

**Desenvolvimento de filmes à base de celulose
nanofibrilada com propriedades super
hidrofóbicas criadas por via química/física**

VERSÃO FINAL APÓS DEFESA

Rodrigo Augusto Soares Ferreira

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Biotecnologia

(2º ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutora Ana Maria Matos Ramos

Co-orientadores: Prof. Doutor Jesus Miguel Lopez Rodilla e

Prof. Doutora Ana Paula Nunes de Almeida Alves da Costa

Abril de 2024

Folha em branco

Declaração de Integridade

Eu, Rodrigo Augusto Soares Ferreira, que abaixo assino, estudante com o número de inscrição M11585 de Biotecnologia da Faculdade de Ciências, declaro ter desenvolvido o presente trabalho e elaborado o presente texto em total consonância com o Código de Integridades da Universidade da Beira Interior.

Mais concretamente afirmo não ter incorrido em qualquer das variedades de Fraude Académica, e que aqui declaro conhecer, que em particular atendi à exigida referenciação de frases, extratos, imagens e outras formas de trabalho intelectual, e assumindo assim na íntegra as responsabilidades da autoria.

Universidade da Beira Interior, Covilhã, 8 de abril de 2024

Rodrigo Ferreira

Agradecimentos

Ao dar por terminada esta etapa na minha vida não poderia deixar de dar os mais sinceros agradecimentos a toda a gente que, de uma forma ou de outra, foram essenciais para que esta se concretizasse.

À minha orientadora, Professora Ana Ramos, o meu mais sincero agradecimento, pela simpatia, paciência, ajuda, apoio e compreensão no decorrer destes meses. Obrigado por ter sido incansável e por me transmitir o seu conhecimento e entusiasmo nesta área que é tão interessante.

Aos meus co-orientadores, Professora Ana Costa e Professor Jesus Rodilla, pelo apoio prestado na realização da dissertação e pela disponibilidade que sempre demonstraram.

Agradeço também a possibilidade de realizar este trabalho na Unidade de Investigação Fiber Materials and Environmental Technologies (FibEnTech) e pelo ótimo grupo de trabalho que a ele pertence.

Agradeço à minha família pelo apoio enorme que senti na minha vida académica e por acreditarem sempre em mim. Por nunca deixarem que me faltasse alguma coisa, sem ela não teria sido capaz de realizar este percurso.

Por último, agradecer a todos os meus amigos pelos bons momentos que partilhámos e pela ajuda proporcionada, que as amizades perdurem por largos anos.

Folha em branco

Resumo

A preocupação global com a deterioração do meio ambiente atingiu níveis sem precedentes, destacando a necessidade crítica de reavaliar e transformar a nossa relação com os materiais plásticos. O aumento alarmante dos resíduos plásticos e os seus impactos adversos no ecossistema impulsionam a busca por alternativas sustentáveis e inovadoras.

A nanocelulose, derivada de fontes renováveis como a celulose vegetal, surge como uma alternativa promissora e ecológica aos polímeros tradicionais. Neste trabalho foi realizada a modificação, por via física e via química, da hidrofília da nanocelulose com o objetivo de obter um material para embalagem alimentar com fraca afinidade pela água. Numa primeira fase procedeu-se à seleção, extração e caracterização de ceras e ácidos gordos naturais que proporcionem hidrofobicidade permanente aos filmes e compósitos de celulose. Posteriormente, foram desenvolvidos filmes à base de celulose nanofibrilada (NFC) usando 3 tipos nanocelulose provenientes de pastas químicas distintas e com o mesmo processo oxidativo TEMPO, variando entre elas em um dos reagentes usados e ainda no pré-tratamento no homogeneizador ($P_5S_5OT_HH_2-NC1$; $PK_5OT_HH_3-NC2$; $PK_5OT_CH_2-NC3$). O gel da NC3 foi sujeito a funcionalização na tentativa de restringir as propriedades hidrofílicas do mesmo. Foram realizados espectros de FTIR a fim de investigar as alterações químicas introduzidas. Adicionalmente, com o objetivo de melhorar a hidrofobicidade dos filmes das NC's foi usada a via química recorrendo ao uso de ceras e a via física através da mimetização micro estruturadas na superfície dos filmes. Os filmes produzidos foram caracterizados ao nível das principais propriedades físicas, químicas e estruturais. Os filmes obtidos apresentam elevada transparência, com 91,3% e 94,1% respetivamente para os filmes das NC2 e NC3. Os filmes das três NC's exibiram propriedades mecânicas distintas, os da NC3 com uma percentagem de alongamento mais elevada e baixo valor de Módulo de Young, sendo consequentemente mais extensíveis. Por outro lado, os filmes das NC1 e NC2 apresentaram valores mais elevados de módulo de Young e menor alongamento, indicando menos elasticidade e maior dureza assemelhando-se mais às propriedades do papel. Relativamente à taxa de permeabilidade, WVTR, destaca-se o valor mais baixo para os filmes da NC1, no entanto os filmes com menor permeabilidade ao vapor e água foram os da NC2. Adicionalmente, salienta-se o significativo aumento do ângulo de contacto dos filmes com o tratamento da cera na superfície, tornando-os hidrofóbicos com ângulo de contacto superior a 100°.

Palavras-chave

Nanocelulose; Ácidos gordos; Ceras; Filmes; Super hidrofóbicos; Propriedades

Folha em branco

Abstract

Global concern about protecting the environment has reached unprecedented levels, highlighting the critical need to re-evaluate and transform our relationship with plastic materials. The alarming increase in plastic waste and its adverse impacts on the ecosystem have driven the search for sustainable and innovative alternatives.

Nanocellulose, derived from renewable sources such as vegetable cellulose, emerges as a promising and ecological alternative to the traditional polymers. In this work, a chemical and physical modification of the hydrophilicity of nanocellulose was performed, aiming of the obtention of a material for food packaging with low affinity to water.

In a first phase, the selection, extraction and characterization of waxes and natural fatty acids that provide permanent hydrophobicity to cellulose films and compounds were performed. Subsequently, films based on nanofibrillated cellulose (NFC) were developed using 3 types of nanocellulose from different chemical paper pulps and with the same oxidative process using TEMPO, varying between them one of the reagents used and in the pre-treatment in the homogenizer ($\text{P}_s\text{S}_s\text{O}_{\text{TH}}\text{H}_2$ -NC1; $\text{PK}_s\text{O}_{\text{TH}}\text{H}_3$ -NC2; $\text{PK}_s\text{O}_{\text{TC}}\text{H}_2$ -NC3). The NC3 gel was subjected to functionalization to restrict its hydrophilic properties. FTIR spectra were obtained to investigate the modified chemical changes. Furthermore, with the aim of improving the hydrophobicity of NC films, the chemical route was used using waxes and the physical route was used by mimicking microstructures on the surface of the films. The films produced were characterized in terms of their main physical, chemical and structural properties. The films obtained showed high transparency, with 91.3% and 94.1% respectively for the NC2 and NC3 films. The films from the three NCs exhibited different mechanical properties, those from NC3 with a higher percentage of elongation and a lower Young's Modulus value, being consequently more extensible. Otherwise, the NC1 and NC2 films presented higher Young's Modulus values and lower elongation, reduced elasticity, and greater hardness, more closely resembling the properties of paper. Regarding the permeability rate, WVTR, the lowest value stands out for NC1 films; however, the films with the lowest water vapor permeability were those from NC2. Furthermore, it is worth highlighting the significant increase in the contact angle of the films with the wax treatment on the surface, making them hydrophobic with a contact angle greater than 100° .

Keywords

Nanocellulose; Fat acids; Waxes; Films; Superhydrophobic; Properties.

Folha em branco

Índice

| | |
|--|-----------|
| Agradecimentos | iv |
| Resumo..... | vi |
| Abstract | ix |
| Índice..... | xi |
| Capítulo 1..... | 1 |
| Introdução Geral..... | 1 |
| Capítulo 2 | 5 |
| Revisão Bibliográfica | 5 |
| 2.1. Celulose/ Nanocelulose..... | 6 |
| 2.2. Lípidos | 8 |
| 2.3. Hidrofobicidade | 10 |
| Capítulo 3 | 13 |
| Materiais e Métodos | 13 |
| 3.1. Cera | 13 |
| 3.2. Hidrólise e extração dos triglicéridos | 13 |
| 3.3. Produção das réplicas..... | 14 |
| 3.4. Caracterização das NC's | 14 |
| 3.4.1. Teor de matéria seca | 14 |
| 3.4.2. Estudo reológico/viscosidade | 15 |
| 3.4.3. DLS (Dynamic light scattering) | 15 |
| 3.4.4. FTIR das NC's..... | 15 |
| 3.4.5. DSC das NC's | 15 |
| 3.5. Funcionalização da NC3 com ácidos gordos..... | 16 |
| 3.6. Preparação dos filmes | 16 |
| 3.6.1. Filmes de nano celulose | 16 |
| 3.6.2. Filmes com Alkenyl Succinic Anhydride (ASA) | 16 |
| 3.6.3. Filmes com cera | 17 |
| 3.7. Caracterização dos filmes..... | 17 |
| 3.7.1. Análise morfológica dos filmes produzidos por SEM..... | 17 |

| | | |
|------------------------------|---|----|
| 3.7.2. | Espessura e Gramagem | 17 |
| 3.7.3. | Propriedades Óticas | 18 |
| 3.7.4. | Propriedades Mecânicas | 18 |
| 3.7.4.1. | Resistência à tração | 18 |
| 3.7.4.2. | Alongamento | 19 |
| 3.7.4.3. | Módulo de Young (E) | 19 |
| 3.7.5. | Espectroscopia IV por transformada de Fourier (FTIR) | 19 |
| 3.7.6. | Calorimetria diferencial de varrimento (DSC) | 19 |
| 3.7.7. | Ângulo de contacto | 19 |
| 3.7.8. | Permeabilidade ao vapor de água | 20 |
| Capítulo 4 | | 21 |
| Resultados e discussão | | 21 |
| 4.1. | Análise química das ceras | 21 |
| 4.2. | Caracterização das Placas por SEM | 23 |
| 4.3. | Caracterização das NC's | 23 |
| 4.3.1. | TMS das NC's | 23 |
| 4.3.2. | Reologia | 24 |
| 4.3.3. | DLS | 27 |
| 4.3.4. | FTIR | 29 |
| 4.3.5. | DSC | 30 |
| 4.4. | Caracterização dos Filmes | 31 |
| 4.4.1. | Aparência dos Filmes/SEM | 31 |
| | | 31 |
| 4.4.2. | Espessura Gramagem e Propriedades óticas | 32 |
| 4.4.3. | Propriedades Mecânicas | 34 |
| 4.4.4. | FTIR | 35 |
| 4.4.5. | Ângulo de Contacto e Energia de Superfície | 37 |
| 4.4.6. | Permeabilidade ao Vapor de Água | 39 |
| Capítulo 5 | | 41 |
| Conclusão | | 41 |
| Capítulo 6 | | 44 |
| Referências | | 44 |

Folha em branco

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1-Estrutura monomérica da celulose: celobiose | 7 |
| Figura 2 Gota de água numa superfície super hidrofóbico. (Adap. de(Fernandes, 2013)) | 10 |
| Figura 3-Cromatograma da cera..... | 21 |
| Figura 4-cromatograma do ácido gordo X-7, P-ácida (esquerda) e P-neutra (direita) | 22 |
| Figura 5-cromatograma do ácido gordo X-8, P-ácida (esquerda) e P-neutra (direita) | 22 |
| Figura 6 SEM da placa gravada ampliada 1000X(esquerda) e 2500X(direita)..... | 23 |
| Figura 7 Reograma das NC's | 24 |
| Figura 8 Representação dos dados experimentais e respetiva validação pelo modelo de Carreau-Yasuda | 25 |
| Figura 9 Viscosidade dinâmica das NC's..... | 26 |
| Figura 10 gráfico obtido no ensaio DLS para NC1 | 27 |
| Figura 11 gráficos obtidos no ensaio DLS para NC3 (esquerda) e NC3 F (direita) | 28 |
| Figura 12 FTIR das NC's em gel (A) e NC3 gel funcionalizada (B) | 29 |
| Figura 13 DSC das NC's | 30 |
| Figura 14- Aparência dos filmes de NC1(A), NC2(B) e NC3(C) | 31 |
| Figura 15 SEM da superfície da NC3 | 32 |
| Figura 16 FTIR dos filmes de NC3 (controlo), NC3 F (funcionalizada), NC3 R (réplica) e verso da NC3 R (réplica) | 36 |

Folha em branco

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1- Teor de Sólidos das NC's | 23 |
| Tabela 2 – Parâmetros do modelo de Carreau-Yasuda das NC's..... | 26 |
| Tabela 3 Média de tamanho da NC ₁ , NC ₃ e NC _e F, respetiva intensidade e índice de polidispersividade | 28 |
| Tabela 4 - Propriedades estruturais dos filmes..... | 33 |
| Tabela 5-Propriedades mecânicas dos filmes | 34 |
| Tabela 6-Ângulos de contacto dos filmes | 37 |
| Tabela 7-Energias livre de superfície..... | 38 |
| Tabela 8-Propriedades de barreira dos filmes das NC's e com revestimento de cera | 40 |

Folha em branco

Lista de Equações

| | |
|-----------------|----|
| Equação 1 | 14 |
| Equação 2 | 18 |
| Equação 3 | 19 |
| Equação 4 | 20 |
| Equação 5 | 20 |
| Equação 6 | 25 |
| Equação 7 | 27 |

Lista de Acrónimos

| | |
|-----------------------|--|
| 2-DAS | 2-didecenil succínico |
| AC | Ângulo de contacto |
| ASA | Anidrido alcenil succínico |
| DLS | Dispersão dinâmica da luz |
| DMSO | Dimetilsulfóxido |
| DSC | Calorimetria diferencial de varrimento |
| EHD | Eletrohidrodinâmica |
| FI | Face inferior |
| FS | Fase Superior |
| FTIR | Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier |
| GC-MS | Cromatografia gasosa coplada à espectrometria de massas |
| HCl | Ácido clorídrico |
| NaOH | Hidróxido de sódio |
| NC | Nanocelulose |
| NFC | Celulose nanofibrilada |
| PDMS | Dimetil polissiloxano |
| PKSOTCH ₂ | Pasta ao sulfato oxidada pelo sistema TEMPO/NaClO/NaClO ₂ tratada no homogeneizador com 2 passagens |
| PKSOTHH ₃ | Pasta ao sulfato oxidada pelo sistema TEMPO/NaBr/NaClO ₂ tratada no homogeneizador com 3 passagens |
| PSSSOTHH ₂ | Pasta ao sulfito solúvel oxidada pelo sistema TEMPO/NaBr/NaClO tratada no homogeneizador com 2 passagens |
| PS | Poliestireno |
| SEM | Microscopia eletrónica de varrimento |
| TMS | Taxa de matéria sólida |
| TS | Teor de sólidos |
| UBI | Universidade da Beira Interior |
| WVTR | Water Vapor Transmission Rate |
| WVP | Water Vapor Permeability |

Folha em branco

Capítulo 1

Introdução Geral

Esta introdução geral compreende o contexto e objetivos deste trabalho, finalizando com a descrição da organização da dissertação.

O consumo de plástico está presente no nosso cotidiano e tem vindo a aumentar devido ao crescimento da população, ao aumento da procura e à expansão do mercado (Groh et al., 2019). Paralelamente a este crescimento, aumentam também as preocupações com o potencial perigo, destes resíduos, no ambiente e na saúde pública (Groh et al., 2019; North & Halden, 2013). Essas preocupações incluem a poluição das ruas, acumulação de plásticos não biodegradáveis; geração de microplásticos e nanoplásticos secundários e libertação de químicos perigosos durante a manufatura e uso tal como o consequente aterro, inceneração ou descarte impróprio (Groh et al., 2019).

A produção de plástico cresceu 20 vezes nos últimos 50 anos e, globalmente, estima-se que 9200 milhões de toneladas de plástico são produzidas e mais de 6900 foram aterradas (Walker & Fequet, 2023). Em 2019 a produção global de plástico atingiu 368 milhões de toneladas métricas mas prevê-se que duplique nos próximos 20 anos (Lebreton & Andrady, 2019; Walker & Fequet, 2023). A maioria dos plásticos de consumo é projetado para uso único, com capacidade de reciclagem limitada, o que resultou no aumento da produção e do consumo global, levando à geração de resíduos plásticos sem precedentes e à poluição de plástico generalizada.

Embalagens plásticas não contêm apenas polímeros ou co polímeros e químicos deliberadamente adicionados para funções específicas, também incluem resíduos ou contaminantes que sobraram do processo de fabricação (Meng et al., 2023). Esses resíduos incluem auxiliares de processamento, monómeros não reativos e aditivos que podem ser transferidos para produtos, tal como alimentos, cosméticos ou para o meio ambiente (Gallo et al., 2018; Meng et al., 2023). Muitos desses produtos químicos foram identificados como substâncias perigosas e podem afetar a saúde dos seres humanos por meio de toxicidade visto terem características carcinogénicas e mutagénicas (Campanale et al., 2020; Meng et al., 2023). É então impossível de negar que a produção de plástico tem resultado em danos tanto para o meio ambiente como para o ser humano.

Na realidade são a durabilidade e a resistência à deterioração, bem como tantas outras excelentes propriedades que tornam os plásticos tão versáteis e com uma aplicação universal na manufatura de embalagens (Geyer et al., 2017) e também são estas mesmas propriedades que são difíceis de replicar na nova geração de filmes de biopolímeros, decorrendo numa grande dificuldade da sua substituição.

Recentemente, o desenvolvimento de filmes para embalagem a partir de biopolímeros biodegradáveis tem sido o foco principal de investigação nesta área, incentivados por regulações governamentais e exigência dos consumidores(Díaz-Montes & Castro-Muñoz, 2021a, 2021b; Zhang et al., 2023).

A utilidade e versatilidade dos biopolímeros tem-se expandido devido à sua não toxicidade, acessibilidade e à sua natureza amiga do ambiente(Chaudhary et al., 2021; Zhang et al., 2023). No entanto, a performance das embalagens à base de biopolímeros é ainda inferior à das embalagens plásticas, particularmente, ao nível das propriedades mecânicas, sensibilidade à água e propriedades de barreira, o que limita seriamente o uso prático destas novas embalagens(Zhang et al., 2023). O ideal seria ultrapassar estas debilidades dos filmes à base de biopolímeros e obter filmes com alta resistência mecânica e excelentes propriedades de barreira.

As embalagens de biopolímeros podem ser produzidas a partir de biomoléculas naturais como polissacáridos, proteínas e polímeros sintéticos, conseqüentemente, a emergência de embalagens alimentares à base de biopolímeros é uma boa solução para ultrapassar as desvantagens das embalagens alimentares plásticas convencionais, pois permitem a eliminação dos potenciais riscos dos microplásticos na cadeia alimentar (Weber Macena et al., 2021; Zhang et al., 2023).

Os polissacáridos são os substratos mais usados no design de embalagens de biopolímeros, principalmente pela sua grande disponibilidade no meio ambiente. Estes podem ser obtidos a partir de origem animal (Quitossano), de origem vegetal (Alginato de sódio, agar, celulose), entre outros(Grzebieniarsz et al., 2023).

Sendo o biopolímero mais abundante na natureza, a celulose tornou-se fundamental no design de biomateriais funcionais. Devido à presença de inúmeros grupos hidroxilo na sua estrutura química, a celulose fornece uma plataforma única para a preparação de novos materiais via modificações químicas(Wang et al., 2018).

A celulose nanofibrilada ou nanofibrilas de celulose são fibras flexíveis que consistem em domínios cristalinos com um diâmetro variando de 5 a 30 nm e comprimento de vários micrómetros(Du et al., 2019). A NFC pode ser extraída de uma ampla variedade de fontes, como plantas, animais e bactérias. As dimensões, cristalinidade e morfologia da celulose fibrilada obtida dependem principalmente dos tratamentos mecânicos e das fontes naturais(Khalil et al., 2014). Geralmente é extraída por métodos enzimáticos ou químicos (pré-tratamentos) seguidos de tratamentos mecânicos. Os métodos enzimático e químico são usados para remover o conteúdo de hemicelulose e lignina, enquanto o método mecânico é usado para reduzir o tamanho das microfibrilas em dimensões nano. Cargas catiónicas e aniónicas podem ser introduzidas na superfície das fibrilas de celulose como pré-tratamentos, ajudando a reduzir o alto consumo de energia requerido

durante o tratamento mecânico, simultaneamente permite estabilização das fibrilas. Carboximetilação, carbonilação, tratamento alcalino, hidrólise ácida, sulfonação e quaternização são alguns dos pré-tratamentos químicos mais utilizados. O tratamento mecânico induz altas forças de cisalhamento nos feixes de celulose, o que ajuda na desfibrilação(Gray, 2020; Huang et al., 2019; Nechyporchuk et al., 2016). Os tratamentos mecânicos mais usados na nanofibrilação são a homogeneização de alta pressão, microfluidização, micro moagem, explosão de vapor, crioesmagamento e ultrassom de alta intensidade(Khalil et al., 2014).

No presente trabalho de investigação foram usados três tipos de NC's; $P_5S_5OT_{H_2}$, $PK_5OT_{H_3}$ e $PK_5OT_{C_2H_2}$. A primeira é uma pasta ao sulfito, com oxidação mediada por TEMPO/NaBr/NaClO e com tratamento mecânico no homogeneizador em 2 passagens, a segunda é uma pasta ao sulfato oxidada com TEMPO/NaBr/NaClO₂ e com 3 passagens no homogeneizador, a última é igualmente uma pasta ao sulfato oxidada com TEMPO/NaClO/NaClO₂ com 2 passagens no homogeneizador. Posteriormente, utilizando o gel de cada uma destas NC's foram produzidos filmes pelo método de solvent casting e posteriormente caracterizados.

Os filmes de celulose emergiram como uma alternativa interessante aos plásticos. De entre os possíveis materiais celulósicos capazes de substituir esses plásticos está a celulose nanofibrilada (CNFs). CNFs são um material atrativo devido às suas excelentes propriedades, como elevada superfície específica, alta rigidez e resistência, baixa densidade, alta compatibilidade, boa capacidade de formar filmes e biodegradabilidade (Zeng et al., 2021). No entanto, CNFs são ainda um material economicamente dispendioso, principalmente devido ao grande consumo de energia e ou tratamentos pré-químicos usualmente aplicados na sua preparação. Adicionalmente, as propriedades de barreira da celulose nanofibrilada são muitas vezes reduzidos em condições de alta humidade(González del Campo et al., 2018). Ou seja, embora a celulose natural já seja excepcional, ela carece de diversas qualidades que lhe permitiriam satisfazer química e fisicamente as aspirações da sociedade moderna por materiais de alto desempenho. Este trabalho de investigação pretende contribuir para minimizar este problema através da proposta de várias estratégias de natureza química e física para melhorar as propriedades barreira destes materiais, principalmente a sua hidrofobia. Assim, o principal objetivo desta investigação é a utilização de materiais biodegradáveis na produção de filmes hidrofóbicos. Pretende-se modificar, por via física e via química, a hidrofília da nanocelulose por forma a obter um material para embalagem alimentar com fraca afinidade pela água. Os filmes produzidos serão caracterizados ao nível das principais propriedades físicas, químicas.

A dissertação encontra-se dividida em seis capítulos, neste primeiro capítulo é apresentado o contexto em que se insere este trabalho de investigação, o principal objetivo do trabalho e a organização da dissertação. No segundo capítulo é feita a revisão bibliográfica do tema de trabalho, fala-se sobre as nanoceluloses, ácidos gordos, ceras e hidrofobicidade, tendo em conta os últimos desenvolvimentos em termos de investigação efetuados nestas áreas. O capítulo três diz respeito à parte experimental, contemplando os materiais, equipamentos utilizados e procedimentos experimentais. No capítulo quatro são apresentados os resultados, bem como a sua discussão e simultaneamente é feito um paralelismo com outros resultados científicos publicados. No quinto capítulo, é apresentada a conclusão do trabalho baseada na investigação desenvolvida, nesta parte do trabalho são destacados os principais outputs da investigação levada a cabo. O último capítulo contém as referências bibliográficas usadas neste trabalho.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Atualmente as palavras-chave que ocorrem com mais frequência na literatura relacionada a embalagens são “biodegradável”, “biocompatível”, “compostável”, “amigo do meio ambiente”, “renovável”, “sustentável”, “verde” e “biopolímeros”. "Este panorama ilustra bem a preocupação da sociedade, a nível mundial, relativamente às questões ambientais provocadas pelo esgotamento dos recursos naturais e pelos resíduos sólidos que não são biodegradáveis.

Numerosos tipos de plásticos sintéticos são produzidos atualmente em todo o mundo, totalizando aproximadamente 200 milhões de toneladas anualmente(Zhang et al., 2002). Com o objetivo de travar este crescimento e minimizar os problemas associados, têm sido realizadas pesquisas numa gama de biopolímeros renováveis, incluindo proteínas, lipídios, polissacarídeos e outros derivados de plantas para o uso de materiais biodegradáveis que possam vir a substituir os seus concorrentes não biodegradáveis de base petroquímica(Rhim & Ng, 2007). Adicionalmente, os filmes produzidos a partir de biopolímeros, devido à sua excelente compatibilidade, são ótimos recetores para uma ampla gama de aditivos, incluindo pigmentos, agentes antimicrobianos, antifúngicos, antioxidantes bem como outros nutrientes adicionais(Baldwin, 1994).

Os biopolímeros naturais são renováveis, biodegradáveis e comestíveis, o que lhes confere algumas vantagens sobre os polímeros sintéticos. No entanto, as fracas propriedades de barreira destes filmes representam um obstáculo significativo para a sua aplicação na indústria às quais acresce a sua natureza hidrofílica. Os filmes de proteínas e polissacarídeos apresentam-se com fraca barreira contra o vapor de água, mas geralmente ostentam boa barreira ao oxigénio em ambientes com humidade relativa baixa a intermédia, adicionalmente, possuem boas características mecânicas(Gontard et al., 1994). Neste sentido, materiais de nanocompósitos poliméricos, tendo constituintes com dimensões em escala nanométrica, são atualmente objeto de intensa investigação mundial na área de ciência de polímeros e materiais, eletrónica e ciências biomédicas(Ray & Okamoto, 2003). Filmes de biopolímeros naturais podem ser preparados com diversos hidrocolóides (polissacarídeos e proteínas), lipídios e seus compósitos(Rhim & Ng, 2007). Numerosos polissacarídeos e seus derivados têm aplicações como matrizes biodegradáveis para formação de filmes, salientam-se o alginato, quitosano, amido e derivados de amido, derivados de celulose, entre outros(Krochta, 1997).

Uma vez que a maioria dos polissacarídeos são polímeros hidrofílicos, os filmes produzidos com estes biopolímeros, também exibem fraca barreira à humidade. O amido e a celulose foram inicialmente o foco da maioria do desenvolvimento nesta área.

Estes polissacarídeos são muito atrativos como biopolímeros devido à sua fácil acessibilidade e baixo custo, no entanto, uma significativa limitação destes materiais e que restringe a sua utilização é a sua falta de flexibilidade.

Atualmente, vários avanços têm sido feitos para melhorar as propriedades de filmes destes biopolímeros: as propriedades de barreira dos biopolímeros podem ser melhoradas por *crosslinking* químico e físico, ou com tratamentos de superfície, como *grafting* e *coating*. Por exemplo, o plasma ou a oxidação/degradação induzida pelo calor pode promover a cisão da cadeia e a reticulação nas superfícies. Ao aquecer os revestimentos acima do ponto de fusão e resfriá-los lentamente de volta à temperatura ambiente, a densidade do revestimento, morfologia, a cristalinidade e o tamanho do esferólito podem ser modificados para obter melhores propriedades de barreira; foi também descoberto que o tratamento térmico a 200 °C induz ligações de hidrogénio irreversíveis à celulose, o que melhorou as propriedades de barreira e mecânicas dos filmes (Vartiainen et al., 2013); entre outros avanços.

2.1. Celulose/ Nanocelulose

Neste trabalho o biopolímero usado é a celulose. A celulose é o mais abundante, renovável e sustentável biopolímero na biosfera, representado cerca de $1,5 \times 10^{12}$ toneladas de biomassa anual produzida (Klemm et al., 2005; Wang et al., 2018). Está presente em diversos ecossistemas, como no reino das plantas, animais, algas, fungos, bactérias (Habibi, 2014). O químico francês Anselme Payen, pioneiro na extração da celulose a partir das plantas, usou originalmente o termo "celulose" em 1839 (Eyley & Thielemans, 2014; Habibi et al., 2010). Desde então, várias propriedades físicas e químicas relacionadas à celulose foram minuciosamente investigadas.

A fórmula química da celulose é $(C_6H_{10}O_5)_n$ e dependendo da sua origem, o grau de polimerização (n) pode variar entre 10.000 e 15.000 (Moon et al., 2011; Poulou et al., 2022). A celulose é um homopolímero não ramificado e linear constituído por unidades de Hemiacetal β -D-anidroglicopiranosose (glicose) unidas por ligações glicosídicas β -(1->4) formando a β -celobioseose (Chakrabarty & Teramoto, 2018). Seis átomos de carbono compõem a estrutura da piranosose da glicose, o carbono C1 de uma unidade de piranosose e o carbono C4 de outra unidade de piranosose produzem ligações acetais, que são ligações formadas por meio de um único oxigénio, que conectam as unidades de glicose (Halib et al., 2017).

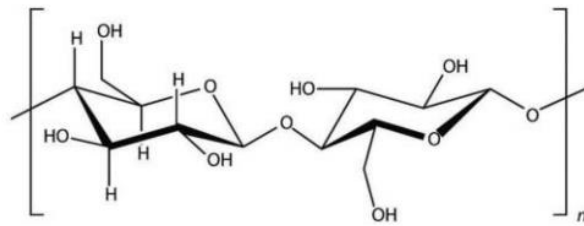


Figura 1-Estrutura monomérica da celulose: celobiose

Na natureza, a construção de cadeias individuais de celulose por meio de pontes de hidrogénio intra e intermoleculares resulta na biossíntese de celulose predominantemente como fibras(Habibi, 2014). A reatividade e propriedades da celulose são função dos grupos OH, os quais possibilitam a formação dessas ligações inter e intramoleculares influenciando a sua cristalinidade. As ligações intramoleculares ocorrem entre os carbonos C₂ e C₆ e entre o carbono C₃-OH e o oxigénio da piranose na celobiose enquanto as ligações de hidrogénio intermoleculares ocorrem entre os carbonos C₃ e C₆ de cadeias poliméricas adjacentes. Essas pontes de hidrogénio fazem com que as cadeias de celulose assumam diferentes layouts tridimensionais (3D), o que permite que regiões cristalinas e amorfas coexistam nas fibras de celulose(John & Thomas, 2008). Mais especificamente, no caso da celulose derivada de fontes vegetais, cerca de 36 cadeias de celulose se agrupam para formar fibrilas primárias, que têm uma dimensão lateral distinta de 1,5-3,5 nm e um comprimento de até 100 nm(Yuan & Cheng, 2015). As macrofibras de celulose são construídas a partir dessas fibrilas básicas formando microfibrilas, que têm diâmetros entre 10 e 30 nm. As morfologias de montagem de celulose de várias fontes podem variar, no entanto(Williamson et al., 2002).

Essas características estruturais permitem que as fibras de celulose sejam divididas transversalmente nas áreas amorfas, resultando em fragmentos em nanoescala e altamente cristalinos, semelhantes a bastões, conhecidos como nanocristais de celulose (CNCs). Da mesma forma, forças de cisalhamento severas podem fazer com que as fibras de celulose se desintegram lateralmente, produzindo celulose nanofibrilada (NFC)(Habibi, 2014).

Quando os fios de celulose são agrupados, são criadas regiões altamente organizadas que podem ser isoladas como nanopartículas, também conhecidas como nanomateriais de celulose ou nanoceluloses, que são consideradas uma classe de materiais futuristas, ampliando ainda mais os benefícios da celulose(Foster et al., 2018).

Normalmente, a nanocelulose pode ser categorizada em duas principais classes: materiais nanoestruturados (microcristais de celulose e microfibrilas de celulose) e nanofibras (nanofibrilas de celulose, nanocristais de celulose e celulose bacteriana)(Pennells et al., 2020; Trache et al., 2020).

Um número de formas de nanocelulose podem ser produzidas usando diferentes métodos e de várias fontes celulósicas(Phanthong et al., 2018). A morfologia, tamanho e outras características de cada classe de nanocelulose dependem da origem da celulose, as condições de isolamento e processamento, bem como os possíveis pré ou pós-tratamentos. A oportunidade de produzir nanocelulose com diversas características é considerado um tópico bastante emocionante, que pode promover a exploração de áreas inexploradas. Os benefícios da nanoestrutura hierárquica 3-D de nanocelulose e as suas características físico-químicas em nano escala abre novas perspectivas em diversas aplicações(Li et al., 2018).

Atualmente, toneladas de nanocelulose podem ser criadas em escala industrial todos os dias, e esse material pode ser usado em muitos aspectos das nossas vidas, incluindo madeira, itens biomédicos, materiais nanocompósitos, adesivos, supercapacitores, baterias, polímeros eletroativos, fibras contínuas e têxteis, revestimentos para alimentos, membranas de barreira/separação, produtos de papel, cosméticos, filmes alimentares e uma série de outras aplicações inovadoras(Moon et al., 2016).

Recentemente, compósitos à base de NC incorporando agentes ativos, principalmente antioxidantes e antimicrobianos, têm sido utilizados para aumentar a qualidade e segurança dos alimentos. Os compósitos preparados apresentaram excelente propriedades funcionais para embalagens ativas de alimentos em resposta às necessidades da indústria alimentar(Bideau et al., 2017). Para além disso, novos materiais de embalagem com melhorias e/ou novas propriedades funcionais foram desenvolvidas usando NC como fase de reforço em matrizes poliméricas(Amara et al., 2021).

2.2. Lípidos

Os lípidos são substâncias provenientes de seres vivos, incluindo plantas, animais e insetos. Fosfolípidios, fosfatídeos, mono-, di- e triglicérides, terpenos, álcoois gordos e ácidos gordos são alguns dos grupos funcionais lipídicos(Akoh, 2017). Recentemente, a indústria alimentar tem virado a sua atenção na aplicação de lipídios em coberturas e filmes comestíveis para preservação dos alimentos. Lipídios usados em revestimentos e filmes comestíveis oferecem muitas vantagens: proporcionam brilho, minimizam perda

de humidade, reduzem os custos e a complexidade da embalagem(Mohamed et al., 2020).

Os triglicéridos pertencem à classe I de lipídios polares. Eles são insolúveis em água, mas espalham-se na interface para formar um monocamada estável. A afinidade dos triglicéridos pela água, ou hidrofobicidade, depende de sua estrutura. Triglicéridos de cadeia longa são insolúveis em água, enquanto moléculas de cadeia curta (por exemplo, triacetina, tributirina) são parcialmente solúveis em água, acima de uma dada concentração, eles formam agregados semelhantes a micelas. Ácidos gordos e álcoois gordos com longas cadeias pertencem à mesma classe, os ácidos palmítico, esteárico e láurico são exemplos de triglicéridos que apresentam eficientes propriedades de barreira à humidade quando usado em filmes comestíveis(Callegarin et al., 1997).

Gorduras e óleos são misturas onde os principais constituintes são os triglicéridos; podem ter origem animal ou vegetal. São quimicamente semelhantes, mas variam fisicamente, pois as gorduras são sólidas e os óleos são líquidos(Igoe, 2011).(Rodrigues et al., 2016) fez um filme a partir de óleo de palma com resistência à água e barreira ao vapor de água, transparência e alongamento melhorados. (Vargas et al., 2011) utilizaram óleo de girassol em coberturas comestíveis e em hambúrgueres de carne suína para melhorar a qualidade dos alimentos, por exemplo, na carne era importante oxigenar e modular o vapor de água para evitar reações indesejáveis.

As ceras possuem maior peso molecular, pois são formadas por álcool e/ou ésteres de um ácido de cadeia longa. A cera pode, igualmente, ter origem em plantas e animais e encontra-se maioritariamente na cobertura dos tecidos vegetais e animais para fornecer proteção. Este tipo de material pode efetivamente reduzir a permeabilidade à humidade e proporcionar elevada hidrofobicidade em revestimentos ou filmes comestíveis(Mohamed et al., 2020).

(SAUCEDO-POMPA et al., 2007) desenvolveram uma cobertura comestível com gel de Aloe Vera e cera Candelilla, a qual foi aplicada em frutas processadas. Foi igualmente demonstrado que os revestimentos Candelilla foram uma excelente alternativa na conservação de frutas, nomeadamente, na redução da perda de peso, preservação da firmeza e aparência, comparativamente com frutas sem cobertura. (Spotti et al., 2016) misturaram cera de abelha, goma Brea (de *Cercidium praecox*) e glicerol, concluíram, no entanto que a cera de abelha originou uma diminuição na permeabilidade ao vapor de água, na microestrutura e também nas propriedades mecânicas. Contudo, as ceras não são materiais indesejáveis para aplicações em filmes, por exemplo, (Chiumarelli & Hubinger, 2014) apresentaram um filme com propriedades surpreendentes, composto por fécula de mandioca, cera de carnaúba, glicerol e ácido esteárico, estes filmes

apresentaram boas propriedades mecânicas, físicas, térmicas e estruturais e alta hidrofobicidade.

Um dos fatores mais importantes a ter em conta no desenvolvimento dos filmes são as suas propriedades de barreira. Uma alta hidrofobicidade indica-nos que não irá haver transferências de humidade para dentro da embalagem e também do seu interior para o exterior da mesma.

2.3. Hidrofobicidade

A hidrofobicidade é uma propriedade apresentada pelos sólidos em repelir água, isto é, resistirem à sua molhagem por este líquido. A hidrofobicidade pode ter origem natural ou poderá ser desenvolvida por via química ou por via física. A hidrofobicidade resulta do tipo de constituinte e do modo como estes estão agrupados no sólido, assim como das ligações químicas que os mantêm unidos para formar sua estrutura.

A interação hidrofóbica pode ser qualitativamente compreendida como uma interação que faz com que as porções hidrofóbicas se agreguem ou se agrupem. Essa interação manifesta-se de muitas maneiras, além da baixa solubilidade de solutos apolares em água a interação hidrofóbica é responsável pelo trabalho significativo de adesão entre superfícies hidrofóbicas sólidas e é a causa da rápida coalescência ou floculação que é comumente observada em sistemas coloidais de gotículas de líquido hidrofóbico ou partículas sólidas(Meyer et al., 2006).

Gotículas de água podem interagir com uma superfície de várias maneiras, a natureza da interação está relacionada com o quão bem a água se liga à superfície em comparação com o quão bem, ele se liga a si mesmo. Ela varia de superhidrofílico, na qual a água pode molhar completamente e eficazmente uma superfície para formar uma poça plana devido a uma forte interação água-superfície, até super-hidrofóbico, em que a água é efetivamente repelida da superfície para formar uma gota quase esférica e em que há uma fraca interação água-superfície(Crick & Parkin, 2010), conforme pode ser observado na Figura 2.

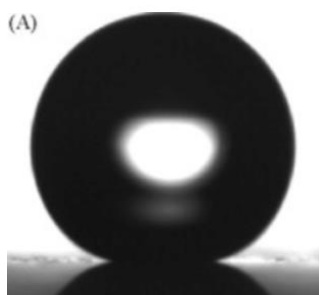


Figura 2 Gota de água numa superfície super hidrofóbica. (Adap. de(Fernandes, 2013))

Vários modelos de superfície podem ser usados para ajudar a prever e explicar a forma como a superfície interage com a água. Os dois mais comumente empregues são o modelo de Wenzel e o modelo de Cassie–Baxter. Ambos os modelos utilizam o ângulo de contato com a água (θ), ou seja, o ângulo subtendido pela gota de líquidos e a superfície como medida direta da hidrofobicidade superficial. Se uma superfície tem um ângulo de contato com água que é superior a 90° , então a superfície é classificada como hidrofóbica, se o ângulo de contato for inferior a 90° , a superfície é hidrofílica. Quanto maior o ângulo de contato, mais hidrofóbica ou repelente à água é a superfície. O ângulo de contato máximo é 180° para uma gota completamente esférica. Se a superfície se aproxima de 0° a gota espalha-se por toda a superfície (ou seja, revestimento superhidrofílico)(Rico et al., 2009).

Uma superfície superhidrofóbica é aquela que repele a água a tal ponto que os ângulos de contato obtidos são extremamente elevados; eles são geralmente definidos como superfícies com ângulos de contato com água acima de 150° , mas recentemente também tem sido adotado o valor de 140° . Para formar uma superfície com propriedades superhidrofóbica, uma superfície de baixa energia deve ser combinada com alta rugosidade superficial, conjugando a componente química e a componente física. O maior ângulo de contato com a água conhecido num plano suave de baixa energia a superfície é em torno de 110 a 120° . Grupos álcoois e álcoois fluorados normalmente exibem uma baixa energia de interação com a água e têm sido utilizadas na projeção de superfícies superhidrofóbicas porque a água é fortemente repelida por este tipo de superfície, o que resulta num aumento no ângulo de contato(Decker & Garoff, 1997).

Estas superfícies superhidrofóbicas são ostentadas por diversos organismos vivos, tanto animais quanto vegetais. O caso mais famoso do reino vegetal (Plantae) é a folha de lótus (*Nelumbo nucifera*)(Luís et al., 2019). A extrema repelência à água das folhas de lótus ocorre da combinação de baixa energia superficial com a topologia nanorugosa presente na superfície da folha. Esta extrema repelência à água, a qual também desempenha um papel de autolimpeza é geralmente conhecida como “efeito lótus”(Choi et al., 2014).

Superfícies mais ásperas tendem a ter maior capacidade de autolimpeza. A superfície da folha de lótus adota esse mecanismo de autolimpeza e facilita o deslizamento das gotas de água que coletam partículas de sujeira à medida que se movem. As próprias folhas têm um revestimento de superfície ceroso que atua como repelente da água e adicionalmente, também têm saliências que tornam a superfície cerosa altamente rugosa. Ambas as características da superfície combinam-se para permitir que as gotas de água rolem e não se espalhem(Burton & Bhushan, 2006). Estas estruturas são rugosas, em nanoescala e semelhantes a cabelos e também podem atuar para reter o ar por baixo das gotas de água, facilitando o movimento do líquido(McHale et al., 2004).

Folhas cerosas, mas que não são rugosas com microestruturas são menos eficientes na autolimpeza. Plantas que possuem um aspeto ceroso e altamente rugosas têm propriedades de autolimpeza muito superiores às que apenas exibem superfícies cerosas lisas(Att et al., 2009).

Atualmente, vários estudos têm sido feitos com o objetivo de mimetizar este tipo de superfícies. O grupo de Jiang desenvolveu um filme composto de poliestireno (PS) na primeira década do século XXI usando a abordagem eletrohidrodinâmica (EHD). A estrutura de nanofibras do filme e as microesferas porosas semelhantes a folhas de lótus demonstraram superhidrofobicidade sem qualquer alteração pós-química(Jiang et al., 2004).

Noutro estudo, o grupo de Jiang relatou a preparação de filmes superhidrofóbicos em autolimpantes com compósitos de polianilina/poliestireno que mostraram micro/nanoestrutura semelhante a uma folha de lótus por um método simples de eletrofição(Zhu et al., 2006) e (Mao et al., 2009) prepararam filmes de nanotubos de poliestireno (PS) usando um método de fusão que exibiu micro-nanoestruturas de superfície semelhantes às micropapilas da folha de lótus.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1. Cera

As ceras foram obtidas das folhas e da parte aérea da planta *Halimium viscosum*. Após um processo de secagem à temperatura ambiente foram extraídas com hexano a quente em soxhlet. O extrato de hexano obtido foi dissolvido com metanol a quente e por arrefecimento precipitam as ceras da planta constituídas por uma mistura de compostos. De forma a obter os ácidos gordos as ceras foram hidrolizadas com NaOH em metanol a 4% com agitação a temperatura ambiente. Finalizada a hidrolise foi extraída a parte neutra com diclorometano (sem ácidos) e a parte ácida restante foi acidificada com HCl 5M até $\text{pH} \approx 2$, nestas condições os ácidos foram extraídos com diclorometano ficando com a parte ácida. Os ácidos gordos livres foram esterificados com diazometano para formar os ésteres metílicos.

3.2. Hidrólise e extração dos triglicéridos

A obtenção dos ácidos gordos foi realizada em 2 passos, primeiramente procedeu-se à hidrólise dos triglicéridos. Num balão de fundo redondo adicionou-se 20,0 gramas de amostra, 50,0g de metanol e 3,0g de hidróxido de sódio previamente dissolvido em 20 ml de metanol. Esta mistura foi deixada a agitar durante 24 horas.

Decorrido este tempo, procedeu-se à extração dos ácidos gordos. Separou-se o metanol da mistura usando um evaporador rotativo (Büchi VAC V-500®) e controlador de pressão Büchi Vacuum Controller V-850 ®) e, seguidamente, colocou-se numa ampola de decantação onde se adicionou diclorometano de forma a promover a separação de fases. Decantou-se o diclorometano e repetiu-se o processo até não existir mais interfase.

Separou-se a parte orgânica, a qual contém os produtos que não foram hidrolizados (Parte Neutra), procedeu-se à sua secagem com sulfato de sódio anidro e a seguir evaporou-se o solvente.

À solução aquosa da extração anterior adicionou-se HCl 2 M até obter uma solução com $\text{pH} = 2$, seguindo-se a extração dos ácidos gordos livres com diclorometano (Parte Ácida). Os ácidos gordos livres foram esterificados com diazometano para formar os ésteres metílicos, tendo-se procedido à análise por GC-MS dos ésteres metílicos dos ácidos obtidos.

3.3. Produção das réplicas

A partir de duas placas gradadas com um padrão de microrelevos de 5 µm e um passo de 8 µm, adquiridas à empresa ThunderNIL s.r.l, Padova, Italy foram produzidas réplicas com o padrão negativo das placas, seguindo a metodologia proposta por (Luís et al., 2019). Resumidamente, num balão de fundo redondo misturou-se polydimethylsiloxane (PDMS) e o respetivo catalisador numa proporção de 10:1 com uma vareta. Seguidamente, foi eliminado o ar produzido durante a reação, com o auxílio dum rotavapor com sistema em vácuo acoplado. Posteriormente, verteu-se a mistura para uma caixa de Petri, na qual foi previamente fixada a placa com o relevo exposto para a parte superior, deixou-se polimerizar à temperatura ambiente por 24 horas.

3.4. Caracterização das NC's

Foram usadas três NC's, respetivamente $P_sS_sOT_HH_2$ – NC1; $PK_sOT_HH_3$ – NC2 e $PK_sOT_CH_2$ -NC3. Dois parâmetros processuais distinguem estas NC's, nomeadamente, o processo químico para obter a pasta, PS diz respeito ao processo ao sulfito e PK processo ao sulfato, também designado por processo kraft e o processo de oxidação para obtenção das NC's, o qual difere nos reagentes e no número de passagens no homogeneizador. Assim, $P_sS_sOT_HH_2$ é uma pasta ao sulfito solúvel oxidada pelo sistema TEMPO/NaBr/NaClO tratada no homogeneizador com 2 passagens, $PK_sOT_HH_3$ é pasta ao sulfato oxidada pelo sistema TEMPO/NaBr/NaClO₂ tratada no homogeneizador com 3 passagens e por último $PK_sOT_CH_2$ pasta ao sulfato oxidada pelo sistema TEMPO/NaClO/NaClO₂ tratada no homogeneizador com 2 passagens.

3.4.1. Teor de matéria seca

O teor de matéria seca ou teor de sólidos (TS) é por definição a quantidade de matéria seca numa dada substância. A avaliação deste parâmetro foi acompanhada através da norma NP 3185. De acordo com esta técnica a amostra é previamente pesada, sendo posteriormente submetida a secagem em estufa à temperatura de 105°C até peso constante. Decorrida esta fase a amostra é arrefecida num exsiccador e novamente pesada. A determinação do TS é dada em percentagem de sólidos a partir da Equação 1

$$\%Sólidos = 100 - \frac{(m_a - m_{as})}{m_{cadinho}}$$

Equação 1

Onde, m_a diz respeito à massa de amostra antes da secagem, m_{as} é à massa de amostra após secagem.

3.4.2. Estudo reológico/viscosidade

O estudo reológico das NC's foi levado a cabo no reómetro HAAKE RS 150, usando a geometria prato-cone, o sensor escolhido foi o C35/2º, isto é cone com 35mm de diâmetro e 2º de ângulo. Os ensaios foram realizados nas condições ambiente de 23°C temperatura e humidade relativa de 50%. Foi selecionado o modo control stress (CS) numa gama de medida compreendida entre 0 e 200Pa tendo-se obtido como resposta a taxa de deformação e a viscosidade.

3.4.3. DLS (Dynamic light scattering)

As medições foram realizadas utilizando um Zetasizer Nano ZS (Malvern®, Reino Unido) combinado com o software Zetasizer (versão 7.10). Antes de cada medição, as amostras foram diluídas em água ultrapura cerca de 500 vezes. Para cada NC testada, foram realizadas três medições à temperatura de 20°C e imediatamente após a diluição. Como parâmetros de medição definidos no Zetasizer, a água foi considerada como dispersante (índice de refração igual a 1,33 e Viscosidade de 1,0031cP) e o material foi definido como índice de refração de 1,45, representando "celulose".

3.4.4. FTIR das NC's

No presente trabalho a Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), foi realizada à temperatura ambiente, os espectros de FTIR foram obtidos na gama compreendida entre 600 e 4000 cm^{-1} usando o equipamento Nicolet iS 10 smart iTRBasic, com 64 varrimentos e resolução de 4 cm^{-1} .

3.4.5. DSC das NC's

A técnica de calorimetria diferencial de varrimento (DSC), do inglês Differential scanning calorimetry, é usada para estudar a energia envolvida nas alterações químicas de uma amostra quando submetida a variações térmicas. Esta análise foi realizada no calorímetro Netzsch DSC 204, Selb, Alemanha, utilizando uma gama de temperatura compreendida entre 22 e 500°C e uma taxa de aquecimento de 2°C/min em atmosfera inerte. Para todas as análises, as respetivas linhas de base foram inicialmente obtidas.

3.5. Funcionalização da NC3 com ácidos gordos

Numa primeira fase procedeu-se à dissolução da NC, num goblé pesou-se 2 g de NC e adicionou-se 50 g de DMSO(Dimetilsulfóxido), em agitação acertou-se o pH para 8,5 com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) e colocou-se num banho de etilenoglicol, à temperatura de 100°C, durante 60 minutos em agitação moderada. Após arrefecimento à temperatura ambiente procedeu-se à segunda fase, isto é, à funcionalização da NC, juntou-se 4g de anidrido 2-dodecenil succínico (2-DAS), acertou-se novamente o valor de pH para 8,5 tendo a mistura ficado em agitação durante 8 a 10 horas. Decorrido este procedimento, neutralizou-se a mistura com uma solução de ácido clorídrico (HCl) e adicionou-se etanol de forma a parar a reação e precipitar a NC. Posteriormente, o precipitado foi centrifugado e lavado com etanol para posterior caracterização e eventual produção de filmes.

3.6. Preparação dos filmes

3.6.1. Filmes de nano celulose

Os filmes de nano celulose foram preparados pelo método de evaporação de solvente, usando como base três NC's distintas, respetivamente: $P_8S_8OT_{H_2}$ – NC1; $PK_8OT_{H_3}$ – NC2 e $PK_5OT_{C_2H_2}$ -NC3.

O que distingue a pasta ao sulfato da pasta ao sulfito é um dos reagentes base do cozimento Na_2SO_4 e Na_2SO_3 , respetivamente.

Na preparação dos filmes adicionou-se nano celulose (1%, m/m) a água destilada e de seguida foi adicionado o glicerol (25%, m/m relativamente à nano celulose) como agente plastificante. Misturou-se esta solução à temperatura ambiente durante 15 minutos em agitação (300 rpm). Seguidamente, para promover uma melhor homogeneização, a mistura foi levada ao Ultra Turrax durante 2 minutos a 6000 rpm. Posteriormente, para eliminar o ar que se formou durante esta operação, a solução foi colocada no rotavapor sob baixa pressão (indicar valor) durante cerca de 30 minutos, por fim, a solução foi vertida em placas de Petri e seca à temperatura de 80°C numa estufa ventilada durante um período de 6 a 8 horas.

3.6.2. Filmes com Alkenyl Succinic Anhydride (ASA)

Na preparação dos filmes com ASA seguiu-se um procedimento idêntico ao usado na preparação dos filmes de nano celulose: adicionou-se nano celulose (1%, m/m) a água

destilada. Adicionou-se Alkenyl Succinic Anhydride (ASA) (5%, m/m e 10% m/m) e misturou-se esta solução a 25°C durante 2 tempos distintos, 45 e 90 minutos em agitação (300 rpm). esta Seguidamente, para promover uma melhor homogeneização, a mistura foi levada ao Ultra Turrax durante 2 minutos a 6000 rpm. Posteriormente, para eliminar o ar que se formou durante operação, a solução foi colocada sobre vácuo durante cerca de 30 minutos, por fim, a mistura foi vertida em placas de Petri e seca à temperatura de 80°C, numa estufa ventilada, por um período de 6 a 8 horas.

3.6.3. Filmes com cera

Inicialmente procedeu-se à preparação da cera, num tubo de ensaio adicionou-se 3 mg de cera a 4g de diclorometano e colocou-se em agitar num banho de polietilenoglicol a 30°C durante cerca 90 min. Após a fusão da cera esta foi posteriormente aplicada na superfície dos filmes de NC, previamente preparados, com uma vareta de vidro previamente aquecida. Os filmes com aplicação da cera apenas numa das faces foram posteriormente secos à temperatura ambiente e caracterizados.

3.7. Caracterização dos filmes

3.7.1. Análise morfológica dos filmes produzidos por SEM

Foi utilizada a microscopia eletrónica de varrimento (SEM – Scanning Electron Microscopy) com o objetivo de visualizar a microestrutura das amostras. Foi utilizando o microscópio Hitachi S3400N. Neste caso iremos avaliar a presença/ausência de alterações à morfologia da superfície dos nossos filmes quando integradas com as réplicas. Mais especificamente, pretende-se reproduzir as nano rugosidades das réplicas na superfície dos filmes. Todas as amostras forma analisadas a uma voltagem de aceleração de 20 KV(Queirós et al., 2017)

3.7.2. Espessura e Gramagem

A gramagem dos filmes foi calculada de acordo com a norma ISO 536:1995 através da razão entre a sua massa e respetiva área (g/m^2). Os filmes foram pesados numa balança analítica com $\pm 0,001\text{g}$ de precisão.

A espessura foi obtida de acordo com a norma ISO 534:2011 utilizando um micrómetro (Adamel Lhomargy Modelo MI 20). Foram realizadas 5 medições em pontos distintos de cada filme e calculada a média por cada tipo de amostra.

3.7.3. Propriedades Óticas

A cor e a transparência foram avaliadas usando um espectrofotômetro Technidyne Color Touch 2. As medições foram realizadas utilizando o iluminante D65 e o ângulo de observação de 10°. A transparência (T) foi calculada através da norma ISO 22891 usando a seguinte equação:

$$T = \sqrt{(R_W - R_0) \left[\frac{10000}{R_{(w)}} - R_0 \right]}$$

Equação 2

Onde R corresponde à refletância e os índices associados ao R representam respectivamente, **w** o fundo branco, **o** representa o fundo negro e **(w)** é o fundo branco padrão.

3.7.4. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas foram determinadas para avaliar a resistência dos filmes. Foi usado o equipamento Thwing-Albert Instrument Co. para a realização dos ensaios de tração e obter as seguintes propriedades: resistência à tração (MPa), índice de tração (N.m/g), alongamento (%) e módulo de elasticidade (MPa). Este procedimento foi realizado pelo menos 4 vezes por amostra a 21 ± 1°C e HR de 55 ± 5%. seguindo a norma ISO 1924/2 com algumas adaptações, nomeadamente, alteração da distância inicial das garras para 50mm e a velocidade do teste para 10 mm/min.

3.7.4.1. Resistência à tração

A resistência à tração é a força ou tensão máxima que um material pode suportar ao ser tracionado antes de quebrar. Esta propriedade pode ser influenciada não apenas pelo tamanho da amostra, mas também por outros fatores, como a temperatura do material e a presença de defeitos na sua estrutura (Jayan et al., 2018). Esta é calculada dividindo a força de fratura registada pela espessura da amostra (N/m) ou pela área da seção transversal do filme testado (N/m²) (Tsuchiya et al., 2000).

3.7.4.2. Alongamento

O alongamento é uma propriedade mecânica usada para descrever a capacidade de um material se deformar ou esticar antes de quebrar. Representa até que ponto um material pode sofrer deformação plástica sem sofrer fratura. O alongamento é particularmente importante em materiais que precisam ser flexíveis ou sofrer deformação sem falhas, este é inversamente proporcional à resistência à tração, o que significa que os materiais com maior resistência à tração são menos flexíveis(Özkaya et al., 2016).

3.7.4.3. Módulo de Young (E)

O Módulo de Young é uma propriedade fundamental dos materiais, particularmente no estudo da elasticidade e do comportamento dos materiais sob tensão e deformação e é uma medida da rigidez de um material. Em geral, o módulo de Young aumenta com o aumento da dureza e é definido como a razão entre a tensão de corte(σ) e a deformação(ϵ) conforme Equação 3.

$$E(Pa) = \frac{\sigma(Pa)}{\epsilon}$$

Equação 3

3.7.5. Espectroscopia IV por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos filmes foram obtidos usando o mesmo equipamento de caracterização das NC's e as mesmas condições.

3.7.6. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

O comportamento térmico das cápsulas foi analisado por calorimetria diferencial de varrimento (DSC, do inglês Differential Scanning Calorimetry). As análises realizaram-se num calorímetro (Netzsch DSC 204, Selb, Alemanha) operando nas seguintes condições: intervalo de temperatura entre 20°C e 500 °C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e uma atmosfera inerte. Foram inicialmente obtidas as respectivas linhas de base para todas as análises.

3.7.7. Ângulo de contacto

O ângulo de contacto corresponde ao ângulo interno formado entre uma gota de líquido depositada na amostra e o ar. Para obter este ângulo utilizou-se o método da gota sésil onde foi deixada cair livremente uma gota, através duma microseringa, sobre a amostra

registrando a interação dinâmica do líquido com a superfície do filme, em vídeo com a câmara IDS. O instrumento de medição usado foi OCA 200 da DataPhysics. O ângulo de contacto foi medido usando três líquidos de teste, água destilada(polar), etilenoglicol(anfifílico) e diodomentano(apolar), cujos valores médios possibilitam a determinação da energia de superfície das amostras de filmes. Foram efetuadas pelo menos 5 medições por filme.

3.7.8. Permeabilidade ao vapor de água

Para a avaliação da taxa de permeabilidade ao vapor de água (WVTR), foram colocadas, em caixas apropriadas, 15g de cloreto de cálcio anidro previamente seco a 105 °C. Nestas caixas colocaram-se os filmes devidamente selados ficando expostos à temperatura de 21 ± 1 °C e humidade relativa (HR) de 50 ± 5% efetuando pesagens de 2 em 2 horas durante 48 horas. Este procedimento seguiu a norma ASTM E96-00.

A WVTR foi determinada de acordo com a seguinte equação:

$$WVTR = \frac{\Delta m}{\Delta t \cdot A}$$

Equação 4

Em que Δm representa a variação do peso da caixa (g), Δt corresponde à variação do tempo do ensaio (dias) e A representa a área de amostra exposta (m²). A representação gráfica destas duas variáveis permitiu dá origem a uma função linear cujo declive correspondendo ao quociente $\Delta m/\Delta t$ (g/dia). Posteriormente calculou-se a permeabilidade ao vapor de água (WVP) usando a Equação 5:

$$WVP = \frac{WVTR}{\Delta p} = \frac{WVTR}{p(HR_1 - HR_2)} \times e$$

Equação 5

Onde p corresponde à pressão de vapor da água a 21°C, HR_1 e HR_2 representam, respetivamente, a HR no exterior (50%) e interior (0%) da caixa, finalmente e diz respeito à espessura (m) das amostras.

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1. Análise química das ceras

A análise química da cera utilizada encontra-se representado no cromatograma obtido na Figura 3.

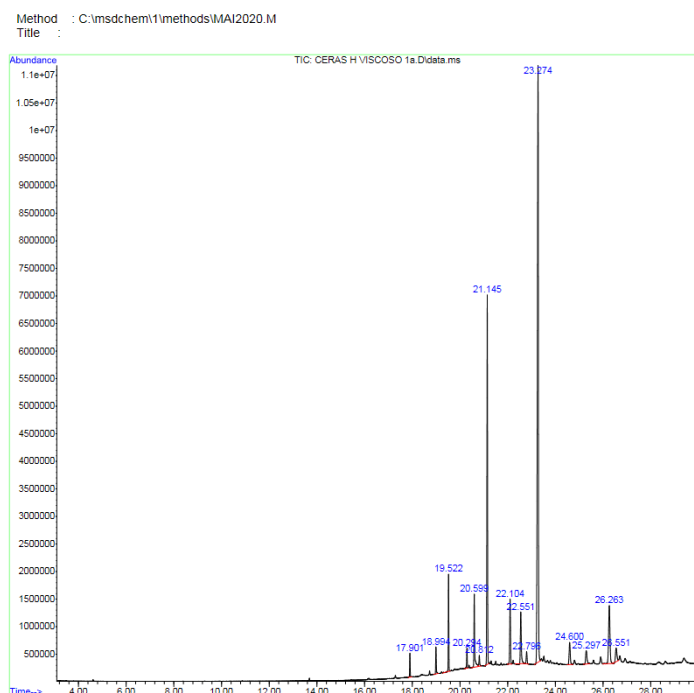


Figura 3-Cromatograma da cera

Foram identificados 15 compostos presentes na cera, sendo o composto com maior incidência o nonacosano. Os compostos cuja percentagem relativa é superior a 1% foram: nonacosano, 1,21-docosadieno, pentacosano, tetracosanal, eicosano, hexacosanal e triacontano.

Esta análise foi igualmente realizada às partes, ácida e neutra dos ácidos gordos X-7 e X-8, os resultados podem ser observados nas Figura 4 a **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**, respetivamente para X-7 e X-8.

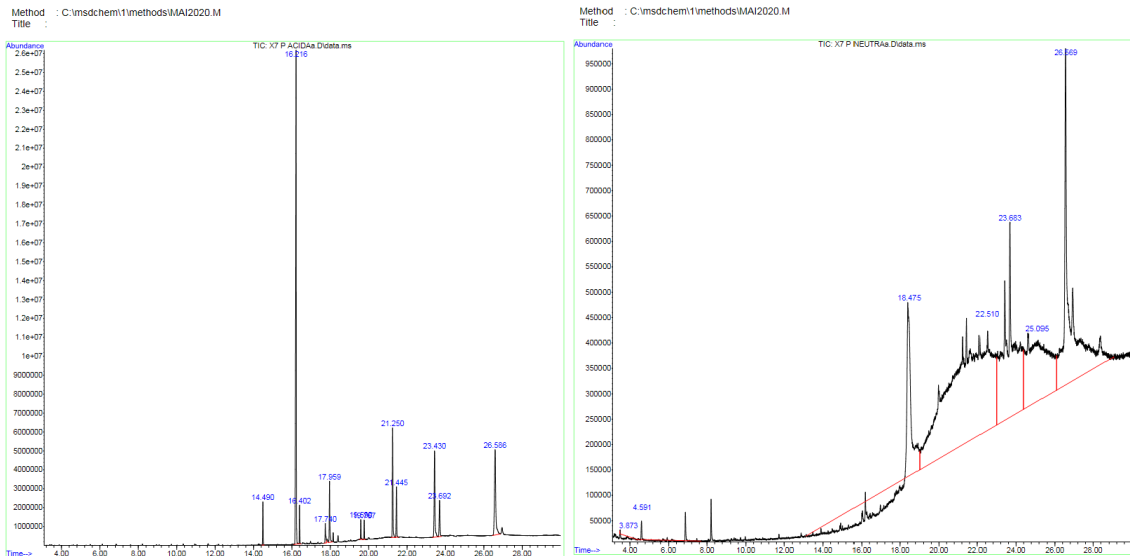


Figura 4-cromatograma do ácido gordo X-7, P-ácida (esquerda) e P-neutra (direita)



Figura 5-cromatograma do ácido gordo X-8, P-ácida (esquerda) e P-neutra (direita)

Pode observar-se que o composto com maior incidência, no caso da parte ácida dos ácidos gordos X-7 e X-8, será o 9(Z)-octadecenoato de metilo com cerca de 31% e 42 % respetivamente relativamente ao valor total, no caso da parte neutra dos ácidos gordos o composto com maior quantidade é o hexacosanoato de metilo, no entanto, também foram obtidas grandes quantidades de outros esteres metílicos.

4.2. Caracterização das Placas por SEM

Na figura 6, é possível observar, as nano rugosidades intrínsecas presentes nas placas. A micrografia revela, com elevada resolução, a configuração dessas estruturas superficiais em escala micrométrica e de acordo com o pretendido, isto é, um padrão de microrelevos de $5\mu\text{m}$ e um passo de $8\mu\text{m}$. Espera-se que a reprodução destes padrões na superfície dos filmes possam ter uma forte contribuição na melhoria das propriedades hidrofóbicas.

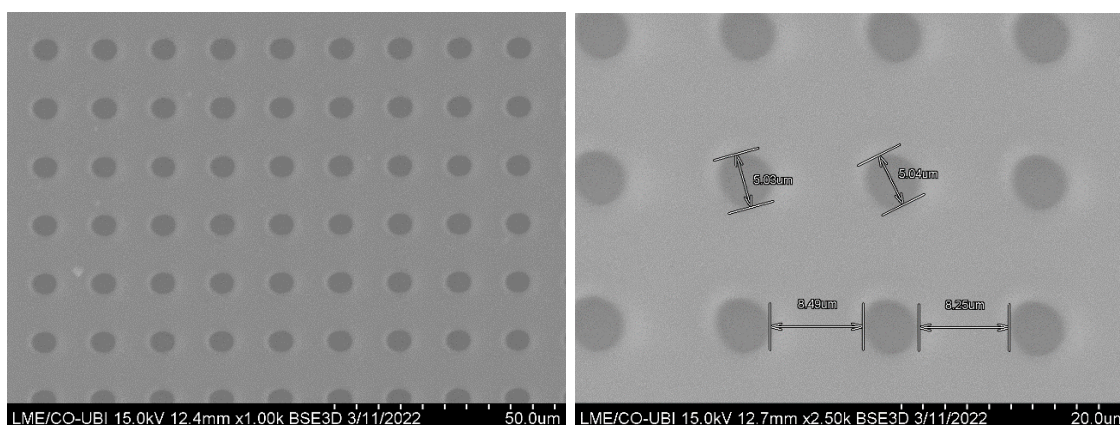


Figura 6 SEM da placa gravada ampliada 1000X(esquerda) e 2500X(direita)

4.3. Caracterização das NC's

4.3.1. TMS das NC's

Seguindo o procedimento descrito pela norma fez-se esta análise para as NC's, estando os resultados obtidos representados na Tabela 1.

Tabela 1- Teor de Sólidos das NC's

| | NC1 | NC2 | NC2 |
|----------|-------|-------|-------|
| %Sólidos | 1,039 | 1,472 | 1,078 |

O valor de TMS das três NC's é bastante semelhante e ligeiramente superior a 1% em NC, sendo o constituinte principal (99%) água. O reduzido teor em NC destes géis está associado à sua estabilidade e está reportado na literatura por outros autores.

4.3.2. Reologia

Os resultados obtidos no ensaio de reologia das amostras de NC em gel foram compilados no+s reogramas apresentados na Figura 7, o mesmo reograma é apresentado em duas escalas a fim de facilitar a sua interpretação e compreensão. Face aos resultados apresentados, pode observar-se que a NC2 tem um comportamento reológico distinto das outras duas amostras e estas por sua vez apresentam uma reologia muito semelhante em toda a gama de medição. Repare-se que a NC2 atinge o valor máximo de tensão de cisalhamento a taxas de deformação muito reduzidas, inferiores a 250 s^{-1} , conforme pode ser observado no gráfico da direita. As amostras de NC1 e NC3 atingem o máximo de cisalhamento com taxas de deformação mil vezes superiores.

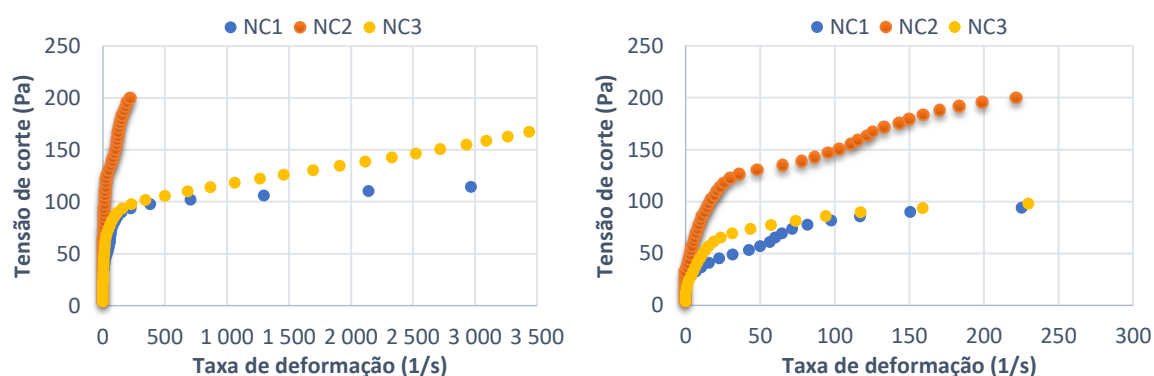


Figura 7 -Reograma das NC's

Tendo em conta que a NC1 é proveniente de uma pasta ao sulfito e a NC3 é oriunda de uma pasta ao sulfato e estando reportado na literatura as diferenças nas propriedades destes dois tipos de pastas, pode concluir-se a partir deste estudo reológico que as NC's de pastas com propriedades distintas apresentam escoamentos reológicos semelhantes. Ainda relativamente aos reogramas obtidos pode dizer-se que, face aos perfis das curvas, as três NC's apresentam um comportamento pseudoplástico, significando que diminuem a sua viscosidade à medida que aumenta a tensão de corte e que esta, por sua vez, é diretamente proporcional à taxa de deformação. Para taxas de deformação inferiores a 250 s^{-1} o comportamento reológico das formulações é claramente pseudoplástico, no entanto, para taxas de deformação superiores a 250 s^{-1} as NC1 e NC3 pode observar-se uma linearidade no perfil das curvas sugerindo um comportamento próximo do Newtoniano.

O modelo reológico que melhor se adapta ao comportamento reológico das NC's é o de Carreau-Yasuda dado pela Equação 6 e cujos resultados experimentais e de validação estão representados na Figura 8.

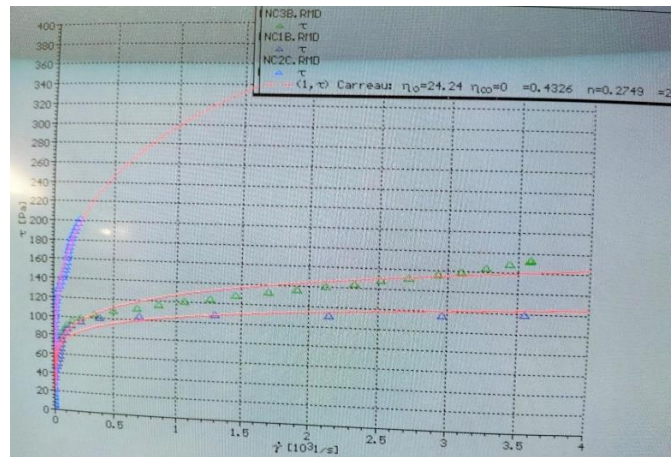


Figura 8 -Representação dos dados experimentais e respectiva validação pelo modelo de Carreau-Yasuda

Devido ao número de parâmetros ajustáveis (η_0 , η_∞ , λ , n , a), este modelo ajusta-se, particularmente bem, quando existem dois patamares de viscosidade (Pa.s), um para taxas de corte baixas (η_0) e outro para taxas de corte elevadas (η_∞). Os dois patamares desta caracterização reológica destacam-se pela detecção de dois comportamentos reológicos, um próximo do Newtoniano e outro da lei de potência.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) (1 + (\lambda \times \dot{\gamma})^a)^{\frac{n-1}{a}}$$

Equação 6

O parâmetro λ indica a constante de tempo (s), correspondendo ao inverso do valor da taxa de corte a partir da qual ocorre a fluidificação, isto é, quando o fluido passa de um comportamento pseudoplástico (lei de potência) para newtoniano (linear).

Os restantes parâmetros correspondem

$\dot{\gamma}$ – taxa de deformação (s^{-1})

n – índice de potência (adimensional)

a – parâmetro adimensional, descreve a transição das duas regiões (2 na maioria dos casos)

Os parâmetros do modelo de Carreau-Yasuda avaliados podem ser observados na Tabela 2, os parâmetros η_∞ e a , respetivamente zero e 2, foram iguais para as três amostras de NC's.

Tabela 2 – Parâmetros do modelo de Carreau-Yasuda das NC's

| | NC1 | NC2 | NC3 |
|---|------------|------------|------------|
| η_0 Viscosidade (Pa.s) | 4,308 | 24,24 | 9,882 |
| λ (s) | 0,0739 | 0,4326 | 0,2166 |

| | | | |
|---|--------|--------|-------|
| n | 0,1346 | 0,2749 | 0,188 |
|---|--------|--------|-------|

Com base nestes resultados pode afirmar-se que o valor da viscosidade dinâmica é substancialmente mais elevado para a NC2 e menor para a NC1. O valor da constante de tempo é significativamente mais elevado para a NC2 revelando a menor taxa de corte que esta amostra de NC sustenta. O expoente n indica o desvio do comportamento newtoniano. sendo menor que 1, o fluido assume comportamento pseudoplástico e quanto menor mais acentuado é este comportamento, pode então afirmar-se que a NC2 é a amostra com menor desvio ao comportamento Newtoniano. O gráfico da Figura 9 reporta a viscosidade das três NC's em função da taxa de deformação, pode observar-se que para taxas de deformação inferiores a 250 s^{-1} as NC's seguem o um perfil semelhante, no qual a viscosidade diminui acentuadamente com o aumento da taxa de deformação, contudo para taxas de deformação superiores a 250 s^{-1} , as viscosidades das NC1 e NC3 são semelhante e tendem para um valor próximo da viscosidade da água, este resultado é perfeitamente plausível dado que 99% das NC são água. Contudo, salienta-se que nesta gama de medição já não é possível obter a viscosidade da NC2.

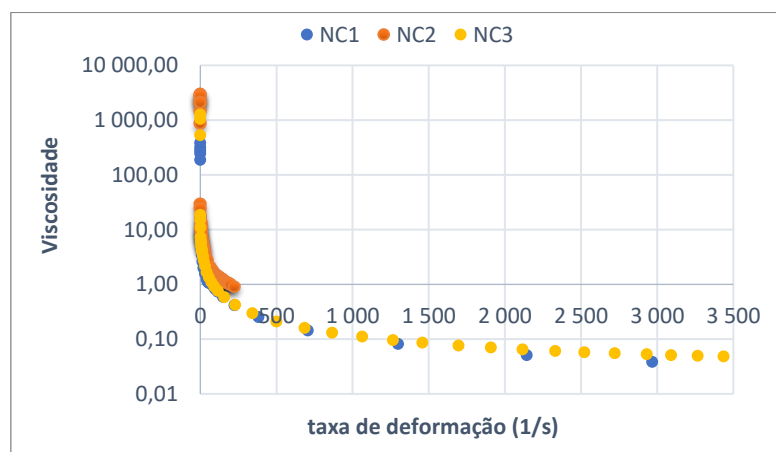


Figura 9- Viscosidade dinâmica das NC's

A escala logarítmica apresentada neste gráfico poderá induzir que as três amostras apresentem perfis de viscosidade dinâmica muito próximos, mesmo assim pode salientar-se o valor mais elevado da NC2 e o mais baixo para a NC1, estando de acordo com o que foi descrito anteriormente para o modelo reológico de Carreau-Yasuda.

4.3.3. DLS

A dispersão dinâmica da luz (DLS) é uma técnica de natureza física que pode ser usada para determinar o perfil de distribuição de tamanho de pequenas partículas em suspensão ou polímeros em solução. Nesta análise de espectroscopia de correlação de fótons – PCS ou dispersão de luz quási-elástica – QELS as flutuações temporais são geralmente analisadas usando a função de autocorrelação de intensidade.

O movimento aleatório das partículas em suspensão pode ser dado pela equação de Stokes-Einstein.

$$d(H) = \frac{k.T}{3.\pi.\eta(T).D}$$

Equação 7

onde: $d(H)$ é o raio hidrodinâmico da partícula

$T(K)$ temperatura absoluta a que decorre o ensaio (deve ser constante)

$\eta(T)$ viscosidade do solvente à temperatura do ensaio (Pa.s)

D coeficiente de difusão translacional (m^2s)

k – constante de Boltzmann ($1,380 \times 10^{-23} kg.m^2.s^{-2}.K^{-1}$).

O conhecimento do tamanho de partículas proporcionado pela técnica de DLS é um parâmetro importante para diversas aplicações devido à relação existente entre o tamanho de partícula e as propriedades dos materiais.

O uso desta técnica não permitiu caracterizar adequadamente o tamanho médio das NC's, sendo mesmo impossível para a NC2. Os resultados das NC1, NC3 e NC3 F representados pelas Figura 10 e Figura 11, documentam a intensidade em função do tamanho das partículas relativos, estando os valores médios dos tamanhos com menor índice de polidispersividade (Pdi) representados na

Tabela 3, salienta-se, contudo que os valores deste parâmetro confirmam a falta de confiança nos resultados.

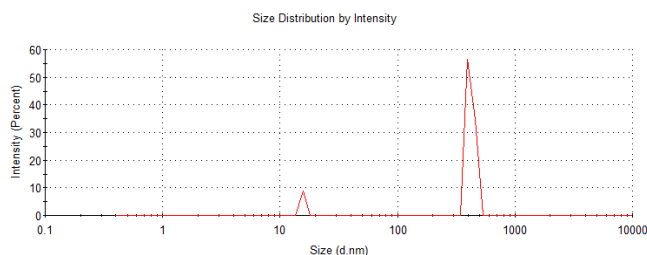


Figura 10 gráfico obtido no ensaio DLS para NC1

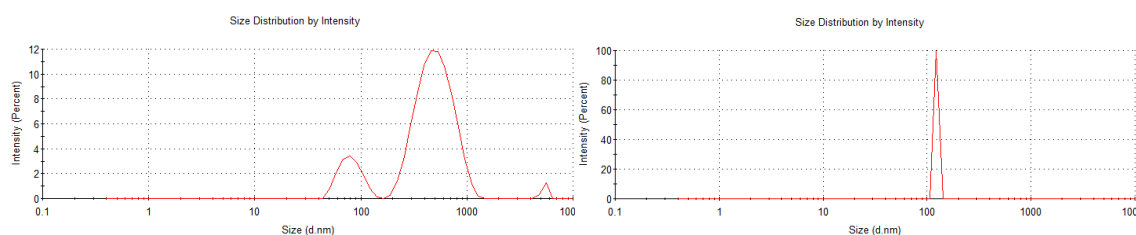


Figura 11 gráficos obtidos no ensaio DLS para NC3 (esquerda) e NC3 F (direita)

Apesar das limitações dos resultados obtidos neste ensaio, mesmo assim, é possível observar diferenças nos tamanhos destas três amostras. A NC1 surge com duas gamas de tamanhos para as partículas, nomeadamente, cerca de 420 nm para mais de 90% das partículas e cerca de 15 nm para uma incidência inferior a 10%, deve, no entanto, salientar-se o elevado valor de polidispersividade.

Relativamente à NC3 destaca-se a existência de três gamas de tamanhos, mas que desaparecem após funcionalização. Estes resultados poderão ter a ver com alguma degradação destas NC's resultante do procedimento químico da funcionalização. Salienta-se ainda a acentuada redução de tamanho médio para esta NC, cerca de 340nm, acompanhada do Pdi mais baixo, mostrando uma maior uniformidade de tamanho nesta amostra.

Tabela 3 Média de tamanho da NC1, NC3 e NCE F, respetiva intensidade e índice de polidispersividade

| | NC1 | Pdi | NC3 | Pdi | NC3 F | Pdi |
|--|-----------------|------|---------------------|------|----------------|------|
| Pico 1 Tamanho (nm) (intensidade %) | 419,8 (91,3) | 0,74 | 621,97 (77,93) | 0,54 | 339,4 (100) | 0,45 |
| Pico 2 Tamanho(nm) (intensidade %) | 15,69 (8,7) | | 108,09 (20,13) | | - | - |
| Pico 3 Tamanho (nm) (intensidade %) | - | - | 3358,3... (2,97) | | - | - |

Finalmente, relativamente a esta técnica analítica pode dizer-se que não é adequada para caracterizar com exatidão as amostras de NC, uma vez que os modelos matemáticos de base (Stokes-Einstein) uma vez que este modelo pressupõe partículas esféricas e as NC

não seguem esta forma, adicionalmente, não abrange faixas de tamanho de distribuições alargada.

4.3.4. FTIR

A Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) permite obter informações sobre a presença de grupos funcionais na amostra, isto é, poderá fornecer elucidar sobre a presença de grupos funcionais específicos e consequentemente providenciar informação sobre a estrutura química dos materiais analisado. Esta informação dá indicação dos grupos funcionais presentes através das alterações na frequência dos picos de absorção e respetiva variação da intensidade das mesmas.

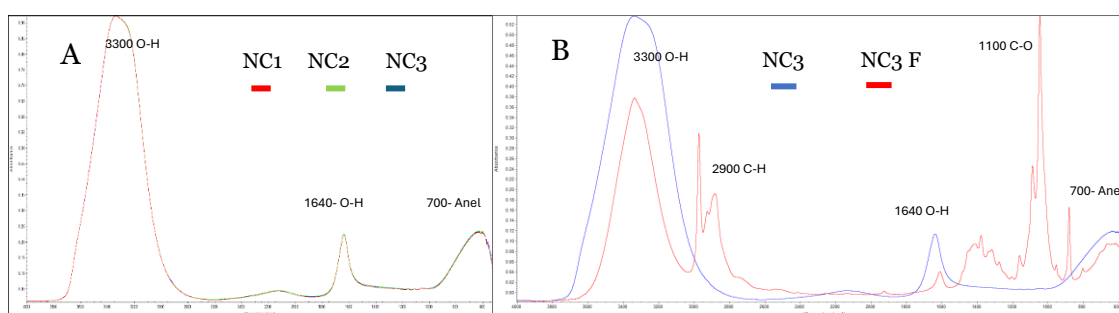


Figura 12 FTIR das NC's em gel (A) e NC3 gel funcionalizada (B)

Na figura 12 à esquerda (A) estão representados os espectros das três NC's usadas no trabalho experimental, à direita (B) a NC3 gel e funcionalizada, pode observar-se que não existem diferenças estruturais entre os 3 filmes de nanocelulose. Relativamente ao espectro A pode observar-se uma sobreposição total dos perfis das três NC's, salientam-se três bandas, bastante pronunciadas, uma em 3300 cm^{-1} relativa à vibração de alongamento dos grupos O-H da celulose, outra banda em 1640 cm^{-1} atribuída à flexão dos grupos O-H provenientes da água adsorvida pela celulose.

Na mesma figura, à direita (B), estão representados os espectros da NC3 em gel e a NC3 após funcionalização onde se podem observar algumas alterações por comparação dos dois espectros. Foram detetados dois novos picos, a 2900 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} que podem estar associados à vibração dos grupos C-H e C-O, respetivamente. Os sinais assinalados na banda compreendida entre 1350 e 1400 cm^{-1} estão associados com a flexão das ligações C-H e deslocação de tesoura do grupo C-H₂. As bandas assinaladas entre 1000 e 1125 cm^{-1} , podem estar associadas a vibrações nas ligações C-O-C e estiramento das ligações C-OH. Por último, a banda localizada cerca de 900 cm^{-1} pode estar associada à

flexão da ligação C=C dos alenos. As alterações assinaladas indicam-nos que a funcionalização da NC3 foi realizada com sucesso.

4.3.5. DSC

A técnica de DSC foi usada com o objetivo de analisar estabilidade térmica das NC's e identificar qualitativa e quantitativamente as respetivas variações energéticas originadas pelas alterações físicas e química da estrutura da amostra aquando do seu aquecimento e simultaneamente fazer um estudo comparativo das mesmas. Como referido anteriormente, as amostras são submetidas a um aumento gradual da temperatura, simultaneamente são registadas as variações energéticas sofridas. Estas variações podem ser de natureza endotérmica quando acompanhadas de absorção de energia, ou exotérmicas quando a libertação de energia é registada.

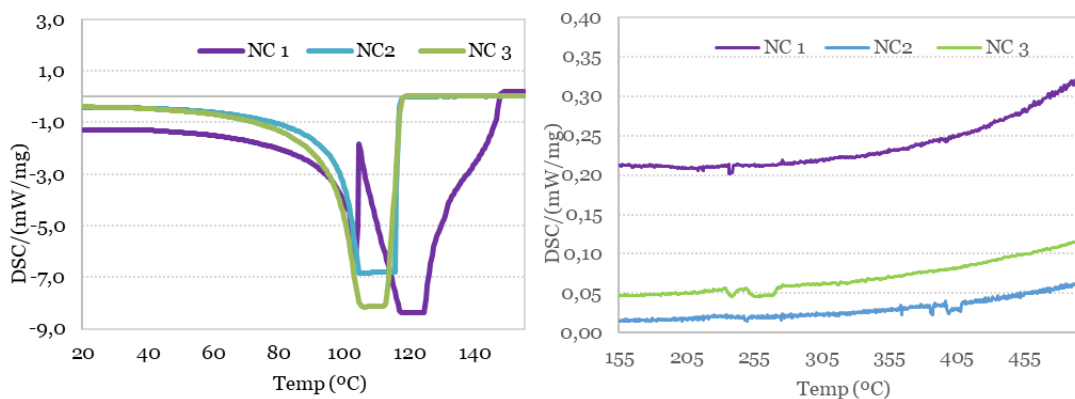


Figura 13 DSC das NC's

Através dos gráficos das três NC's é possível observar ocorrências térmicas muito semelhantes, com exibição de uma variação endotérmica, fortemente acentuada, entre 100 e 140 °C com o pico máximo registado entre 105 e 112 °C para as NC2 e NC3 e um pouco maior, entre 118 e 124 °C para a NC1 conforme pode ser confirmado na Figura . Este evento endotérmico resulta, provavelmente, do processo de evaporação da enorme quantidade de água presente nas amostras. Associado a este evento essencialmente de natureza física que ocorre principalmente à temperatura de 105°C, está associada a libertação de água quimicamente ligada às NC's e cuja evaporação acontece a temperaturas superiores ao valor referido anteriormente. O valor de temperatura mais elevado nesta ocorrência para a NC1 sugere que as pastas ao sulfito terão maior

quantidade de água ligada comparativamente às NC's provenientes de pasta ao sulfato, respetivamente NC2 e NC3.

Entre a gama de temperatura de 235 e 271 °C são observados novos eventos térmicos, igualmente de natureza endotérmica, particularmente para a NC3 e menos acentuados para a NC1, estes eventos térmicos podem ser associados à degradação dos componentes da celulose. Este evento é menos acentuado para a NC2 verificando-se nesta amostra um evento semelhante a temperaturas superiores, mais concretamente cerca dos 400°C, podendo afirmar-se que a estrutura química desta amostra se revelou termicamente mais estável, comparativamente às outras duas.

Salienta-se a dificuldade de leitura destes termogramas, na gama de temperatura superior a 140 °C uma vez que a quantidade de material que constitui as amostras é predominantemente água, cerca de 99%.

4.4. Caracterização dos Filmes

4.4.1. Aparência dos Filmes/SEM

Neste trabalho foram produzidos filmes de três nanoceluloses diferentes. Consequentemente, foram obtidos filmes distintos em termos da sua aparência.

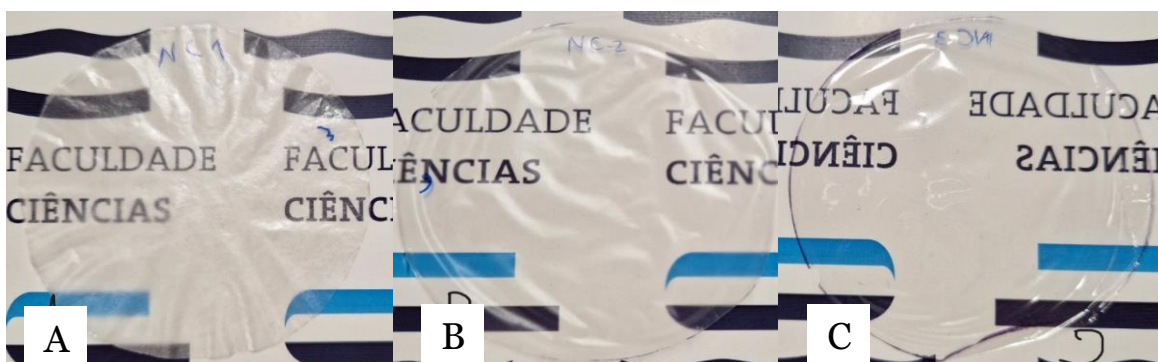


Figura 14- Aparência dos filmes de NC1(A), NC2(B) e NC3(C)

Através da Figura 14 pode observar-se que todos os filmes são bastante transparentes, no entanto, os filmes NC3 (C) destacam-se pela sua superior transparência, opostamente o filme assinalado com (A) exibe uma maior opacidade, estes são também os filmes menos flexíveis apresentando uma textura mais semelhante à do papel.

Os filmes produzidos com NC3 (C) além de serem mais transparentes são, também, mais flexíveis e com uma textura semelhante ao plástico. Os filmes NC2(B) apresentam características intermédias aos filmes produzidos com NC1 e NC3.

A microscopia eletrónica de varrimento é geralmente utilizada para estudar a morfologia da superfície de materiais polimérico a níveis microscópicos. Assim, iremos avaliar a

presença/ausência de alterações à morfologia da superfície dos filmes produzidos no âmbito deste trabalho, quando secos em contacto com a superfície das réplicas de PDMS, cujo objetivo era o de obter as nano rugosidades das réplicas na superfície dos filmes.

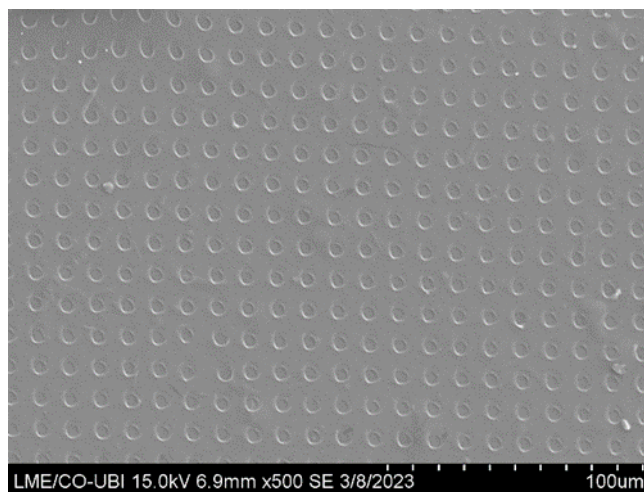


Figura 15 SEM da superfície da NC3

A Figura 15 comprova a reprodução das microrugosidades das réplicas nos filmes de nanocelulose. A análise microscópica evidencia a uniformidade e reprodução dos padrões de relevo registados igualmente nas imagens SEM das placas e já apresentadas anteriormente. A sinergia entre as propriedades intrínsecas das nano rugosidades e a matriz de nanocelulose revela-se como um marco significativo, proporcionando características avançadas em termos de funcionalidade e desempenho nos filmes resultantes.

Tal observação microscópica, além de fornecer insights valiosos sobre a arquitetura morfológica das réplicas, valida de modo concreto a eficácia do processo de reprodução nos filmes de nanocelulose. Estes resultados promovem não apenas uma compreensão aprofundada da interação entre as nanoestruturas e o material de base, mas também destacam a viabilidade promissora dessa abordagem para aplicações inovadoras.

4.4.2. Espessura Gramagem e Propriedades óticas

A gramagem, espessura e propriedades óticas são características fundamentais na análise de filmes, desempenhando papéis cruciais em diversas aplicações industriais e científicas. A gramagem, representada pela massa por unidade de área, é uma medida que influencia diretamente a resistência e a durabilidade do filme. Juntamente com a espessura, que representa a dimensão física do material, essas características são essenciais para determinar a integridade estrutural e a eficácia de barreiras físicas ou protetoras que os filmes podem oferecer.

Similarmente, as propriedades óticas desempenham um papel vital na funcionalidade dos filmes. A transparência, opacidade são fatores óticos críticos que impactam a qualidade dos filmes. O entendimento preciso da relação entre a gramagem, espessura e propriedades óticas é essencial para otimizar o desempenho do filme em cenários específicos, influenciando desde a escolha de materiais até a eficiência do produto final. Os filmes de NC foram caracterizados quanto à sua gramagem, espessura e propriedades óticas, estes resultados destas encontram-se reportados na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades estruturais dos filmes

| | NC1 | NC2 | NC3 |
|--|------------------|------------------|------------------|
| Gramagem (g/m^2) | 40,18 \pm 0,82 | 32,65 \pm 2,07 | 44,65 \pm 2,57 |
| Espessura (μm) | 38,25 \pm 1,39 | 24,8 \pm 1,70 | 37,98 \pm 1,82 |
| Densidade (g/cm^3) | 1,05 | 1,32 | 1,17 |
| Transparência (%) | 79,6 \pm 1,51 | 91,3 \pm 0,51 | 94,1 \pm 1,10 |

Apesar de experimentalmente ter sido projetado um procedimento que conduzisse ao mesmo valor de gramagem para os filmes produzidos a partir dos três tipos de NC, verificou-se alguma diferença, no seu valor, entre os filmes, variando entre 32,65 para a NC2 e 44,65 g/m^2 para a NC3.

Também as espessuras médias dos três tipos de filmes se revelaram diferentes, variando entre 24,8 μm para a NC2e e 38,25 μm para a NC1. Os valores obtidos são semelhantes aos reportados por outros autores((Pego et al., 2020); (Shanmugam et al., 2017); (Shanmugam et al., 2018)). Deve, contudo, salientar-se que o filme com maior gramagem, o NC3, não é o que apresenta maior espessura, mas sim o NC1. Estes resultados permitem-nos concluir que a matriz de fibrilas das NC1 deve incluir uma maior quantidade de ar. Este resultado pode ser devido, quer ao tipo de celulose, quer ao próprio procedimento usado na preparação das NC.

Quanto à transparência os valores situam-se entre 79,6% para os filmes da NC1 e 94,1% para os filmes da NC3, estes resultados corroboram com outros trabalhos já publicados((Boufi et al., 2014); (Honorato et al., 2015)). Comparando a transparência dos filmes produzidos a partir da NC1 e NC3, ambos com uma espessura semelhante, observa-se uma grande diferença de valores, sendo os filmes da NC3 os que apresentam maior transparência. Este resultado permite confirmar a maior quantidade de ar a matriz dos filmes da NC1 e uma matriz mais densa para os filmes de NC3. Contudo, há a salientar que os filmes da NC2 são os que apresentam maior densidade e apesar de serem os menos espessos possuem menor transparência comparativamente aos filmes de NC3,

provavelmente o índice de refração das NC2 poderá ser maior, no entanto, a estrutura física do material é igualmente fator de redução da transparência, por exemplo um aumento de temperatura pode induziu transformações permanentes na estrutura do CNF, levando a um aumento no índice de refração, diminuição do índice de birrefringência e a cristalinidade(Niskanen et al., 2022).

4.4.3. Propriedades Mecânicas

O estudo das propriedades mecânicas de materiais é crucial para prever o seu comportamento em diversas aplicações industriais. Entre as características mecânicas fundamentais, destacam-se o alongamento, resistência à tração, índice de tração e módulo de Young, que desempenham papéis específicos na avaliação da resposta de um material face à aplicação de forças externas.

Tabela 5-Propriedades mecânicas dos filmes

| | NC1 | NC2 | NC3 |
|-----------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Alongamento (%) | 3,52±0,72 | 1,48±0,46 | 10,21±2,46 |
| Resistência à tração (N/m) | 1862,2±318,3 | 793,5±117,2 | 1803,1±195,8 |
| Índice de tração (N.m/g) | 76,80±13,10 | 37,50±5,50 | 59,30±6,40 |
| Módulo de Young (MPa) | 3835,7±446,7 | 2292,6±415,5 | 1124,4±342,5 |

Ao observar a Tabela 5 podem observar-se diferentes valores nos parâmetros testados entre os 3 tipos de filmes, algo que seria de esperar tendo em conta os três procedimentos de produção das NC's, e os valores diferentes de espessura, gramagem e densidade. Relativamente aos procedimentos, era de esperar menor resistência para a NC1 por ser obtida a partir de uma pasta ao sulfito (Yagyu et al., 2015), contudo os valores revelam precisamente o oposto, também a menor densidade obtida para estes filmes contraria o que seria de esperar para este tipo de pasta, já que menor densidade sugere uma maior quantidade de ar inclusa na matriz polimérica isto é maior porosidade, precisamente o oposto ao documentado na literatura para as pastas ao sulfito comparativamente às pastas ao sulfato. Estes resultados sugerem que as propriedades das NC podem ser muito distintas das propriedades das pastas de origem.

O filme da NC3 apresenta uma percentagem de alongamento mais elevado que vai de encontro ao seu baixo valor de Módulo de Young, isto significa que dos três tipos é o filme mais extensível e semelhante ao plástico embora com valor de MY substancialmente inferior. Por outro lado, tanto os filmes das NC1 e NC2 demonstram ter valores mais elevados de módulo de Young e mais baixos de alongamento, indicando menos elasticidade e mais dureza assemelhando-se mais às propriedades do papel. No entanto, estes valores encontram-se dentro do esperado e com semelhanças a valores reportados noutros trabalhos ((Bilohan, 2021); (Pinto, 2020)). Destacando-se o filme obtido da NC3 como o mais extensível.

4.4.4. FTIR

Os filmes da NC3 foram analisados em espectroscopia de infravermelho, pois foi esta NC que foi submetida a um análise mais exaustivo, nomeadamente funcionalização, tratamento com cera e replicagem das microrugosidades. Assim, pretende-se que a utilização desta técnica permita saber quais as alterações resultantes destes tratamentos através da identificação dos grupos funcionais e simultaneamente investigar as semelhanças entre amostras.

Os espectros obtidos na análise FTIR estão representados na Figura 16. No espectro A estão representados os resultados do filme de NC3, designado por controlo, já que servirá de referência para as restantes amostras e também o filme de NC3 obtido a partir da NC3 funcionalizada (F). Em B podem ser observados os espectros dos filmes de NC3 controlo e NC3 com revestimento de cera (C) numa das faces, finalmente. Em C podem ser observados três espectros, nomeadamente do filme controlo, do filme de NC3 revestido, numa das faces, com cera e seco em contacto com a réplica de PDMS (NC3 C R) e ainda o FTIR deste mesmo filme, mas analisado no verso, onde não foi realizado qualquer tratamento. Globalmente é possível observar que todos eles apresentam perfis muito semelhantes e com as mesmas bandas documentadas anteriormente para o espectro de FTIR realizado ao gel da NC3. Face a esta analogia serão apenas analisados os picos que sinalizam diferença face aos tratamentos aplicados. Assim, em A e relativamente ao perfil da NC3 F observa-se uma banda centrada a 1750 cm^{-1} , a qual não aparece no FTIR do filme da NC3 que diz respeito ao estiramento das ligações C=O dos esteres permitindo assim confirmar a funcionalização da NC3.

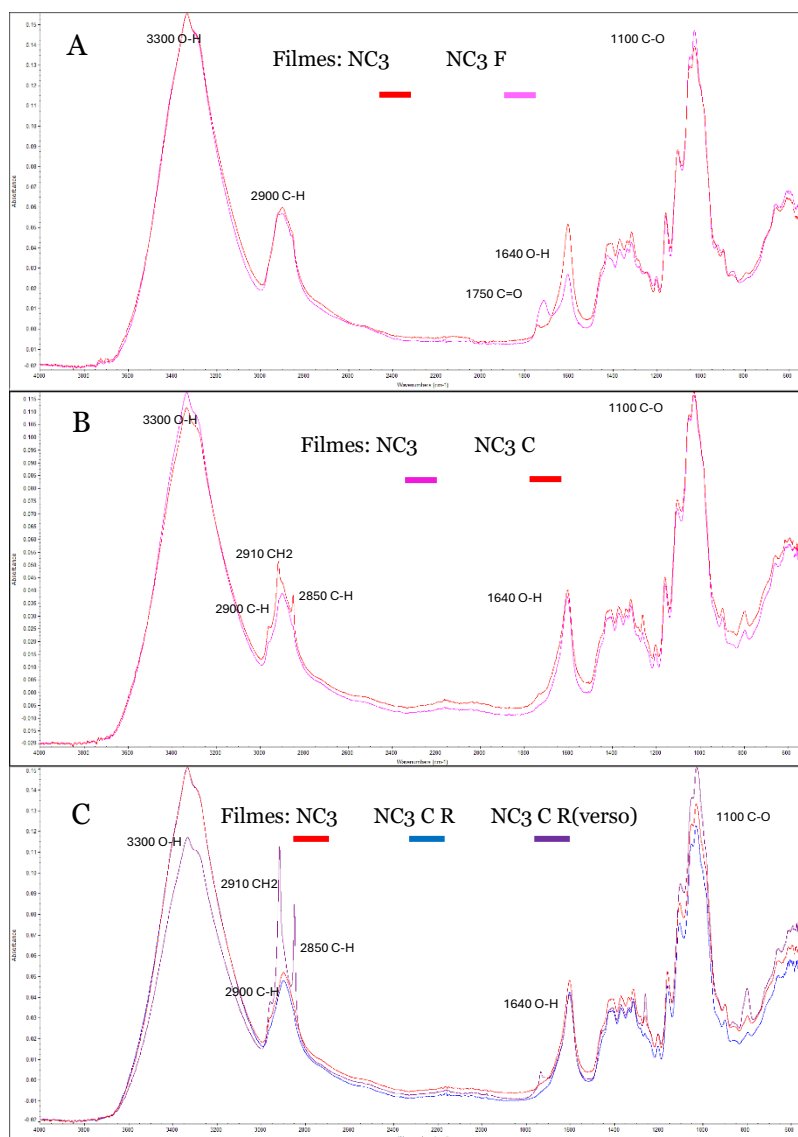


Figura 16 FTIR dos filmes de NC3 (controlo), NC3 F (funcionalizada), NC3 R (réplica) e verso da NC3 R (réplica)

Em B destacam-se duas bandas muito próximas, nomeadamente, 2850 e 2910 cm^{-1} , as quais representam respetivamente o estiramento, simétrico ou assimétrico, do grupo C-H dos alcanos e do grupo CH₂ da cadeia de metileno em cadeias de lípidos. Este resultado confirma a eficácia do tratamento com cera realizado na superfície do filme de NC3.

Por último, em C destaca-se a forte intensidade das bandas referidas anteriormente. Supostamente a alteração física da superfície do filme da NC3 com cera e seca em contacto com a réplica não deveria proporcionar alterações comparativamente ao filme da NC3 com cera, uma vez que a secagem do filme na superfície da réplica é um tratamento ao nível físico, contudo as bandas registadas a 2850 e 2910 cm^{-1} e ainda a banda relativa ao grupo funcional O-H, as quais ganharam intensidade face aos restantes picos. Este resultado poderá ter a ver com alguma contaminação da superfície do filme de NC3 revestido com cera e o PDMS da réplica. Ainda relativamente aos espetros

apresentados em C, há a salientar a sobreposição da globalidade das bandas para os filmes da NC3 e o verso da NC3 C R, isto é a face do filme que não sofreu qualquer tratamento. Este resultado era esperado já que se refere a filmes com a mesma composição química NC3.

4.4.5. Ângulo de Contacto e Energia de Superfície

O ângulo de contato e a energia livre de superfície são parâmetros fundamentais que desempenham um papel crucial na compreensão das interações entre sólidos e líquidos na superfície do material. O ângulo de contato refere-se ao ângulo formado entre a interface de um líquido e a superfície do filme e determina a hidrofobicidade do filme. A Tabela 6 mostra-nos os ângulos de contacto dos filmes de NC, face inferior (FI) e Face superior (FS), respetivamente face que seca em contacto com a caixa de poliestireno e face que seca com exposição ao ar e das três NC's com tratamento de cera numa das faces.

Tabela 6-Ângulos de contacto dos filmes

| | Água | Diiodometano | Etilenoglicol |
|-----------------|-------------|---------------------|----------------------|
| NC1 FI | 32,72±2,88 | 43,44±2,01 | 54,01±2,82 |
| NC1 FS | 52,53±2,56 | 44,49±2,44 | 52,92±3,25 |
| NC2 FI | 52,22±2,83 | 46,64±3,00 | 50,37±2,83 |
| NC2 FS | 50,08±2,62 | 44,11±1,86 | 57,58±1,45 |
| NC3 FI | 37,49±2,61 | 46,62±2,98 | 54,52±3,88 |
| NC3 FS | 49,96±4,45 | 43,75±2,39 | 63,13±2,87 |
| NC1+Cera | 109,25±2,44 | | |
| NC2+Cera | 99,34±3,68 | | |
| NC3+Cera | 106,03±3,43 | | |

A Tabela 6 apresenta valores semelhantes entre os três tipos de filmes e que são corroborados por estudos efetuados anteriormente ((Surya et al., 2022);(Lavrič et al., 2021);(Cherpinski et al., 2018)) onde o ângulo de contacto varia entre os 30° e os 50° graus ,aproximadamente, para filmes de NC sem qualquer aditivo. Podendo confirmar-se o caráter hidrofílico dos filmes à base de NC com valores de AC inferiores a 90°. No entanto, obteve-se uma melhoria considerável da hidrofobia dos filmes tratados com cera numa das superfícies, proporcionada pelos elevados valores do AC, os quais são

superiores aos publicados em trabalhos anteriores. Este resultado era esperado devido às propriedades hidrofóbicas que a cera confere aos filmes, a qual resulta das longas cadeias carbonadas dos ácidos gordos que a constituem. Este resultado mostra-se bastante promissor no cumprimento do principal objetivo deste trabalho de investigação.

Outro aspeto a apontar é o facto de o glicerol, por norma, aumentar a hidrofiliidade dos filmes (Spoljaric et al., 2015), devido às características hidrofílicas do mesmo, algo que neste caso não parece ser notável.

A energia livre de superfície é uma medida fundamental que descreve a tendência de uma superfície em interagir com outros materiais. Representando a quantidade de energia necessária para criar uma unidade de área de superfície num material, a energia livre de superfície influencia propriedades cruciais, como molhabilidade, adesão e comportamento interfacial. Compreender e controlar essa característica é essencial em diversas aplicações industriais.

Os resultados obtidos para a energia total e componentes dispersiva e polar estão apresentados na Tabela 7. Destaca-se a diferença da energia de superfície total entre as duas faces dos filmes, apresentando-se mais elevada para a FI em todos os filmes.

Tabela 7-Energias livre de superfície

| Amostra | | Energia de superfície (mN/m) | | |
|------------|-----|------------------------------|------------|-------|
| | | Total | Dispersiva | Polar |
| NC1 | FI | 54,6 | 15,09 | 39,51 |
| | FS | 43,81 | 19,87 | 23,95 |
| NC2 | FI | 44,38 | 19,20 | 25,17 |
| | FS | 44,41 | 25,99 | 18,43 |
| NC3 | FI | 52,10 | 15,26 | 36,84 |
| | FS | 43,49 | 17,33 | 26,16 |
| NC2 + cera | --- | 28,76 | 28,75 | 0,01 |

Este resultado deve estar relacionado com a orientação preferencial dos constituintes do filme para o poliestireno das caixas de Petri, já que esta diferença é causada, particularmente pela componente polar. Já a FS dos filmes apresenta-se superior comparativamente à FI, Este resultado pode estar associado com a orientação preferencial da componente polar para a parte inferior deixando a componente dispersiva mais exposta à evaporação.

Os resultados sugerem uma proximidade, entre os filmes das NC1 e NC3, nas diferentes componentes de energia, apesar das pastas de base terem sido obtidas por processos químicos distintos, respetivamente sulfito e sulfato e adicionalmente terem sofrido um tratamento de oxidação TEMPO com um dos reagentes diferente, respetivamente brometo de sódio (NaBr) e clorito de sódio (NaClO₂).

Quanto ao filme da NC2 com cera, apenas foi analisada a face onde foi aplicada a cera. Salienta-se uma redução de 35% na energia total comparativamente ao filme de NC2 sem cera. Adicionalmente destaca-se a drástica diminuição da componente polar nestes filmes devido à natureza hidrofóbica da cera aplicada na superfície do filme da NC 2, esta redução de 100% da componente polar resultado carácter apolar das longas cadeias carbonadas dos esteres gordos que compõem as ceras. Estes valores estão em conformidade com os valores relatados por (Peng et al., 2013) e (Rojo et al., 2015).

4.4.6. Permeabilidade ao Vapor de Água

As propriedades de barreira são características cruciais em materiais que desempenham um papel fundamental na contenção e proteção de substâncias contra a entrada ou saída indesejada de elementos como gases, vapores ou líquidos. Essas propriedades são de extrema importância em vários setores, nomeadamente nas embalagens que preservam a frescura dos alimentos.

A Permeabilidade ao Vapor de Água é uma propriedade fundamental que mede a capacidade de um material permitir a passagem do vapor de água através da sua espessura. Essa métrica é especialmente relevante em aplicações onde a barreira contra a humidade é crucial, como embalagens para alimentos, produtos farmacêuticos ou materiais de construção.

Os resultados destas duas propriedades encontram-se reportados na Tabela 8. Relativamente à taxa de permeabilidade, WVTR, destaca-se o valor mais baixo para os filmes da NC1, este resultado contraria o que seria esperado, uma vez que estes filmes apresentam uma densidade inferior resultante da maior quantidade de ar incluso na matriz do filme, provavelmente, o ar incluso induziu uma porosidade interna sem conexão entre as duas faces do filme.

Opostamente, surgem os filmes da NC2 com a maior taxa de permeabilidade, mas menor WVP e curiosamente com a maior densidade, sugerindo que apesar de haver menor quantidade de ar na matriz do filme há maior possibilidade de conexão para as moléculas de água através da espessura do filme, no entanto deve notar-se que estes filmes

apresentam menor espessura e consequentemente menor permeabilidade ao vapor de água.

Tabela 8-Propriedades de barreira dos filmes das NC's e com revestimento de cera

| | NC1 | NC2 | NC3 |
|---------------------------------------|------------|------------|------------|
| WVTR (g/m².dia) | 264,0 | 314,3 | 219,2 |
| WVP (g/Pa.dia.m) | 7,03E-06 | 4,71E-06 | 6,03E-06 |

| | NC1+cera | NC2+cera | NC3+cera |
|---------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| WVTR (g/m².dia) | 49,2 | 110,4 | 77,8 |
| WVP (g/Pa.dia.m) | 1,39E-06 | 2,99E-06 | 3,0E-06 |

Em estudos previamente realizados ((Nair et al., 2014);(Ferrer et al., 2017);(Herrera et al., 2017)) valores de WVTR equiparam-se aos valores obtidos no filme NC1, sendo que alguns dos estudos relatam valores ainda mais reduzidos.

Algo que não seria de esperar é o facto dos filmes da NC3 apresentarem valores de permeabilidade WVP mais elevados uma vez que estes filmes possuem uma matriz mais densa, como foi dito anteriormente e tal como foi referido por ((Ferrer et al., 2017)) a compactação do filme afeta significativamente o WVTR, pois menos quantidade de vapor de água pode penetrar através do filme. Deve ainda ser destacado que os valores de WVTR são mais elevados para filmes de NC comparativamente a outros tipos de filmes como filmes de polietileno (Kurek et al., 2012) e cloreto de polivinil plastificado (PVC)(Youssef et al., 2022), o que sugere que ainda há trabalho a desenvolver nas propriedades de barreira de filmes de NC.

Capítulo 5

Conclusão

Este trabalho teve como principal objetivo a utilização de materiais biodegradáveis na produção de filmes hidrofóbicos para a embalagem alimentar. Usando como polímero de base a nanocelulose e recorrendo às vias física e química procedeu-se à sua modificação, por forma a obter um material com fraca afinidade pela água.

Para a concretização deste objetivo, inicialmente foram extraídas, da *Halimium viscosum*, as ceras e os respetivos ácidos gordos, tendo sido posteriormente caracterizadas e aplicadas nos filmes de NC com sucesso, uma vez que aumentaram acentuadamente o valor do ângulo de contacto em mais de 60°.

A caracterização das três NC's selecionadas na parte experimental deste trabalho de investigação revelou algumas diferenças entre elas, nomeadamente em termos reologia e estabilidade térmica. No entanto, a conclusão mais pertinente a retirar neste contexto prende-se com o facto de as NC1 e NC3, provenientes de pastas com tratamentos químicos diferentes, respetivamente sulfito e sulfato, se apresentarem semelhantes nesta avaliação. Estes resultados permitem assim concluir que os tratamentos, químico e físico, a que as pastas celulósicas são sujeitas para a produção das NC tem um impacto muito semelhante nos dois tipos de pasta referidos.

Ainda relativamente à caracterização reológica, destaca-se a baixa taxa de deformação da NC2 com valores inferiores a 250 s⁻¹ e mil vezes menores comparativamente às outras NC's. Há ainda a salientar o facto desta NC ter origem numa pasta química ao sulfato.

Os resultados dos reogramas sugerem ainda dois comportamentos reológicos para as três NC's. Um comportamento pseudoplástico para taxas de deformação menores e um Newtoniano para taxas mais elevadas.

A funcionalização química da NC3 com os anidridos dos ácidos gordos provenientes da extração realizada na primeira parte do trabalho não teve sucesso, no entanto a funcionalização da mesma NC com anidrido succínico foi realizada com sucesso conforme documentam os espetros de FTIR da NC3 F, com novas bandas comparativamente ao espetro da NC3.

A partir das três NC's foi possível produzir, através do método *solvente casting*, filmes com excelente aparência. Todos os filmes se revelaram muito transparentes e uniformes, destaca-se o valor de 94,1% para os filmes da NC3 como os mais transparentes.

Relativamente às propriedades mecânicas dos três tipos de filmes pode concluir-se que a NC1 apesar de originar filmes com maior resistência intrínseca, confirmada pelo valor mais elevado do MY e também maior resistência à tração, não é a que sofre menor alongamento. Adicionalmente, pode concluir-se que estes resultados contrariam o que seria esperado face à pasta química de origem.

A aplicação da cera fundida na superfície dos filmes e a respetiva mimetização, obtida por contacto com as réplicas seguida de secagem, revelou-se um processo fundamental para alcançar o objetivo principal deste trabalho, isto é, melhorar a hidrofobicidade dos filmes de NC.

A mimetização da superfície dos filmes foi confirmada por SEM, as imagens obtidas revelaram uniformidade e reprodução dos padrões de relevo mostrando sucesso na reprodução de microrugosidades das réplicas nos filmes de NC.

O sucesso de tratamento dos filmes com cera foi confirmado através do FTIR e da avaliação do ângulo de contacto e permeabilidade ao vapor de água.

O AC dos filmes com cera aumentou de 30° (valor mais baixo) para 110° (valor mais alto). Os valores de AC permitiram aceder à energia de superfície, os quais revelaram uma acentuada diminuição na energia de superfície após aplicação de cera na superfície do filme. Destacam-se uma redução de 35% na energia total para os filmes de NC2 os quais alcançaram uma redução de 100% no carácter polar comparativamente ao filme de NC2 sem qualquer aditivo.

Os valores da taxa de permeabilidade e a da permeabilidade ao vapor de água confirmaram, igualmente, o sucesso da aplicação da cera na superfície dos filmes. A consequente redução dos valores obtidos nesta propriedade barreira evidenciaram o efeito barreira na difusão das moléculas de vapor de água através da espessura do filme.

Ainda relativamente a esta avaliação salienta-se a menor taxa de permeabilidade e também a menor permeabilidade para os filmes de NC1 e o valor mais elevado para os filmes da NC2. Este resultado evidenciando maior sucesso do tratamento com cera nos filmes de NC proveniente de pasta ao sulfito.

Como conclusão global pode salientar-se que foi possível melhorar a hidrofobia dos filmes de NC e consequentemente pode dizer-se que este trabalho contribuiu para desenvolvimento científico numa das maiores barreiras à produção de filmes, que é a hidrofília do biopolímero de celulose.

Em aplicações futuras seria interessante dar continuidade ao presente trabalho através da investigação adequada da relação do tipo de pasta celulósica com a produção de nanocelulose e consequentemente com o fabrico de filmes.

Adicionalmente seria interessante investigar o uso de outros tipos de cera e também outras formas de incorporação nos filmes, conjugadas com a técnica de mimetização de nano rugosidades nos filmes de biopolímeros.

Capítulo 6

Referências

- Akoh, C. C. (2017). *Food lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology*. CRC press.
- Amara, C., El Mahdi, A., Medimagh, R., & Khwaldia, K. (2021). Nanocellulose-based composites for packaging applications. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 31, 100512.
- Att, W., Hori, N., Iwasa, F., Yamada, M., Ueno, T., & Ogawa, T. (2009). The effect of UV-photofunctionalization on the time-related bioactivity of titanium and chromium–cobalt alloys. *Biomaterials*, 30(26), 4268-4276.
- Baldwin, E. A. (1994). Edible coatings for fresh fruits and vegetables: past, present, and future. *Edible coatings and films to improve food quality*, 1, 25.
- Bideau, B., Bras, J., Adoui, N., Loranger, E., & Daneault, C. (2017). Polypyrrole/nanocellulose composite for food preservation: barrier and antioxidant characterization. *Food packaging and shelf life*, 12, 1-8.
- Bilohan, M. (2021). *Desenvolvimento de trilaminados de pululana/celulose/zeína para embalagem alimentar* Universidade da Beira Interior (Portugal)].
- Boufi, S., Kaddami, H., & Dufresne, A. (2014). Mechanical performance and transparency of nanocellulose reinforced polymer nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299(5), 560-568.
- Burton, Z., & Bhushan, B. (2006). Surface characterization and adhesion and friction properties of hydrophobic leaf surfaces. *Ultramicroscopy*, 106(8-9), 709-719.
- Callegarin, F., Quezada Gallo, J.-A., Debeaufort, F., & Voilley, A. (1997). Lipids and biopackaging. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74, 1183-1192.
- Campanale, C., Dierkes, G., Massarelli, C., Bagnuolo, G., & Uricchio, V. F. (2020). A relevant screening of organic contaminants present on freshwater and pre-production microplastics. *Toxics*, 8(4), 100.
- Chakrabarty, A., & Teramoto, Y. (2018). Recent advances in nanocellulose composites with polymers: a guide for choosing partners and how to incorporate them. *Polymers*, 10(5), 517.
- Chaudhary, B. U., Lingayat, S., Banerjee, A. N., & Kale, R. D. (2021). Development of multifunctional food packaging films based on waste Garlic peel extract and Chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 192, 479-490.
- Cherpinski, A., Torres-Giner, S., Vartiainen, J., Peresin, M. S., Lahtinen, P., & Lagaron, J. M. (2018). Improving the water resistance of nanocellulose-based films with polyhydroxyalkanoates processed by the electrospinning coating technique. *Cellulose*, 25, 1291-1307.
- Chiumarelli, M., & Hubinger, M. D. (2014). Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid. *Food hydrocolloids*, 38, 20-27.
- Choi, Y., Brugarolas, T., Kang, S.-M., Park, B. J., Kim, B.-S., Lee, C.-S., & Lee, D. (2014). Beauty of lotus is more than skin deep: Highly buoyant superhydrophobic films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(10), 7009-7013.

- Costa, S. M., Ferreira, D. P., Teixeira, P., Ballesteros, L. F., Teixeira, J. A., & Fangueiro, R. (2021). Active natural-based films for food packaging applications: The combined effect of chitosan and nanocellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, *177*, 241-251.
- Crick, C. R., & Parkin, I. P. (2010). Preparation and characterisation of super-hydrophobic surfaces. *Chemistry—A European Journal*, *16*(12), 3568-3588.
- Decker, E., & Garoff, S. (1997). Contact line structure and dynamics on surfaces with contact angle hysteresis. *Langmuir*, *13*(23), 6321-6332.
- Díaz-Montes, E., & Castro-Muñoz, R. (2021a). Edible films and coatings as food-quality preservers: An overview. *Foods*, *10*(2), 249.
- Díaz-Montes, E., & Castro-Muñoz, R. (2021b). Trends in chitosan as a primary biopolymer for functional films and coatings manufacture for food and natural products. *Polymers*, *13*(5), 767.
- Du, H., Liu, W., Zhang, M., Si, C., Zhang, X., & Li, B. (2019). Cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils based hydrogels for biomedical applications. *Carbohydrate polymers*, *209*, 130-144.
- Eyley, S., & Thielemans, W. (2014). Surface modification of cellulose nanocrystals. *Nanoscale*, *6*(14), 7764-7779.
- Fernandes, F. G. (2013). Estudo do melhor método de extrapolação de regressão múltipla para construção do modelo geometalúrgico de uma mina de fosfato brasileira.
- Ferrer, A., Pal, L., & Hubbe, M. (2017). Nanocellulose in packaging: Advances in barrier layer technologies. *Industrial Crops and Products*, *95*, 574-582.
- Foster, E. J., Moon, R. J., Agarwal, U. P., Bortner, M. J., Bras, J., Camarero-Espinosa, S., Chan, K. J., Clift, M. J., Cranston, E. D., & Eichhorn, S. J. (2018). Current characterization methods for cellulose nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, *47*(8), 2609-2679.
- Gallo, F., Fossi, C., Weber, R., Santillo, D., Sousa, J., Ingram, I., Nadal, A., & Romano, D. (2020). Marine litter plastics and microplastics and their toxic chemicals components: the need for urgent preventive measures. In *Analysis of Nanoplastics and Microplastics in Food* (pp. 159-179). CRC Press.
- Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science advances*, *3*(7), e1700782.
- Gontard, N., Duchez, C., CUQ, J. L., & Guilbert, S. (1994). Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *International journal of food science & technology*, *29*(1), 39-50.
- González del Campo, M. M., Darder, M., Aranda, P., Akkari, M., Huttel, Y., Mayoral, A., Bettini, J., & Ruiz-Hitzky, E. (2018). Functional hybrid nanopaper by assembling nanofibers of cellulose and sepiolite. *Advanced Functional Materials*, *28*(27), 1703048.
- Gray, D. G. (2020). Isolation and utilization of cellulosic elements from the plant cell wall. *Botany*, *98*(1), 77-80.
- Groh, K. J., Backhaus, T., Carney-Almroth, B., Geueke, B., Inostroza, P. A., Lennquist, A., Leslie, H. A., Maffini, M., Slunge, D., & Trasande, L. (2019). Overview of known plastic packaging-associated chemicals and their hazards. *Science of the total environment*, *651*, 3253-3268.

- Groh, K. J., Backhaus, T., Carney-Almroth, B., Geueke, B., Inostroza, P. A., Lennquist, A., Leslie, H. A., Maffini, M., Slunge, D., Trasande, L., Warhurst, A. M., & Muncke, J. (2019). Overview of known plastic packaging-associated chemicals and their hazards. *Sci Total Environ*, 651(Pt 2), 3253-3268.
- Grzebieniarsz, W., Biswas, D., Roy, S., & Jamróz, E. (2023). Advances in biopolymer-based multi-layer film preparations and food packaging applications. *Food packaging and shelf life*, 35, 101033.
- Habibi, Y. (2014). Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chemical Society Reviews*, 43(5), 1519-1542.
- Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J. (2010). Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical reviews*, 110(6), 3479-3500.
- Halib, N., Perrone, F., Cemazar, M., Dapas, B., Farra, R., Abrami, M., Chiarappa, G., Forte, G., Zanconati, F., & Pozzato, G. (2017). Potential applications of nanocellulose-containing materials in the biomedical field. *Materials*, 10(8), 977.
- Herrera, M. A., Mathew, A. P., & Oksman, K. (2017). Barrier and mechanical properties of plasticized and cross-linked nanocellulose coatings for paper packaging applications. *Cellulose*, 24, 3969-3980.
- Honorato, C., Kumar, V., Liu, J., Koivula, H., Xu, C., & Toivakka, M. (2015). Transparent nanocellulose-pigment composite films. *Journal of materials science*, 50, 7343-7352.
- Igoe, R. S. (2011). *Dictionary of food ingredients*. Springer Science & Business Media.
- Jayan, H., Moses, J., & Anandharamakrishnan, C. (2018). Testing methods for packaging materials. *Bio-based Materials for Food Packaging: Green and Sustainable Advanced Packaging Materials*, 57-79.
- Jiang, L., Zhao, Y., & Zhai, J. (2004). A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: a porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics. *Angewandte Chemie-International Edition*, 43(33), 4338-4341.
- John, M. J., & Thomas, S. (2008). Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate polymers*, 71(3), 343-364.
- Khalil, H. A., 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.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P., & Bohn, A. (2005). Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte chemie international edition*, 44(22), 3358-3393.
- Krochta, M. (1997). Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technol.*, 51, 61-74.
- Kurek, M., Ščetar, M., Voilley, A., & Debeaufort, F. (2012). Barrier properties of chitosan coated polyethylene. *Journal of Membrane Science*, 403, 162-168.
- Lavrič, G., Oberlintner, A., Filipova, I., Novak, U., Likozar, B., & Vrabič-Brodnjak, U. (2021). Functional nanocellulose, alginate and chitosan nanocomposites designed as active film packaging materials. *Polymers*, 13(15), 2523.
- Lebreton, L., & Andrady, A. (2019). Future scenarios of global plastic waste generation and disposal. *Palgrave Communications*, 5(1), 1-11.

- Li, J., Cha, R., Mou, K., Zhao, X., Long, K., Luo, H., Zhou, F., & Jiang, X. (2018). Nanocellulose-based antibacterial materials. *Advanced healthcare materials*, 7(20), 1800334.
- Luís, Â., Domingues, F., & Ramos, A. (2019). Production of hydrophobic zein-based films bioinspired by the lotus leaf surface: characterization and bioactive properties. *Microorganisms*, 7(8), 267.
- Mao, C., Liang, C., Luo, W., Bao, J., Shen, J., Hou, X., & Zhao, W. (2009). Preparation of lotus-leaf-like polystyrene micro- and nanostructure films and its blood compatibility. *Journal of Materials Chemistry*, 19(47), 9025-9029.
- McHale, G., Shirtcliffe, N., & Newton, M. (2004). Contact-angle hysteresis on superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 20(23), 10146-10149.
- Meng, W., Sun, H., & Su, G. (2023). Plastic packaging-associated chemicals and their hazards—An overview of reviews. *Chemosphere*, 138795.
- Meyer, E. E., Rosenberg, K. J., & Israelachvili, J. (2006). Recent progress in understanding hydrophobic interactions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(43), 15739-15746.
- Mohamed, S. A., El-Sakhawy, M., & El-Sakhawy, M. A.-M. (2020). Polysaccharides, protein and lipid-based natural edible films in food packaging: A review. *Carbohydrate polymers*, 238, 116178.
- Moon, R. J., Schueneman, G. T., & Simonsen, J. (2016). Overview of cellulose nanomaterials, their capabilities and applications. *Jom*, 68, 2383-2394.
- Nair, S. S., Zhu, J., Deng, Y., & Ragauskas, A. J. (2014). High performance green barriers based on nanocellulose. *Sustainable Chemical Processes*, 2, 1-7.
- Nechyporchuk, O., Belgacem, M. N., & Bras, J. (2016). Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products*, 93, 2-25.
- Niskanen, I., Zhang, K., Karzarjeddi, M., Liimatainen, H., Shibata, S., Hagen, N., Heikkilä, R., Yoda, H., & Otani, Y. (2022). Optical Properties of Cellulose Nanofibre Films at High Temperatures. *Journal of Polymer Research*, 29(5), 187.
- North, E. J., & Halden, R. U. (2013). Plastics and environmental health: the road ahead. *Reviews on environmental health*, 28(1), 1-8.
- Özkaya, N., Leger, D., Goldsheyder, D., & Nordin, M. (2016). *Fundamentals of biomechanics: equilibrium, motion, and deformation*. Springer.
- Pego, M. F. F., Bianchi, M. L., & Yasumura, P. K. (2020). Nanocellulose reinforcement in paper produced from fiber blending. *Wood Science and Technology*, 54, 1587-1603.
- Peng, Y., Gardner, D. J., Han, Y., Cai, Z., & Tshabalala, M. A. (2013). Influence of drying method on the surface energy of cellulose nanofibrils determined by inverse gas chromatography. *Journal of colloid and interface science*, 405, 85-95.
- Pennells, J., Godwin, I. D., Amiralian, N., & Martin, D. J. (2020). Trends in the production of cellulose nanofibers from non-wood sources. *Cellulose*, 27(2), 575-593.
- Phanthong, P., Reubroycharoen, P., Hao, X., Xu, G., Abudula, A., & Guan, G. (2018). Nanocellulose: Extraction and application. *Carbon Resources Conversion*, 1(1), 32-43.

- Pinto, M. Â. L. (2020). *Desenvolvimento de laminados de celulose/zeína para embalagem alimentar* Universidade da Beira Interior (Portugal)].
- Poulose, A., Parameswaranpillai, J., George, J. J., Gopi, J. A., Krishnasamy, S., Dominic CD, M., Hameed, N., Salim, N. V., Radoor, S., & Sienkiewicz, N. (2022). Nanocellulose: A Fundamental Material for Science and Technology Applications. *Molecules*, *27*(22), 8032.
- Queirós, L. C. C., Sousa, S. C. L., Duarte, A. F. S., Domingues, F. C., & Ramos, A. M. M. (2017). Development of carboxymethyl xylan films with functional properties. *Journal of Food Science and Technology*, *54*(1), 9-17.
- Ray, S. S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, *28*(11), 1539-1641.
- Rhim, J.-W., & Ng, P. K. (2007). Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical reviews in food science and nutrition*, *47*(4), 411-433.
- Rico, V., Romero, P., Hueso, J., Espinós, J., & González-Elipe, A. (2009). Wetting angles and photocatalytic activities of illuminated TiO₂ thin films. *Catalysis Today*, *143*(3-4), 347-354.
- Rodrigues, D. C., Cunha, A. P., Brito, E. S., Azeredo, H. M., & Gallao, M. I. (2016). Mesquite seed gum and palm fruit oil emulsion edible films: Influence of oil content and sonication. *Food hydrocolloids*, *56*, 227-235.
- Rojo, E., Peresin, M. S., Sampson, W. W., Hoeger, I. C., Vartiainen, J., Laine, J., & Rojas, O. J. (2015). Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films. *Green Chemistry*, *17*(3), 1853-1866.
- SAUCEDO-POMPA, S., JASSO-CANTU, D., VENTURA-SOBREVILLA, J., SÁENZ-GALINDO, A., RODRÍGUEZ-HERRERA, R., & Aguilar, C. N. (2007). Effect of candelilla wax with natural antioxidants on the shelf life quality of fresh-cut fruits. *Journal of Food Quality*, *30*(5), 823-836.
- Shanmugam, K., Doosthosseini, H., Varanasi, S., Garnier, G., & Batchelor, W. (2018). Flexible spray coating process for smooth nanocellulose film production. *Cellulose*, *25*, 1725-1741.
- Shanmugam, K., Varanasi, S., Garnier, G., & Batchelor, W. (2017). Rapid preparation of smooth nanocellulose films using spray coating. *Cellulose*, *24*, 2669-2676.
- Sherazi, S., Talpur, M. Y., Mahesar, S., Kandhro, A. A., & Arain, S. (2009). Main fatty acid classes in vegetable oils by SB-ATR-Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Talanta*, *80*(2), 600-606.
- Spoljaric, S., Salminen, A., Luong, N. D., & Seppälä, J. (2015). Ductile nanocellulose-based films with high stretchability and tear resistance. *European Polymer Journal*, *69*, 328-340.
- Spotti, M. L., Cecchini, J. P., Spotti, M. J., & Carrara, C. R. (2016). Brea Gum (from *Cercidium praecox*) as a structural support for emulsion-based edible films. *LWT-Food Science and Technology*, *68*, 127-134.
- Surya, I., Hazwan, C., Abdul Khalil, H., Yahya, E. B., Suriani, A., Danish, M., & Mohamed, A. (2022). Hydrophobicity and biodegradability of silane-treated nanocellulose in biopolymer for high-grade packaging applications. *Polymers*, *14*(19), 4147.

- Trache, D., Tarchoun, A. F., Derradji, M., Hamidon, T. S., Masruchin, N., Brosse, N., & Hussin, M. H. (2020). Nanocellulose: from fundamentals to advanced applications. *Frontiers in Chemistry*, *8*, 392.
- Tsuchiya, T., Inoue, A., & Sakata, J. (2000). Tensile testing of insulating thin films; humidity effect on tensile strength of SiO₂ films. *Sensors and Actuators A: Physical*, *82*(1-3), 286-290.
- Vargas, M., Albors, A., & Chiralt, A. (2011). Application of chitosan-sunflower oil edible films to pork meat hamburgers. *Procedia Food Science*, *1*, 39-43.
- Vartiainen, J., Kaljunen, T., Kunnari, V., Lahtinen, P., Salminen, A., Seppälä, J., & Tammelin, T. (2013). Nanocellulose films: Towards large scale and continuous production. 26th IAPRI symposium on packaging,
- Walker, T. R., & Fequet, L. (2023). Current trends of unsustainable plastic production and micro (nano) plastic pollution. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 116984.
- Wang, Y., Wang, X., Xie, Y., & Zhang, K. (2018a). Functional nanomaterials through esterification of cellulose: a review of chemistry and application. *Cellulose*, *25*, 3703-3731.
- Wang, Y., Wang, X., Xie, Y., & Zhang, K. (2018b). Functional nanomaterials through esterification of cellulose: a review of chemistry and application. *Cellulose*, *25*(7), 3703-3731.
- Weber Macena, M., Carvalho, R., Cruz-Lopes, L. P., & Guiné, R. P. (2021). Plastic food packaging: Perceptions and attitudes of portuguese consumers about environmental impact and recycling. *Sustainability*, *13*(17), 9953.
- Williamson, R. E., Burn, J. E., & Hocart, C. H. (2002). Towards the mechanism of cellulose synthesis. *Trends in Plant Science*, *7*(10), 461-467.
- Yagyu, H., Saito, T., Isogai, A., Koga, H., & Nogi, M. (2015). Chemical modification of cellulose nanofibers for the production of highly thermal resistant and optically transparent nanopaper for paper devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *7*(39), 22012-22017.
- Youssef, A. M., Abd El-Aziz, M. E., & Abouzeid, R. E. (2022). A morphological and mechanical analysis of composites from modified bagasse fibers and recycled polyvinyl chloride. *Polymer Composites*, *43*(5), 2878-2887.
- Yuan, X., & Cheng, G. (2015). From cellulose fibrils to single chains: understanding cellulose dissolution in ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *17*(47), 31592-31607.
- Zeng, J., Zeng, Z., Cheng, Z., Wang, Y., Wang, X., Wang, B., & Gao, W. (2021). Cellulose nanofibrils manufactured by various methods with application as paper strength additives. *Scientific Reports*, *11*(1), 11918.
- Zhang, L., Ruan, D., & Gao, S. (2002). Dissolution and regeneration of cellulose in NaOH/thiourea aqueous solution. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, *40*(14), 1521-1529.
- Zhang, W., Roy, S., Ezati, P., Yang, D.-P., & Rhim, J.-W. (2023). Tannic acid: A green crosslinker for biopolymer-based food packaging films. *Trends in Food Science & Technology*.
- Zhu, Y., Zhang, J., Zheng, Y., Huang, Z., Feng, L., & Jiang, L. (2006). Stable, superhydrophobic, and conductive polyaniline/polystyrene films for corrosive environments. *Advanced Functional Materials*, *16*(4), 568-574.

