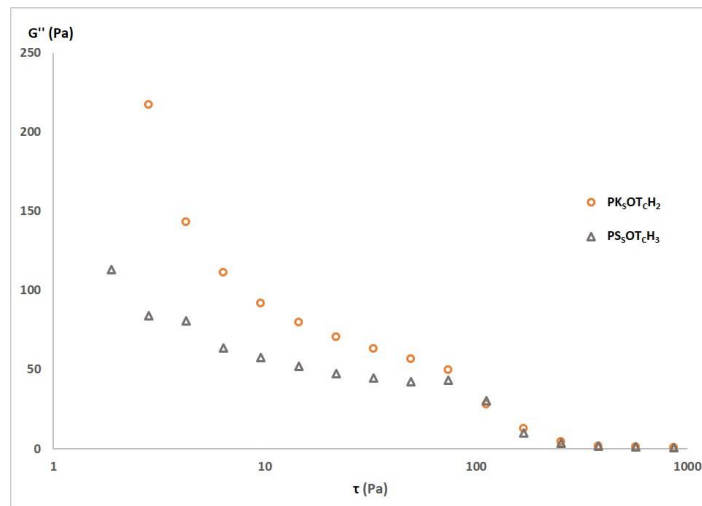


Figura 3.8 - Módulo de perda  $G''$  em função da tensão de corte para todas as amostras de celulose nanofibrilada produzidas a partir do sistema reacional TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub>

### 3.6 Produção de folhas laboratoriais com incorporação de CNF

Nesta parte do trabalho pretendeu avaliar-se o desempenho de papéis laboratoriais reforçados com CNF, incorporada na sua estrutura. Para o efeito, foram estudadas algumas propriedades estruturais, óticas e de resistência à tração, tendo em conta a influência das diferentes quantidades de CNF adicionadas, 0, 3 e 6%.

A tabela 3.11 apresenta os resultados obtidos para a densidade aparente, permeabilidade ao ar Bendtsen, índice de tração e módulo de Young em função da dosagem de incorporação da celulose nanofibrilada.

Tabela 3.11 - Influência do teor de CNF nas propriedades estruturais e de resistência à tração das folhas de papel laboratoriais.

| Teor de CNF (%) | Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) | Permeabilidade ao ar Bendtsen (ml/min) | Índice de tração (N.m/g) | Módulo de Young (MPa) |
|-----------------|--------------------------------|--|--------------------------|-----------------------|
| 0               | 0,60                           | 2370                                   | 39,4                     | 3451                  |
| 3               | 0,62                           | 2080                                   | 43,7                     | 3837                  |
| 6               | 0,63                           | 1780                                   | 39,4                     | 3584                  |

Como esperado com a adição de CNF as folhas de papel têm tendência a densificar, dado que a estrutura fica mais fechada, o que se verifica também com os resultados obtidos à permeabilidade ao ar Bendtsen. Em relação à resistência mecânica de 0 para 3% verificou-se um ligeiro aumento do índice de tração e do módulo de Young como esperado. No caso da adição de 6% de CNF o mesmo não se verificou, devido à heterogeneidade da dispersão da CNF na estrutura do papel, que não permitiu a formação de uma rede, não se traduzindo no aumento da resistência mecânica.

Na tabela 3.12, encontram-se os resultados das propriedades óticas dos papéis produzidos com as CNF.

Tabela 3.12 - Influência do teor de CNF nas propriedades óticas das folhas de papel laboratoriais.

| Teor de CNF (%) | Brancura ISO (%) | Opacidade (%) | Coefficiente de dispersão (m <sup>2</sup> /Kg) |
|-----------------|------------------|---------------|--|
| 0               | 85,3             | 80,0          | 41,93  |
| 3               | 86,1             | 79,2          | 41,84  |
| 6               | 86,2             | 78,6          | 40,61  |

Verificou-se que brancura ISO teve um ligeiro aumento de cerca de 1% com a adição da CNF e a opacidade e o coeficiente de dispersão da luz, comportaram-se como esperado no sentido inverso ao da brancura ISO, dado que a estrutura dos papéis produzidos densificou.

### 3.7 Produção de filmes de CNF

Usando a técnica de evaporação de solvente (neste caso o solvente é água), produziram-se filmes de celulose nanofibrilada. A figura 3.9 apresenta exemplos dos filmes produzidos.

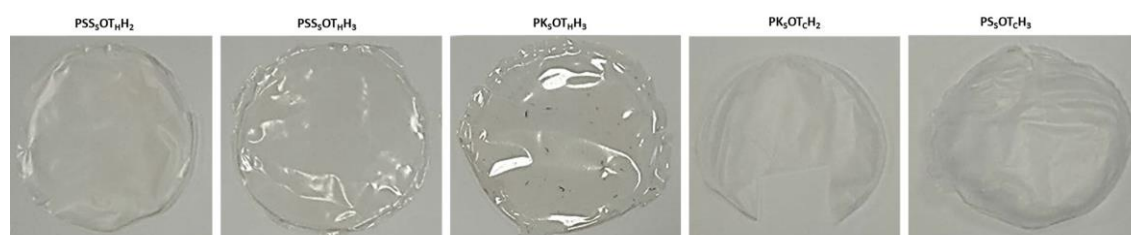


Figura 3.9 - Fotos dos filmes produzidos a partir das 5 diferentes celuloses nanofibriladas

A influência da viscosidade no processo de formação dos filmes, na presença de suspensões de celulose nanofibriladas muito viscosas dificultou a remoção de bolhas de ar destas suspensões que levaram à heterogeneidade do filme e conseqüentemente à perda de propriedades.

Na tabela 3.12 apresentam-se os resultados obtidos para o teste de transparência realizado no equipamento Technidyne Color Touch 2 Model ISO dos filmes produzidos.

Tabela 3.13 - Transparência nos filmes produzidos com as CNF a partir das pastas oxidadas em estudo.

| AMOSTRAS          | PSS <sub>5</sub> OT <sub>H</sub> H <sub>2</sub> | PSS <sub>5</sub> OT <sub>H</sub> H <sub>3</sub> | PK <sub>5</sub> OT <sub>H</sub> H <sub>3</sub> | PK <sub>5</sub> OT <sub>C</sub> H <sub>2</sub> | PS <sub>5</sub> OT <sub>C</sub> H <sub>3</sub> |
|-------------------|---|---|--|--|--|
| Transparência (%) | 72,9  | 79,3  | 81,5   | 69,8   | 70,8   |

Analisando os resultados apresentados na tabela, podemos verificar que o sistema reacional de oxidação TEMPO/NaClO/NaBr origina filmes com maior transparência, o que nos confirma que este tratamento é mais eficaz na produção de CNF's. Dentro das CNF produzidas a partir das pastas oxidadas por este sistema reacional, verificou-se que a CNF

produzida a partir da pasta Kraft originou o filme mais transparente. Pode-se realçar que com o aumento do número de passagens no homogeneizador de alta pressão verifica-se um decréscimo na dimensão das fibras o que justifica o aumento do valor da transparência do filme produzido (PSS<sub>5</sub>OT<sub>H</sub>H<sub>3</sub>). Visualmente também se pôde constatar o mesmo resultado (ver figura 3.9).

# Capítulo 4 - Conclusões e Perspetivas Futuras

Este capítulo apresenta as principais conclusões do trabalho realizado para esta dissertação e as perspetivas de continuidade do mesmo.

Este trabalho teve início com 5 pastas químicas branqueadas de eucalipto, 3 ao sulfito e 2 kraft, que foram caracterizadas morfológicamente apresentando comprimentos entre 0,638 e 0,788 mm, destacando-se as fibras das pastas ao sulfato com valores de comprimentos mais elevados. As 2 pastas kraft têm valores próximos de comprimento de fibra e obtiveram para o *coarseness* 6,95 e 6,51 mg/100m e para o nº de fibras/g de pasta ( $\times 10^{-6}$ ) 21,16 e 24,48 respetivamente. Como esperado, as pastas com o processo químico ao sulfito evidenciaram valores mais elevados para o *curl* e percentagem de *kink* fibras, dado ser um processo mais agressivo e que degrada mais as fibras. Relativamente ao teor de finos de cada pasta, verificou-se que as pastas ao sulfito apresentaram valores mais elevados em comparação com as pastas ao sulfato. Este facto estará relacionado com condições mais severas do processo de cozimento ao sulfito, o que produz fibras mais degradadas.

Todas estas pastas químicas também foram caracterizadas do ponto de vista químico, em teor de grupos carboxílicos, viscosidade e grau de polimerização. Em relação ao teor de grupos carboxílicos a pasta PK<sub>5</sub> foi a que apresentou o valor mais elevado (75  $\mu\text{mol/g}$ ), o que indica que as fibras desta pasta têm mais pontos de interação com as moléculas de água, o que influenciou de forma positiva a absorção de água. No que se refere à viscosidade, verificou-se que esta pasta também foi a que obteve o valor mais elevado, indicando fibras menos degradadas. Por outro lado, as pastas ao sulfito solúveis apresentaram viscosidades demasiado baixas, indicando que as fibras estavam mais degradadas, em consequência de um processo de cozimento mais severo. Dado que o grau de polimerização está diretamente dependente da viscosidade, os resultados desta propriedade acompanham a tendência da viscosidade.

Dois sistemas reacionais de oxidação TEMPO/NaBr/NaClO e TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> foram usados como pré-tratamentos das pastas com o objetivo de produzir celulose nanofibriladas. Para otimizar as condições de tratamento estudaram-se individualmente a influência das condições de reação (dosagens, pH e temperatura) sobre o teor de grupos carboxílicos e grau de polimerização das pastas oxidadas. Foi possível concluir que o sistema reacional TEMPO/NaClO/NaBr para todas as pastas, apresentaram valores mais elevados de oxidação do que com o sistema TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub>. Constatou-se que a PSS<sub>5</sub> foi a que apresentou a melhor eficiência no sistema mais agressivo TEMPO/NaClO/NaBr, existindo um aumento de 3800% em relação ao teor dos grupos carboxílicos, enquanto que

esta pasta, no sistema menos agressivo TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> apenas apresentou 1120% de aumento. A PK<sub>s</sub> para os dois pré-tratamentos, apresentou aumentos menores (1900% e 1033% respectivamente) quando comparada com a PSS<sub>s</sub>. Os valores da degradação das pastas oxidadas são sempre superiores para a oxidação pelo sistema TEMPO/NaClO/NaBr. Verificou-se também que as pastas Kraft nos dois processos de oxidação são menos degradadas que as ao Sulfito.

Foram produzidas 5 celuloses nanofibriladas/microfibriladas (PSS<sub>s</sub>OT<sub>H</sub>H<sub>2</sub>, PSS<sub>s</sub>OT<sub>H</sub>H<sub>3</sub>, PK<sub>s</sub>OT<sub>H</sub>H<sub>3</sub>, PK<sub>s</sub>OT<sub>C</sub>H<sub>2</sub> e PS<sub>s</sub>OT<sub>C</sub>H<sub>3</sub>), num homogeneizador de alta pressão, a partir de diferentes pastas oxidadas previamente selecionadas (duas pastas oxidadas pelo sistema reacional TEMPO/NaClO/NaBr (PSS<sub>s</sub>OT<sub>H</sub> e PK<sub>s</sub>OT<sub>H</sub>) e duas pastas oxidadas pelo sistema reacional TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> (PS<sub>s</sub>OT<sub>C</sub> e PK<sub>s</sub>OT<sub>C</sub>)). Estas CNF foram caracterizadas reologicamente, onde se conclui que as viscosidades obtidas pelos dois processos de oxidação apresentaram uma clara diminuição com o aumento da velocidade de corte. Todas as amostras apresentaram um comportamento não Newtoniano. A celulose nanofibrilada com o pré-tratamento TEMPO/NaClO/NaBr e produzida a partir da pasta Kraft, solicitou um menor valor de tensão de corte para um determinado valor de velocidade de corte quando comparada com as CNF produzidas a partir da pasta ao Sulfito. As CNF com o pré-tratamento TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> e produzidas a partir das pastas Kraft e Sulfito apresentam valores de tensão de corte em função de velocidade de corte muito semelhantes. Da comparação do G' com o G'' constatou-se que os resultados nos indicam para um comportamento tipo gel, uma vez que G' >> G''.

Utilizaram-se as CNF como material de reforço em folhas de papel laboratoriais. Avaliou-se o desempenho destes papéis laboratoriais reforçados com CNF, em termos de propriedades estruturais e da resistência mecânica e de propriedades óticas, tendo em conta a influência das diferentes quantidades de CNF adicionadas, 0, 3 e 6%. Com a adição de CNF, as folhas de papel densificaram, uma vez que a estrutura fica mais fechada, o que também se verificou com a permeabilidade ao ar Bendtsen. Em relação à resistência mecânica houve um ligeiro aumento, mas não o esperado uma vez que as folhas com o reforço das CNF não se apresentaram uma distribuição homogênea. A brancura ISO teve um ligeiro aumento de cerca de 1% com a adição da CNF e a opacidade e o coeficiente de dispersão da luz, comportaram-se como esperado no sentido inverso ao da brancura ISO.

Em relação aos filmes produzidos com as CNF's verificou-se que o sistema reacional de oxidação TEMPO/NaClO/NaBr originou filmes com maior transparência. Neste sistema reacional, a CNF produzida a partir da pasta Kraft foi a que obteve o filme mais transparente. Com o aumento do número de passagens no homogeneizador de alta pressão constatou-se uma diminuição na dimensão das fibras o que justificou o aumento do valor da transparência do filme produzido (PSS<sub>s</sub>OT<sub>H</sub>H<sub>3</sub>).

Como perspectiva de trabalho futuro, propõe-se continuar com a otimização da produção dos filmes a partir das CNF's e caracterização destes filmes.



## Capítulo 5 - Bibliografia

- Abdul Khalil, H. P. S., Davoudpour, Y., Islam, M. N., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungani, R., & Jawaid, M. (2014). Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, 99, 649-665. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.069>
- Alemdar, A. & Sain, M. (2008). Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. *Composites Sci. Technol.*, 68(2), 557-565.
- Barrichelo, L. E. G.; Brito, J. O. (1979). A utilizacao da madeira na producao de Celulose. IPEF. Circular Tecnica, Piracicaba, 68, 1-16.
- Besbes, I., Alila, S., & Boufi, S. (2011). Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content. *Carbohydrate Polymers*, 84(3), 975-983. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.052>
- Carvalho, M.G (1999) Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas das pastas kraft de Eucalyptus globulus. Tese de Doutorado. Universidade de Coimbra.
- Chinga-Carrasco, G. (2011). Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 417. <http://doi.org/10.1186/1556-276X-6-417>
- Costa, V., Costa, A. P. & Simões, R. (2019). Nanofibrillated Cellulose Rheology: Effects of Morphology, Ethanol/Acetone Addition, and High NaCl Concentration. *BioResources*, 14(4), 7636-7654.
- Du, H., Liu, C., Zhang, Y., Yu, G., Si, C., & Li, B. (2016). Preparation and characterization of functional cellulose nanofibrils via formic acid hydrolysis pretreatment and the followed high-pressure homogenization. *Industrial Crops & Products*, 94, 736-745. <http://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.059>
- Eichhorn, S. J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N. E., Capadona, J. R., Rowan, S. J., Peijs, T. (2010). *Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. Journal of Materials Science* (Vol. 45). <http://doi.org/10.1007/s10853-009-3874-0>.
- Eriksen, O., Syverud, K. & Gregersen, O. (2008). The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper. *Nordic Pulp Pap Res J*, 23(3), 299-304.
- Ferreira, P. (2000). Estudos de Pastas Kraft de Eucalyptus globulus: Características estruturais e aptidão papeleira. Tese de Doutorado. Universidade de Coimbra.
- Gamelas, J. A. F., Pedrosa, J., Lourenc, A. F., Mutjé, P., González, I., Chinga-carrasco, G., Ferreira, P. J. T. (2015). On the morphology of cellulose nanofibrils obtained by TEMPO-mediated oxidation and mechanical treatment, 72, 28-33. <http://doi.org/10.1016/j.micron.2015.02.003>

- Habibi, Y., Lucia, L. & Rojas, O. (2010). Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chemical Reviews*, 2010, Vol. 110, No. 6, 3479-3500.
- Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L. A., & Lindström, T. (2007). An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *European Polymer Journal*, 43(8), 3434-3441. <http://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.05.038>
- Herrick, F.W., Casebier, R.L., Hamilton, J.K., Sandberg, K.R. (1983). Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. *J Appl Polym Sci Appl Polym Symp*, 37, 797-813.
- Hirota, M., Tamura, N., Saito, T., & Isogai, A. (2009). Oxidation of regenerated cellulose with NaClO<sub>2</sub> catalyzed by TEMPO and NaClO under acid-neutral conditions. *Carbohydrate Polymers*, 78(2), 330-335. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.04.012>
- Hubbe, M. a., Rojas, O. J., Lucia, L. a., & Sain, M. (2008). Cellulosic Nanocomposites: a Review. *BioResources*, 3(3), 929-980. <http://doi.org/10.15376/biores.3.3.929-980>.
- Isogai, A., Saito, T., & Fukuzumi, H. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 3(1), 71-85. <http://doi.org/10.1039/c0nr00583e>
- Kalia, S., Dufresne, A., Cherian, B. M., Kaith, B. S., Avérous, L., Njuguna, J., & Nassiopoulos, E. (2011). Cellulose-based bio- and nanocomposites: A review. *International Journal of Polymer Science*, 2011. <http://doi.org/10.1155/2011/837875>
- Kalia, S., Thakur, K., Celli, A., Kiechel, M. A., & Schauer, C. L. (2013). Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 97-112. <http://doi.org/10.1016/j.jece.2013.04.009>
- Kim, J.H., Shim, B.S., Kim, H.S., Lee, Y.J., Min, S.K., Jang, D., Abas, Z. & Kim, J. (2015). Review of Nanocellulose for Sustainable Future Materials. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing - Green Technology*, 2(2), 197-213. <http://doi.org/10.1007/s40684-015-0024-9>
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindstrom, T., Ankerfors, M., Gray, D. & Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(24), 5438-5466. <http://doi.org/10.1002/anie.201001273>
- Lavoine, N., Bras, J., Saito, T., & Isogai, A. (2016). Improvement of the Thermal Stability of TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibrils by Heat-Induced Conversion of Ionic Bonds to Amide Bonds, *Macromol. Rapid Commun.*, 37, 1033-1039.
- Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., & Bras, J. (2012). Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*, 90(2), 735-764. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026>
- Lee, S., Chun, S., Kang, I., & Park, J. (2009). Journal of Industrial and Engineering Chemistry Preparation of cellulose nanofibrils by high-pressure homogenizer and cellulose-based composite films, 15, 50-55. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2008.07.008>

- Liang, H., Liu, K., & Ni, Y. (2015). Synthesis of mesoporous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via sol-gel methods using cellulose nano-crystals (CNC) as template and its photo-catalytic properties. *Materials Letters*, 159, 218-220. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.06.103>
- Liimatainen, H., Visanko, M., Sirvio, J., Hormi, O., & Niinimäki, J. (2013). Sulfonated cellulose nanofibrils obtained from wood pulp through regioselective oxidative bisulfite pre-treatment. *Cellulose*, 20(2), 741-749. <http://doi.org/10.1007/s10570-013-9865-y>.
- Liljenzin, E., (2017) TEMPO oxidation of cellulose pulp - Increasing mechanical properties of paper using oxidised cellulose and additives. Chalmers University of Technology Gothenburg, Sweden
- Lim Y., Gwon H., Jeun J.P., Nho, Y. (2010). Preparation of Cellulose-based Nanofibers Using Electrospinning. In A. Kumar, Nanofibers. 179 - 188. Intech.
- Lindman, B., Karlström, G., & Stigsson, L. (2010). On the mechanism of dissolution of cellulose. *Journal of Molecular Liquids*, 156(1), 76-81. <http://doi.org/10.1016/j.molliq.2010.04.016>
- Mishra, S.P., Manent, A.S., Bruno Chabot, B. & Daneault, C. (2012). Production of Nanocellulose from Native Cellulose - Various Options Utilizing Ultrasound. *BioResources* 7(1), 422-436.
- Nechyporchuk, O., Belgacem, M. N., & Bras, J. (2016). Production of cellulose nanofibrils : A review of recent advances. *Industrial Crops & Products*, 93, 2-25. <http://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>.
- Paakko, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykanen, A., Ahola, S., Osterberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P.T., Ikkala, O., Lindström, T. (2007). Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 8, 1934-1941.
- Qing, Y., Sabo, R., Zhu, J. Y., Agarwal, U., Cai, Z., & Wu, Y. (2013). A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches. *Carbohydrate Polymers*, 97(1), 226-234. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.04.086>
- Saito, T., Hirota, M., Tamura, N., Kimura, S., Fukuzumi, H., Heux, L., & Isogai, A. (2009). Individualization of Nano-Sized Plant Cellulose Fibrils by Direct Surface Carboxylation Using TEMPO Catalyst under Neutral Conditions, (Figure 1), 1992-1996.
- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y. & Isogai, A. (2007). Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose, *Biomacromolecules*, 8, 2485-2491.
- Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J., Vignon, M., & Isogai, A. (2006). Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose, *Biomacromolecules*, 7(6), 1687-1691.
- Saito, T., & Isogai, A. (2004). TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions. *Biomacromolecules*, 5(5), 1983-1989. <http://doi.org/10.1021/bm0497769>.
- Salmén, L. (1986). The cell wall as a composite structure . In: Paper, Structure and Properties. J.A. Bristow and P. Kolseth, eds. Marcel Dekker, NY, 51-73.

- Sehaqui, H., Allais, M., Zhou, Q., & Berglund, L. A. (2011). Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. *Composites Science and Technology*, 71(3), 382-387. <http://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.12.007>.
- Siró, I. & Plackett, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 17, 459-49. <http://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>.
- Siqueira, G., Bras, J., & Dufresne, A. (2010). Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. *Polymers*, 2(4), 728-765. <http://doi.org/10.3390/polym2040728>
- Taipale, T., Österberg, M., Nykänen, A., Ruokolainen, J., & Laine, J. (2010). Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose*, 17(5), 1005-1020. <http://doi.org/10.1007/s10570-010-9431-9>.
- Tanaka, R., Saito, T., & Isogai, A. (2012). International Journal of Biological Macromolecules Cellulose nanofibrils prepared from softwood cellulose by TEMPO / NaClO / NaClO<sub>2</sub> systems in water at pH 4 . 8 or 6 . 8. *International Journal of Biological Macromolecules*, 51(3), 228-234. <http://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.05.016>.
- Turbak, A.F., Snyder, F.W. & Sandberg, K.R. (1983). Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses and commercial potential. *J Appl Polym Sci Appl Polym Symp*, 37, 815-827.
- Xie, J., Hse, C., Hoop, C.F. De, Hu, T., Qi, J., & Shupe, T.F. (2016). Isolation and characterization of cellulose nanofibers from bamboo using microwave liquefaction combined with chemical treatment and ultrasonication. *Carbohydrate Polymers*. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.011>.
- Wang, S. & Cheng, Q. (2009). A Novel Process to Isolate Fibrils from Cellulose Fibers by High-Intensity Ultrasonication, Part 1: Process Optimization. *Journal of Applied Polymer Science*, 113,1270-1275.