

Diana Anacleto Godinho

# Produção de Nanocelulose para Aplicação em Papel de Impressão e Escrita

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química orientada pelo Professor Doutor Paulo Jorge Tavares Ferreira e pelo Engenheiro António Paulo Mendes de Sousa, e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra.

Setembro de 2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

**Montagem de Capa:** da esquerda para a direita e de cima para baixo: a) resultado da reação de Oxidação mediada por TEMPO, b) e c) nanoceluloses com diferentes teores de material nanofibrilar, d) folha de papel laboratorial com pasta *kraft* refinada, carbonato de cálcio precipitado como *filler*, amido e Anidrido Alquenil Succínico como agentes de colagem e nanocelulose como material de reforço e retenção.



Diana Anacleto Godinho

# Produção de Nanocelulose para Aplicação em Papel de Impressão e Escrita

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao Departamento de Engenharia  
Química da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra

Supervisores

Professor Doutor Paulo Jorge Tavares  
Ferreira

Engenheiro António Paulo Mendes de Sousa

Instituições

Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra  
RAIZ – Instituto de Investigação da Floresta e Papel

Coimbra, Setembro de 2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



“It is not the strongest  
Of the species that survive,  
Nor the most intelligent,  
But the ones most  
Responsive to change. “

Charles Darwin



# Agradecimentos

Atingido o fim de mais uma etapa, pretendo agradecer a todos pelo apoio, porque sem esse contributo não teria conseguido atingir os objetivos.

Ao meu orientador, Professor Doutor Paulo Ferreira por me ter permitido desenvolver o presente trabalho na minha área de eleição, e por ter aceite a minha sugestão no início desta etapa, proporcionando-me desta forma uma melhor aprendizagem. Agradeço a paciência e disponibilidade prestada ao longo da realização desta tese.

Ao Engenheiro António Paulo Mendes de Sousa, coorientador do presente trabalho, pelo bom ambiente proporcionado no RAIZ - Instituto de Investigação da Floresta e Papel.

Um agradecimento especial à Engenheira Ana Filipa Lourenço, por TUDO. Pelos conhecimentos partilhados ao longo desta etapa sobre o tema, pelo acompanhamento no laboratório, bem como nas idas ao RAIZ, e pelas preciosas dicas relativas à escrita/organização da tese. Obrigada pela influência positiva que me incutiste, que de certa forma me obrigou a crescer, ser rigorosa e ter atenção aos pormenores. Acredito vivamente que me vão ajudar na próxima etapa. Cabe-me agora desejar-te as maiores felicidades nesta nova fase da tua vida e claro, muita sorte para o resto da tua “caminhada”, que tem tudo para correr bem.

Agradecer ao RAIZ - Instituto de Investigação da Floresta e Papel pela disponibilidade dos equipamentos. Desta forma, agradeço aos analistas pelo bom ambiente criado, e com um agradecimento especial ao José Carlos por toda a ajuda, disponibilidade e conhecimentos transmitidos. Ao Engenheiro Jorge Pedrosa, à Cátia Almeida e à Catarina Rebelo por toda ajuda e pelos bons momentos passados.

À minha companheira de curso e amiga, Sabrina Mendes, um grande obrigado pelos conselhos, sermões, maratonas de estudo e bons momentos passados durante estes anos. Levo-te comigo para a vida.

À Engenheira Diana Travassos, a melhor afilhada do mundo e amiga, que nunca me deixou desmotivar e que, de alguma forma, me ajudou na realização da presente tese, dando sempre a sua sincera opinião nos momentos da escrita e na organização da mesma.

Aos companheiros da hora de almoço, Engenheiro Tiago Ferreira e Andreia Romeiro, obrigado por ouvirem os meus desabafos e por me proporcionarem bons momentos. À Joana Matos, pela companhia no laboratório e nas idas ao RAIZ na reta final do trabalho. À Sandra Silva, que ao



longo destes anos sempre mostrou interesse e me ajudou de alguma forma a tomar as melhores decisões. E à Jéssica Abreu por ouvir os meus desabafos durante esta etapa.

Aos meus amigos: Isa Gomes, João Cunha, Mónica Lopes, David Fernandes, Pedro Sacramento e Bárbara Teófilo, pela verdadeira amizade. Certamente das melhores coisas que ganhei na minha vida académica.

À minha ‘equipa’, Bruno Gama, Marília Videira, Cátia Domingues, Cláudia Sousa, Hélder Paixão e Tomé Gomes, vocês sabem, estamos juntos.

Um agradecimento do fundo do coração ao Tiago Rodrigues. Obrigado pela motivação e por nunca me teres deixado desmotivar e por teres entendido os meus desabafos nos momentos de maior pressão.

Por último, mas os mais importantes, agradeço aos meus pais à minha irmã e cunhado pela paciência, apoio e carinho dado ao longo destes anos. Obrigado por terem acreditado em mim e espero que a concretização desta etapa seja um motivo de orgulho.

A todos, um grande Obrigado.

Diana Godinho

## Resumo

A presente tese de mestrado tem como principal objetivo a produção de nanocelulose<sup>1</sup> a partir de pasta *kraft* branqueada de eucalipto, para aplicação na matriz fibrosa do papel de impressão e escrita e posterior estudo da sua influência nas propriedades papelarias. A “Indústria Papelaria” ao longo dos últimos anos tem vindo a otimizar o processo de produção de papel face ao aumento da competitividade, abrindo assim portas à investigação de novos materiais, com o objetivo de melhorar as propriedades finais do papel. Neste contexto, sabe-se que o carbonato de cálcio precipitado é um aditivo de extrema importância na sua produção, que para além de ser mais económico do que as fibras de celulose, a sua aplicação melhora substancialmente as propriedades óticas. Desta forma, seria importante aumentar a quantidade percentual deste aditivo na estrutura do papel sem comprometer as propriedades mecânicas. Nesta perspetiva, a área de Nanotecnologia surge como uma via promissora, através da incorporação de nanocelulose na matriz fibrosa do papel, que de certa forma poderá influenciar positivamente os custos de produção.

A nanocelulose tem despertado interesse devido às suas propriedades promissoras como, biodisponibilidade da matéria-prima, biodegradabilidade, biocompatibilidade, resistência mecânica, fibrilas com razão comprimento/largura elevada e boas propriedades barreira, promovendo desta forma a sua aplicação como material de reforço em várias áreas, como por exemplo, as áreas têxtil, eletrónica ou alimentar, sendo que na área da produção de papel ainda se encontra numa fase muito preliminar.

Neste trabalho produziram-se nanocelulose/microcelulose com características químicas e físicas distintas, mediante aplicação de diferentes pré-tratamentos, com posterior aplicação de tratamento mecânico num homogeneizador de alta pressão, sendo esta metodologia denominada método combinado. Diferentes intensidades foram aplicadas nos pré-tratamentos químicos (oxidação mediada por TEMPO e reação de carboximetilação), e no pré-tratamento enzimático (hidrólise enzimática), enquanto que o tratamento mecânico se manteve constante a energia aplicada.

Através da variação das quantidades de hipoclorito de sódio na oxidação mediada por TEMPO, hidróxido de sódio e ácido monocloroacético na reação de carboximetilação e de enzima na

---

<sup>1</sup> Entendida neste estudo como fibrilas que maioritariamente têm diâmetros até 10 nm, mas que podem apresentar diâmetros superiores, podendo neste caso ser designadas por celulose microfibrilada (CMF).

reação de hidrólise enzimática, foi possível produzir diferentes amostras, que foram posteriormente caracterizadas para avaliação da influência dos diferentes pré-tratamentos.

A caracterização das CNF/CMF obtidas foi fundamental para avaliar a eficiência dos pré-tratamentos, e a influência destes no tratamento mecânico, especialmente no rendimento global de operação.

As folhas laboratoriais foram produzidas com pasta *kraft* branqueada de eucalipto, amido e Anidrido Alquenil Succínico como agentes de colagem, PCC como *filler*, poliacrilamida catiónica (CPAM) como agente de retenção e as diferentes CNF/CMF produzidas. Avaliou-se por último a influência da incorporação das CNF/CMF na matriz fibrosa das folhas através da realização de testes físico-mecânicos.

Concluiu-se que as CNF produzidas por oxidação mediada por TEMPO e carboximetilação, podem ser usadas como material de reforço na matriz fibrosa do papel e como aditivo no processo de floculação do PCC, promovendo, no geral, melhores propriedades mecânicas e o aumento de cargas minerais no papel. Todavia, o pré-tratamento químico não pode ser demasiado intenso, visto que prejudica a floculação das cargas. Neste estudo, verificou-se ainda em alguns casos, que a poliacrilamida catiónica prejudica as ligações das CNF às fibras. Por esta razão, estudou-se o efeito da eliminação do agente de retenção do *furnish*, constatando-se que esta ação promove bons resultados nas folhas com CNF produzidas a partir da aplicação de pré-tratamentos químicos (oxidação mediada por TEMPO e carboximetilação), não acontecendo, porém, o mesmo nas folhas com as CMF obtidas através da aplicação do pré-tratamento enzimático.

**PALAVRAS-CHAVE:** Oxidação TEMPO, Carboximetilação, Hidrólise Enzimática, Homogeneização, Nanocelulose, Microcelulose, Produção de Papel

## *Abstract*

This dissertation presents a study of nanocellulose<sup>2</sup> production from bleached *kraft* pulp, obtained from the eucalyptus, and its influence in paper properties when applied on printing and writing.

During the past years, the competitiveness in papermaking industries has been increased. Consequently, to improve paper properties, papermaking processes used are being optimized creating new horizons to investigate new materials that will refine the paper grades.

Precipitated calcium carbonate is an extremely important additive in the papermaking. Its application in paper improves substantially the optical properties and it is cheaper than cellulose fibers. Thus, it is important to study how to increase the percentual amount of this additive on the paper matrix without compromise the mechanical properties. In this perspective, the nanotechnology field emerges as a promising area, since the incorporation of nanocellulose on the fibrous matrix can influence positively the production costs.

Nanocelluloses has gained much interest due to their promising properties, such as high raw material biodisponibility, biodegradability, biocompatibility, mechanical strength, aspect ratio and good barrier properties, mainly as a reinforcing material in many fields, for example, textile, electronics or medicine. However, the application of CNF in the papermaking industry is in a very preliminary stage.

In this work, nanocellulose/microcellulose was produced with different chemical and physical characteristics, by applying different pre-treatments with subsequent application of mechanical treatment in the high-pressure homogenizer (HPH), being this experimental methodology called, combined method. Different intensities are applied in the chemical pre-treatments (TEMPO-mediated oxidation and carboxymethylation reaction), and on enzymatic pre-treatment (enzymatic hydrolysis), while the energy applied on mechanical treatment remained constant.

Through the variation of the quantities of sodium hypochlorite (TEMPO-mediated oxidation), sodium hydroxide and monochloroacetic acid in the carboxymethylation reaction and also the

---

<sup>2</sup> In this study, the CNF are understood as fibrils that mostly have diameters up to 10 nm. However, these fibrils may present higher diameters, being in this case called microfibrillated cellulose (CMF).

variation of the enzyme amount in the enzymatic hydrolysis, it was possible to produce different samples that were posteriorly characterized to studied the influence of the pre-treatments.

The characterization of the CNF/CMF obtained was crucial to evaluate the efficiency of the pre-treatments, and the influence of these in the mechanical treatment, especially in the overall performance of the operation.

The laboratorial sheets were produced with bleached kraft pulp from eucalyptus, starch and alkenyl succinic anhydride as a binder aid, PCC (*filler*), cationic polyacrylamide (CPAM) as a retention aid, and the different CNF produced. Finally, the incorporation of the CNF/CMF into the fibrous matrix was studied through physical-mechanic tests.

It was concluded that the CNF produced by TEMPO-mediated oxidation and carboxymethylation, could be used in the paper fibrous matrix as a reinforcing material and as an additive in the flocculation process of the PCC, promoting the improvement of the mechanical properties and the increasing of the loading material in the sheets. However, the pre-treatment may not be done with too much intensity, since it affects the *fillers* flocculation. In this study, it was observed in some cases, that cationic polyacrylamide damages the fibres-CNF bonding. For this reason, it was also studied the effect of CPAM removal from the furnish and this action, promotes good results in the sheets produced with CNF made from chemical pre-treatments (TEMPO-mediated oxidation and carboxymethylation). Unfortunately, the same does not happened with the sheets that contains CMF produced from enzymatic pre-treatment.

**KEYWORDS:** TEMPO oxidation, Carboxymethylation, Enzymatic Hydrolysis, Homogeneization, Nanocellulose, Microcellulose, Papermaking.

# Índice

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>I</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>III</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>V</b>
<b>ÍNDICE</b> .....	<b>VII</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	<b>XI</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>XIII</b>
<b>ACRÓNIMOS</b> .....	<b>XVII</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.2. ESTRUTURA DA TESE .....	2
<b>CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>5</b>
2.1. PAPEL.....	5
2.1.1. Produção da Pasta.....	5
2.1.2. Produção de Papel .....	7
2.1.3. Estrutura da Folha de Papel .....	7
2.2. CELULOSE .....	9
2.3. “NANOCELULOSE” .....	9
2.4. PRODUÇÃO DE NANOCELULOSE .....	12
2.4.1. Métodos Mecânicos.....	13
2.4.2. Tratamento Enzimático.....	15
2.4.3. Tratamento Químico.....	16
2.5. PROPRIEDADES E CARACTERIZAÇÃO DA NANOCELULOSE/MICROCELULOSE .....	20
2.6. APLICAÇÃO DE NANOCELULOSE/MICROCELULOSE NA PRODUÇÃO DE PAPEL.....	24
2.6.1. Aplicação de CNF/CMF na Matriz Fibrosa do Papel .....	25
2.6.2. Aplicação de CNF/CMF na Superfície do Papel .....	26
<b>CAPÍTULO 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>29</b>
3.1. PRODUÇÃO DE CNF/CMF.....	30

3.1.1.	Oxidação mediada por TEMPO.....	31
3.1.2.	Carboximetilação.....	31
3.1.3.	Hidrólise Enzimática.....	32
3.1.4.	Homogeneizador de Alta Pressão (HPH).....	33
3.2.	CARACTERIZAÇÃO DAS CNF/CMF.....	33
3.2.1.	Concentração de Grupos Carboxílicos.....	33
3.2.2.	Rendimento de Produção.....	34
3.2.3.	Potencial Zeta e Dimensão das Partículas.....	35
3.2.4.	Grau de Polimerização (DP).....	35
3.3.	PRODUÇÃO DE FOLHAS.....	35
3.4.	CARACTERIZAÇÃO DAS FOLHAS LABORATORIAIS.....	37
3.4.1.	Propriedades Estruturais, Mecânicas e Óticas.....	37
3.4.2.	Retenção de Fillers.....	38
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>		<b>41</b>
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRILAS APÓS O PRÉ-TRATAMENTO.....	41
4.1.1.	Concentração de Grupos Carboxílicos.....	41
4.1.2.	Rendimento de Produção.....	43
4.1.3.	Potencial Zeta.....	45
4.1.4.	Distribuição do Tamanho de Partícula.....	46
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DAS CNF/CMF APÓS O TRATAMENTO MECÂNICO.....	48
4.2.1.	Concentração de Grupos Carboxílicos.....	49
4.2.2.	Rendimento de Produção.....	52
4.2.3.	Potencial Zeta.....	54
4.2.4.	Distribuição do Tamanho de Partícula.....	55
4.2.5.	Grau de Polimerização das CNF/CMF (DP).....	58
4.3.	RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DAS FOLHAS LABORATORIAIS.....	59
4.3.1.	Folhas Laboratoriais com CPAM.....	60
4.3.2.	Folhas Laboratoriais sem CPAM.....	66
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO.....</b>		<b>77</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>		<b>81</b>

<b>ANEXOS .....</b>	<b>91</b>
ANEXO I - PREPARAÇÃO DA FIBRA .....	93
ANEXO II - REAÇÃO DE OXIDAÇÃO MEDIADA POR TEMPO - METODOLOGIA .....	97
ANEXO III - REAÇÃO DE CARBOXIMETILAÇÃO - METODOLOGIA .....	103
ANEXO IV - HIDRÓLISE ENZIMÁTICA – METODOLOGIA .....	111
ANEXO V - CARACTERIZAÇÃO DAS CNF/CMF .....	117
ANEXO VI - PRODUÇÃO DE FOLHAS .....	123
ANEXO VII - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS AO LONGO DO TRABALHO.....	131





# Índice de Tabelas

<b>Tabela 2.1</b> Dimensões dos diferentes tipos de nanocelulose. (Adaptado de Osong et al., 2016, Ankerfors, 2015). .....	12
<b>Tabela 3.1</b> Descrição e apresentação das amostras obtidas por oxidação mediado por TEMPO. ....	31
<b>Tabela 3.2</b> Apresentação das amostras produzidas e quantidades de reagentes aplicados na reação de carboximetilação. ....	32
<b>Tabela 3.3</b> Apresentação das amostras produzidas e condições reacionais aplicadas na hidrólise enzimática. ....	33
<b>Tabela 3.4</b> Denominação das amostras após a aplicação do tratamento mecânico. ....	33
<b>Tabela 3.5</b> Quantidades usadas na produção de folhas com CNF/CMF. ....	36
<b>Tabela 3.6</b> Resumo das réplicas realizadas para o estudo do potencial papelheiro. ....	37
<b>Tabela 3.7</b> Propriedades determinadas através dos ensaios físicos realizados às folhas produzidas, unidades, a respetiva norma e equipamento. ....	38
<b>Tabela 4.1</b> Concentração média de grupos carboxílicos em cada amostra. ....	42
<b>Tabela 4.2</b> Rendimento de produção médio obtido para cada amostra. ....	44
<b>Tabela 4.3</b> Potencial zeta médio obtido para cada amostra. ....	45
<b>Tabela 4.4</b> Comparação da concentração de grupos carboxílicos obtidos no presente trabalho, com valores retirados da literatura. ....	50
<b>Tabela 4.5</b> Grau de polimerização das CNF/CMF. ....	59
<b>Tabela 4.6</b> Valores obtidos de retenção de <i>filler</i> , teor de carboxílicos e rendimento de produção das CNF carboximetiladas e da CNF T-2P3L. ....	61
<b>Tabela 4.7</b> Propriedades estruturais e o <i>filler</i> efetivo das folhas produzidas com as diferentes CNF/CMF e das folhas referência. ....	62
<b>Tabela 4.8</b> Propriedades óticas e o <i>filler</i> efetivo das folhas produzidas com as diferentes CNF/CMF e das folhas referência. ....	64
<b>Tabela 4.9</b> Propriedades mecânicas e o <i>filler</i> efetivo das folhas produzidas com as diferentes CNF/CMF e das folhas referência. ....	65

**Tabela 4.10** Teor de *filler* efetivo das diferentes gamas de folhas produzidas com e sem agente de retenção.....67

# Índice de Figuras

<b>Figura 2.1</b> Estrutura química da celobiose, unidade de repetição do polímero de celulose (Adaptado de Plat & Rebouillat, 2013). .....	9
<b>Figura 2.2</b> Representação esquemática da parede celular de uma fibra do lenho adulto, formada pela parede primária P e pela parede exterior, intermédia e interior da parede secundária, S1, S2 e S3 respetivamente (Adaptado de Agarwal, 2006). .....	15
<b>Figura 2.3</b> Representação da ação da enzima na estrutura da celulose (Adaptado de Nechyporchuk, Belgacem e Bras, 2016). .....	16
<b>Figura 2.4</b> Representação do esquema da oxidação mediada por TEMPO (Adaptado de Isogai, Saito e Fukuzumi, 2011). .....	17
<b>Figura 2.5</b> Representação do esquema da reação de carboximetilação onde R=OH ou R=CH <sub>2</sub> COONa (Adaptado de Hong, 2013). .....	19
<b>Figura 3.1</b> Equipamento utilizado no tratamento mecânico das CNF/CMF. ....	33
<b>Figura 3.2</b> Formador MARVI (model 255/SA. ....	36
<b>Figura 4.1</b> Influência da aplicação de diferentes graus de oxidação na distribuição de tamanho de partículas (oxidação mediada por TEMPO). ....	46
<b>Figura 4.2</b> Influência da aplicação de diferentes razões NaOH/MCA na distribuição de tamanho de partículas (reação de carboximetilação). ....	47
<b>Figura 4.3</b> Influência da aplicação de diferentes quantidades de enzima na distribuição de tamanho de partículas (hidrólise enzimática). ....	48
<b>Figura 4.4</b> Apresentação do gel de CNF/CMF após a aplicação do tratamento mecânico no HPH: (a) CNF T-2P3L, (b) CNF T-2P9L, (c) CNF 2C-2P9L, (d) CNF 3C-2P27L, (e) CMF E-2P400L e (f) CMF E-2P800L. ....	49
<b>Figura 4.5</b> Concentração de grupos carboxílicos (mmol/g) após a aplicação do pré-tratamento e pós-homogeneização das fibras no HPH. ....	50
<b>Figura 4.6</b> Espectros ATR-FTIR das amostras carboximetiladas. ....	51
<b>Figura 4.7</b> Espectros de ATR-FTIR das amostras T-0P3L e T-2P3L (TEMPO). ....	52

<b>Figura 4.8</b> Rendimento de produção após a aplicação do pré-tratamento e pós-homogeneização das fibras no HPH. ....	53
<b>Figura 4.9</b> Apresentação do rendimento de produção das CNF/CMF em função da concentração de grupos carboxílicos das amostras pré-tratadas.....	53
<b>Figura 4.10</b> Potencial zeta após a aplicação do pré-tratamento e pós-homogeneização das fibras no HPH.....	54
<b>Figura 4.11</b> Influência da aplicação do tratamento mecânico no HPH na distribuição de tamanho de partículas: (a) T-0P3L/T-2P3L e (b) T-0P9L/T-2P9L.....	56
<b>Figura 4.12</b> Influência da aplicação do tratamento mecânico no HPH na distribuição de tamanho de partículas: (a) 2C-0P9L/2C-2P9L e (b) 3C-0P27L/3C-2P27L. <b>Erro! Marcador não definido.</b>	
<b>Figura 4.13</b> Influência da aplicação do tratamento mecânico no HPH na distribuição de tamanho de partículas: (a) E-0P400L/E-2P400L e (b) E-0P800L/E-2P800L.....	58
<b>Figura 4.14</b> Retenção média de <i>filler</i> nas folhas produzidas com 30 % (w/w) de PCC e com diferentes CNF/CMF.....	61
<b>Figura 4.15</b> Valores de retenção de <i>filler</i> das folhas com e sem agente de retenção.....	66
<b>Figura 4.16</b> Gramagem das folhas produzidas em função do <i>filler</i> efetivo, com e sem agente de retenção. ....	68
<b>Figura 4.17</b> Índice de mão e resistência ao ar (Gurley) das folhas produzidas em função do teor de <i>filler</i> efetivo, com e sem agente de retenção. ....	69
<b>Figura 4.18</b> Rugosidade de Bendtsen das folhas produzidas em função do teor de <i>filler</i> efetivo, com e sem agente de retenção.....	70
<b>Figura 4.19</b> Brancura R457 das folhas produzidas em função do <i>filler</i> efetivo, com e sem agente de retenção. ....	71
<b>Figura 4.20</b> Opacidade e CEDL das folhas produzidas em função do teor de <i>filler</i> efetivo, com e sem agente de retenção.....	71
<b>Figura 4.21</b> Índice de tração e de rebentamento das folhas produzidas em função do teor de <i>filler</i> efetivo, com e sem agente de retenção. ....	73

<b>Figura 4.22</b> Índice de rasgamento das folhas produzidas em função do teor de <i>filler</i> efetivo, com e sem agente de retenção. ....	74
<b>Figura 4.23</b> Ligações internas ( <i>Scott</i> ) das folhas produzidas em função do teor de <i>filler</i> efetivo, com e sem agente de retenção. ....	75



## Acrónimos

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> (Microscopia de Força Atômica)
AGU	<i>Anhydroglucose Unit</i> (Unidade de Anidroglucose)
AKD	<i>Alkylketene Dimers</i> (Dímero de Alquil Ceteno)
AR	<i>Aspect Ratio</i> (Razão Comprimento/Largura)
ASA	<i>Alkenyl Succinic Anhydride</i> (Anidrido Alquenil Succínico)
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller Theory</i> (Adsorção de gás (N <sub>2</sub> ), usando o método Brunauer-Emmett-Teller)
BNC	<i>Bacterial Nanocellulose</i> (Nanocelulose Bacteriana)
CED	Cupri-Etilenodiamina
CMC	<i>Carboxymethyl cellulose</i> (Carboximetil de Celulose)
CMF	<i>Cellulose Microfibrils</i> (Microfibras de Celulose/microcelulose)
CNC	<i>Cellulose Nanocrystals</i> (Nanocristais de celulose)
CNF	<i>Cellulose Nanofibrils</i> (Nanofibras de Celulose /nanocelulose)
CNT	<i>Carbon Nanotubes</i> (Nanotubos de Carbono)
CPAM	<i>Cationic Polyacrylamide</i> (Poliacrilamida Catiônica)
C2	Carbono da posição 2 da unidade de celulose
C3	Carbono da posição 3 da unidade de celulose
C4	Carbono da posição 4 da unidade de celulose
DDA	<i>Dynamic Drainage Analyser</i>
DS	<i>Depolymerization Degree</i> (Grau de Polimerização)
FE-SEM	<i>Field Emission Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopia Eletrônica de Varrimento com Emissão de Campo)
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier)
GCC	<i>Ground Calcium Carbonate</i> (Carbonato de Cálcio Natural)
HPH	<i>High Pressure Homogenizer</i> (Homogeneizador de Alta Pressão)



MCA	<i>Monochloroacetic Acid</i> (Ácido monocloroacético)
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Técnica de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C)
PAE	<i>Polyamideamine Epichlorohydrin</i> (Poliamidoamina Epicloridrina)
PAM	<i>Polyacrylamide</i> (Poliacrilamida)
PFI	Designação do refinador usado nos ensaios laboratoriais
PCC	<i>Precipitated Calcium Carbonate</i> (Carbonato de Cálcio Precipitado)
RAIZ	Instituto de Investigação da Floresta e Papel do grupo The Navigator Company
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopia Eletrónica de Varrimento)
SSA	<i>Specific Surface Area</i> (Área de Superfície Específica)
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> (Microscopia Eletrónica de Transmissão)
TEMPO	<i>2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl</i> Radical
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> (Técnica de Difração de Raio-X)

# Capítulo 1. Introdução

## 1.1. Motivação e Objetivos

Nos últimos anos a “Indústria Papeleira” de produção de pasta para a produção de papel, seja de impressão e escrita, sejam outros tipos de papéis e cartões, tem procurado melhorar os seus produtos, satisfazendo as exigências crescentes do mercado.

O papel de impressão e escrita, quando comparado com outros tipos de papel, tem características mais exigentes a nível processual. A introdução de carbonato de cálcio precipitado na estrutura da folha tem sido uma das estratégias usadas para melhorar a qualidade final do papel e reduzir os custos de produção. No entanto, sendo o *filler* um material geralmente mais económico que a fibra de celulose, é necessário controlar a razão fibra/*filler*, pois a sua adição, em detrimento da fibra de celulose, prejudica as ligações de hidrogénio entre as fibras, afetando negativamente as propriedades de resistência mecânica da folha (He *et al.*, 2016).

Recentemente, tem sido equacionada a possibilidade de balancear a eficiência e os custos de produção, através da incorporação de nanocelulose na estrutura do papel. O súbito interesse neste tipo de material está relacionado com as suas inúmeras vantagens, tais como, elevada disponibilidade da matéria-prima, biodegradabilidade e biocompatibilidade, bem como elevada resistência mecânica, superfície específica e razão comprimento/largura, permitindo ainda a obtenção de filmes com boas propriedades barreira (Brodin *et al.*, 2014). Devido a estas propriedades, já existem inúmeros estudos que demonstram as vantagens da aplicação de nanocelulose como material de reforço em diferentes tipos de compósitos, sendo o papel um deles.

Na verdade, vários estudos mostram que a aplicação de nanocelulose como aditivo no processo de *papermaking* melhora a capacidade de estabelecer ligações por pontes de hidrogénio entre fibras de celulose, promovendo um aumento da resistência mecânica do papel bem como da densidade (Espinosa *et al.*, 2016). O processo mais simples de produção de nanocelulose, é o da aplicação de tratamento mecânico nas fibras de celulose, o qual tem, todavia, a desvantagem de requerer um elevado gasto energético e poder provocar problemas a nível dos equipamentos. Procurando ultrapassar estes inconvenientes, são aplicados pré-tratamentos químicos e/ou enzimáticos nas fibras de celulose antes do tratamento mecânico, surgindo assim processos combinados, que dependendo da sua natureza permitem obter nanocelulose com diferentes características.

Apesar dos muitos estudos relacionados com os métodos de produção de nanocelulose, aqueles que abordam os efeitos da sua aplicação no papel são na maioria baseados em nanoceluloses obtidas por um tipo específico de tratamento químico (oxidação mediada por TEMPO) ou tratamento enzimático, seguido de tratamento mecânico. Há, assim, lugar para estudos abrangendo outros tipos de nanocelulose, resultantes de outros processos e os seus efeitos como material de reforço, de resistência superficial e até como floculante. Neste contexto, desenvolveu-se o presente trabalho, tendo em conta as propriedades únicas e as potenciais aplicações das nanoceluloses, cujo principal objetivo é a produção de nanocelulose através de métodos combinados, para posterior aplicação no papel e estudo das suas propriedades. Para tal, estudaram-se os tratamentos químicos baseados na oxidação mediada por TEMPO e carboximetilação bem como a hidrólise enzimática, seguindo-lhes o tratamento mecânico no homogeneizador de alta pressão. De modo a perceber a influência dos pré-tratamentos e do tratamento mecânico nas CNF/CMF produzidas, procedeu-se à sua caracterização relativamente à dimensão de partícula, ao rendimento de produção e às propriedades químicas (carga superficial e concentração de grupos carboxílicos), após o pré-tratamento e o tratamento mecânico. O grau de polimerização também foi determinado, mas apenas após a aplicação do tratamento mecânico. Por último, incorporaram-se as CNF/CMF na matriz fibrosa da folha para posterior estudo da sua influência nas propriedades mecânicas, óticas e estruturais, bem como na retenção de *fillers*.

## **1.2. Estrutura da Tese**

A presente tese de mestrado está dividida em cinco capítulos.

No Capítulo 1 são apresentadas as motivações que levaram à realização desta tese, os objetivos e uma breve descrição da sua estrutura.

Considerando a natureza desta tese, no Capítulo 2 - revisão bibliográfica, será feito um enquadramento teórico desde a madeira até ao produto final, ou seja, serão mencionados alguns dos processos de produção de pasta, os estágios de produção de papel e a sua estrutura final (constituintes do papel). Tendo em conta que um dos objetivos deste trabalho é a produção de nanocelulose/microcelulose, será feita uma descrição dos diferentes tipos de matérias-primas utilizadas para a sua produção, indicando a terminologia usada quando se fala em nanoceluloses (CNF, CMF, CNC e BNC) e valores aproximados das suas dimensões finais. Também serão abordados os diferentes tipos de tratamentos mecânicos e pré-tratamentos que são usados para

a produção de nanoceluloses, bem como as propriedades e os métodos de caracterização desta. Relativamente aos pré-tratamentos irá ser dado mais ênfase à oxidação mediada por TEMPO, carboximetilação e hidrólise enzimática, visto que estes vão ser estudados no presente trabalho. Por último, visto que a nanocelulose será aplicada no papel, serão mencionadas as propriedades relevantes deste produto.

No Capítulo 3, materiais e métodos, são apresentados os reagentes usados, assim como todas as metodologias seguidas para a obtenção e caracterização das CNF/CMF e das folhas laboratoriais, nas quais foram incorporadas as CNF/CMF.

O Capítulo 4 será dedicado à apresentação de resultados de todos os procedimentos usados, bem com os resultados relativos à caracterização das CNF/CMF produzidas e da sua incorporação no papel.

Por último, o Capítulo 5 diz respeito às conclusões e trabalho futuro. Neste capítulo serão referidas as principais conclusões e possíveis estratégias a aplicar futuramente, com intuito de se obter melhores resultados e dar continuidade a este estudo.

No final da tese são apresentados os anexos, onde se mencionam todos os procedimentos e alguns resultados suplementares utilizados ao longo de trabalho.



## Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Papel

O papel é definido como um entrançado de fibras de celulose que são adequadamente preparadas de modo a estabelecer ligações estáveis entre si, maioritariamente por pontes de hidrogénio. As fibras de celulose, o constituinte maioritário de uma folha de papel, podem ser recicladas ou virgens. As fibras virgens, estas são oriundas principalmente das espécies madeireiras, sendo divididas em duas categorias: madeira de folhosas (*hardwood*), por exemplo o eucalipto, carvalho, bétula, choupo e madeiras de árvores resinosas (*softwood*) ou coníferas por exemplo o pinheiro, abeto, cipreste. Ainda dentro das fibras virgens, existem as de materiais não lenhosos, como as provenientes do algodão, do linho e do cânhamo, mas atualmente na fábrica de pasta e papel são utilizados apenas em produções de pequena escala (Chandra, 1998). As fibras obtidas de madeira *softwood* apresentam uma fibra longa e um comprimento entre 2 a 5 mm, enquanto que as fibras obtidas da madeira *hardwood* tem fibra curta, apresentando um comprimento entre 0.5 a 2 mm. A morfologia da madeira tem influência na qualidade e no desempenho papeleiro da pasta, tal como a sua utilização no fabrico de papel. A nível nacional o *Eucalyptus globulus*, é a matéria-prima mais utilizada, uma vez que apresenta boa aptidão papeleira e vantagens a nível processual, razão pela qual as plantações de eucalipto ocupam uma boa parte do território nacional (Carvalho, 1999).

#### 2.1.1. Produção da Pasta

O processo de *papermaking* inicia-se com o processo de produção de pasta. Dependendo do tratamento aplicado à madeira, podem obter-se vários tipos de pasta, nomeadamente, pasta mecânica, química e química-termo-mecânica entre outras. A pasta mecânica é obtida por ação mecânica, sendo as fibras separadas por fricção da madeira e obtendo-se um material fibroso heterógeno em termos de tamanho da fibra. Existe também a possibilidade de usar vapor (100 -130 °C) juntamente com o tratamento mecânico, favorecendo o amolecimento da madeira, formando-se uma pasta termo-mecânica. As pastas químicas são obtidas através do “cozimento” da madeira, em condições de temperatura e pressão específicas. As pastas químicas mais frequentes e importantes na indústria papeleira, são as pastas ao sulfito (processos ácidos) e as pastas ao sulfato (ou pastas *kraft*, processos alcalinos). No primeiro caso, a madeira é tratada quimicamente com a adição às aparas, de ácido sulfídrico ( $H_2SO_3$ ), o

ião bi-sulfito ( $\text{HSO}_3^-$ ), sendo este o agente ativo. As pastas *kraft* são obtidas através da adição do licor branco, constituído por hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), sendo o íão  $\text{OH}^-$  e o íão  $\text{SO}_2^-$  os agentes ativos (Biermann, 1996). Por último, as pastas químicas-termomecânicas são obtidas pela combinação de energia mecânica e química ( $\text{NaOH}$ ) e temperaturas que rondam os 100 -130 °C. Em Portugal, o processo mais utilizado para a produção de pastas é o processo *Kraft*, representando cerca de 79% da pasta produzida a nível nacional.

Num processo de produção de pasta química, a madeira é recebida na unidade fabril, para posterior lavagem, remoção da casca (caso seja necessário), destroçamento e crivagem, produzindo-se aparas com tamanho reduzido e homogéneo, facilitando assim o posterior processo de cozimento. Esta etapa ocorre num digestor e tem como principal objetivo a degradação da lenhina (deslenhificação) e a individualização das fibras de celulose por ação do licor branco. É de extrema importância a remoção da lenhina, pois para além de conferir o tom amarelado à pasta, quanto maior a percentagem de remoção, maior irá ser a aptidão papelreira da pasta. Realizada a etapa de cozimento, a pasta química crua obtida, que apresenta um tom acastanhado devido à presença de lenhina residual, passa pelas etapas de lavagem e crivagem para posterior branqueamento. Este processo permite o aumento de brancura através da remoção da lenhina residual com recurso a agentes oxidantes, melhorando as propriedades do produto final. É aplicado quando se pretende produzir papel com elevado grau de brancura, como os de impressão e escrita, onde a pasta final será constituída essencialmente por celulose, hemicelulose e quantidades mínimas de lenhina.

Para a produção de papel, após o processo de branqueamento, a pasta segue para a unidade de desintegração onde ocorre a separação de possíveis aglomerados formados no processo de produção de pasta. Ocorre também o ajuste da consistência da pasta, evitando quebras na máquina de papel, seguindo posteriormente para a zona de refinação. Este processo tem como principal objetivo a aplicação de tratamento mecânico das fibras em suspensão, de modo a facilitar o contato entre as fibras. O tratamento referido leva à fibrilação interna e externa da fibra, modificando a sua estrutura. Aumentando a capacidade de ligação entre as fibras, o papel final irá ter melhores propriedades mecânicas. Em contrapartida, a opacidade é afetada e também há formação de finos, que afetam negativamente o processo de drenagem (Gharehkhani *et al.*, 2015). Por último, segue-se a zona onde são adicionados aditivos químicos, onde se promove uma mistura homogénea destas substâncias com a suspensão de fibras, para posterior alimentação da máquina de papel.

### 2.1.2. Produção de Papel

Na máquina de papel, existem duas partes distintas: secção húmida e secaria. A primeira parte mencionada é formada pela zona de chegada de pasta, secção de formação e prensas.

O equipamento que recebe a mistura de fibras e os aditivos químicos é denominado de caixa de chegada. Esta distribui a suspensão de fibras com uma consistência entre 0.5 % e 1 % de forma uniforme sobre a teia do formador. Nesta zona ocorre a remoção de 97 % da água da mistura de fibras, sendo esta água denominada água livre (água entre fibras). O processo de remoção da água ocorre por ação da gravidade e por aplicação de pressão. A consistência à saída dos formadores é cerca de 20 %. Na zona de prensas é possível por ação mecânica remover cerca de 2 % de água livre que entrou na máquina de papel, aumentando assim a consistência para 50 % à saída das prensas. A secaria tem como finalidade a remoção da água ligada às paredes das fibras por pontes de hidrogénio. Nesta etapa a água ligada é removida da folha de papel, normalmente em cilindros aquecidos com vapor, removendo por evaporação cerca de 1 % da água que deu entrada na máquina de papel, obtendo-se uma consistência à saída da secaria de cerca de 98 %. Formado o papel, esta segue para a zona de calandragem. Esta secção tem como objetivo controlar a lisura e a espessura da folha, fazendo-a passar entre dois cilindros de superfície muito lisa. Por último, no final da máquina de papel, este é enrolado em bobines e armazenado para posteriormente seguir para o mercado.

### 2.1.3. Estrutura da Folha de Papel

Para além das fibras de celulose, o papel é constituído por aditivos funcionais, sendo estes, as cargas minerais (*ou fillers*), amido, agentes de colagem interna, bem como branqueadores óticos e corantes, entre outros. São adicionados no processo de produção de papel para promover uma boa eficiência de produção, e/ou melhorar as qualidades do papel. As cargas minerais ou *fillers* são o segundo componente do papel, representando cerca de 10-30 % da estrutura do papel (Biermann, 1996). A indústria papeleira incorpora os *fillers* na estrutura do papel com o intuito de reduzir o custo final, porque comparativamente à fibra, o *filler* apresenta um menor custo associado (Shen *et al.*, 2009). Com o aumento das cargas minerais, a folha tem uma melhor drenabilidade, seca mais rapidamente na máquina de papel, levando a um menor consumo energético na secaria. Por outro lado, visto que os *fillers* ocupam os espaços vazios entre as fibras, propriedades como a opacidade, brancura, brilho e propriedades de impressão apresentam melhorias significativas. No entanto, um aumento de cargas significativo pode



trazer alguns inconvenientes, tais como rigidez da folha e principalmente piores resistências mecânicas (piores ligações fibra-fibra) e problemas de abrasividade e retenção (Yan *et al.*, 2004). Os *fillers* mais usados na produção de papel de impressão e escrita são o carbonato de cálcio natural (GCC), caulino, o carbonato de cálcio precipitado (PCC) e o dióxido de titânio. O dióxido de titânio é usado apenas quando se pretende um produto com elevadas propriedades óticas, pois é um material com um elevado custo associado (Lourenço *et al.*, 2014).

Depois das fibras de celulose e das cargas minerais, o amido é o terceiro componente da estrutura do papel, sendo um polímero composto por unidades de  $\alpha$ -D glucopiranosose ligadas através de uma ligação  $\alpha$ -1-4, com uma estrutura helicoidal. É um aditivo importante na estrutura do papel, podendo ser adicionado durante o processo de produção de papel, proporcionando-lhe melhores resistências mecânicas e o aumento da retenção de finos. Por outro lado, também é aplicado na superfície do papel, ajustando a porosidade e a rugosidade, bem como promove o aumento da coesão interna da folha (agente de colagem) (Becerra *et al.*, 2014).

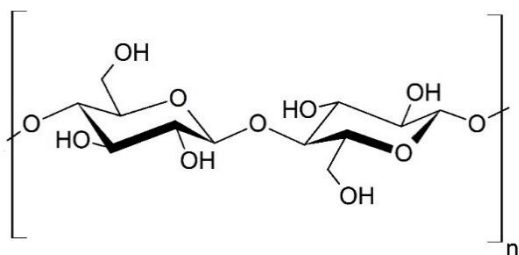
Os agentes de colagem interna são adicionados ao *furnish* de modo a facilitar a ligação dos aditivos com a fibra, melhorando assim as propriedades mecânicas da folha. As fibras de celulose são hidrofílicas. Contudo o papel (excluindo o papel higiénico) tem de apresentar resistência à absorção de líquidos polares, e para conferir hidrofobicidade ao papel são adicionados, em meio alcalino, os agentes Anidrido Alquenil Succínico (ASA-*Alkenyl Succinic Anhydrides*) e o Dímero de Alquil Ceteno (AKD-*Alkylketene Dimers*) (Xu *et al.*, 2013).

Para além dos aditivos funcionais, os aditivos do processo são também adicionados, afetando o desempenho da máquina de papel, sendo estes os agentes de retenção e drenagem, biocidas, anti-espumas e dispersantes (Biermann, 1996). Relativamente aos agentes de retenção e drenagem, os mais frequentes são as poliacrilamidas (PAM), designadamente a catiónica de elevado peso molecular e baixa densidade de carga. São aplicadas para promover uma boa *runnability* na máquina de papel, melhorando a capacidade de o sistema produzir papel com velocidades um pouco superiores sem que haja quebras. Por outro lado, promovem uma melhor eficiência na retenção de cargas minerais na folha de papel, provocando uma redução nos custos de produção (Hubbe *et al.*, 2009).

## 2.2. Celulose

A celulose é o biopolímero natural e renovável mais abundante no planeta terra, sendo a estrutura unitária a glicose. Está presente numa grande variedade de espécies vivas, incluindo plantas, animais e algumas bactérias (Khalil *et al.*, 2014).

Desde a descoberta de Payen em 1838, os aspetos químicos e físicos da celulose têm vindo a ser estudados intensivamente. A celulose é um polissacarídeo linear, cuja unidade de repetição, a celobiose, é constituída por dois anéis de anidroglicose (AGU - *Anhydroglucose Unit*), unidas por ligações glicosídicas  $\beta$ -1-4 (Figura 2.1). O grau de polimerização (DP – *Depolimerization Degree*) varia entre 100 e 20 000, sendo que esta variação depende da fonte de onde a celulose é extraída (Medronho *et al.*, 2015). A celobiose contém três grupos hidroxilo, muito importantes para promover ligações intramoleculares e intermoleculares por pontes de hidrogénio, formando-se estruturas cristalinas tridimensionais altamente ordenadas (Eyholzer, 2011; Lavoine *et al.*, 2012).



**Figura 2.1** Estrutura química da celobiose, unidade de repetição do polímero de celulose (Adaptado de Plat & Rebouillat, 2013).

## 2.3. “Nanocelulose”

A Nanotecnologia é um ramo da tecnologia dos materiais com partículas com tamanhos entre 1-100 nm. Partículas com estas dimensões apresentam propriedades físicas e biológicas únicas, sendo estas as características que impulsionam a investigação e desenvolvimento de novos produtos, podendo ser aplicadas em várias áreas (Bajpai, 2017). Nesta área de estudo estão incluídas estruturas tais como nanotubos de carbono (CNT), nanocristais, nanofibras, nanofios, entre outras (Aqel *et al.*, 2012). Os CNT são estruturas cristalinas formadas por carbono, apresentando boas propriedades elétricas, térmicas, mecânicas e uma elevada área de superfície específica e razão comprimento/largura (AR – *Aspect ratio*), sendo por isso materiais promissores em diversas áreas (Saeed *et al.*, 2013). Já as nanofibras podem ser produzidas a partir de diferentes polímeros e as suas propriedades físicas e potenciais aplicações variam consoante a matéria prima utilizada. Desde os anos 90 a nanocelulose tem despertado um elevado interesse devido às suas propriedades vantajosas que conduzem a uma vasta

aplicabilidade. A elevada biodisponibilidade da celulose, biodegradabilidade e biocompatibilidade permite a sua aplicação na área alimentar, cosmética, farmacêutica, medicina, papelaria, entre outras. Estas propriedades combinadas com uma elevada resistência mecânica e área de superfície específica permitem a sua incorporação em nanocompósitos como material de reforço. Por outro lado, permite formar filmes com boas propriedades barreira, estabilidade dimensional e elevada transparência. (Siró *et al.*, 2010; Brondin *et al.*, 2014; Spence *et al.*, 2010; Rodionova *et al.*, 2011).

O termo “nanocelulose” aplica-se a estruturas de quatro subcategorias: nanofibras de celulose (CNF), microfibras de celulose (CMF), nanocristais de celulose (CNC) e por último nanocelulose bacteriana (BNC). Esta divisão é baseada no método de produção, ou seja, está relacionada com a origem da celulose e com as condições usadas no processo de produção, bem como as dimensões finais.

Na literatura ainda existe uma certa confusão em relação à terminologia e nomenclatura deste tipo de material, pois em alguns artigos não existe uma distinção clara sobre o nível hierárquico dos materiais nanocelulósicos. Para ser considerado nanocelulose, o diâmetro da fibra tem de se situar entre 1-100 nm (Fraschini *et al.*, 2014). Nos parágrafos seguintes irá ser feita uma caracterização/distinção entre cada tipo de nanocelulose procurando clarificar as suas diferenças.

### Nanofibras de celulose (CNF) e microfibras de celulose (CMF)

As nanofibras de celulose (CNF) também denominada celulose nanofibrilada, bem como as CMF ou celulose microfibrilada, apresentam uma estrutura idêntica, com zonas constituídas por partes amorfas e cristalinas. No entanto, a distribuição de tamanhos deste tipo de nanocelulose diferem, como se pode observar na Tabela 2.1. As CNF apresentam valores de diâmetro e comprimento situados entre 2-10 nm e superior a 10 000 nm (10 µm) e valor de AR superior a 1000. Em relação às CMF, estas apresentam um AR entre 50-100, pois possuem diâmetros superiores e menores comprimentos, quando comparadas com as CNF, ou seja, 10-100 nm e 500-10 000 nm (0.5- 10 µm) respetivamente. No capítulo 2.4 serão discutidos mais em pormenor os processos de produção de nanocelulose. Em relação à fonte de celulose, as CNF/CMF podem ser produzidas através da celulose extraída da madeira, linho, cânhamo, beterraba, entre outras (Tabela 2.1).

### Nanocristais de celulose (CNC)

Os nanocristais de celulose (CNC), também designados por celulose nanocristalina ou *nanowhiskers*, quando comparados com as CNF, possuem um AR inferior, entre 10-100 (Tabela 2.1), um diâmetro entre 2-20 nm e um comprimento de 100-600 nm. O processo de hidrólise ácida é um método de produção/isolamento de CNC a partir de fibras de celulose, onde as zonas amorfas da estrutura da celulose são preferencialmente hidrolisadas, sendo que as zonas cristalinas apresentam resistência ao ataque do ácido (Habibi *et al.*, 2010). Assim as CNC têm um grau de cristalinidade entre os 54 % e 88 %. O grau de cristalinidade, a dimensão e a morfologia dos CNC dependem do tipo de material celulósico (madeira, algodão, cânhamo, linho, palha de milho e de arroz, algas e bactérias), das condições de preparação e da técnica usada (Habibi *et al.*, 2010; Khalil *et al.*, 2014).

### Nanocelulose bacteriana (BNC)

A nanocelulose bacteriana (BNC), também denominada nanofibras de celulose bacteriana ou celulose microbiana, é produzida através da síntese de unidades de glicose a partir da bactéria do género *Gluconacetobacter* em condições aeróbias (Eichhorn *et al.*, 2010). Esta nanocelulose é hidrofílica, apresenta elevada pureza (não contém hemicelulose ou lenhina), elevada cristalinidade, bem como elevado peso molecular (Osong *et al.*, 2016). Tem elevado potencial em aplicações médicas, na área de cosméticos e na medicina veterinária (Klemm *et al.*, 2011). Como se pode verificar na Tabela 2.1, apresenta um diâmetro entre 10-40 nm e um comprimento superior a 1000 nm, sendo a razão comprimento/largura de 100 a 150.

**Tabela 2.1** Dimensões dos diferentes tipos de nanocelulose. (Adaptado de Osong *et al.*, 2016, Ankerfors, 2015).

<b>Tipo de Nanocelulose</b>	<b>Diâmetro (nm)</b>	<b>Comprimento (nm)</b>	<b>Razão (Comprimento/Diâmetro) (AR)</b>	<b>Fontes de Celulose</b>
<b>Nanofibras de Celulose (CNF)</b>	2-10	>10 000	>1000	Madeira, Linho, Cânhamo, Beterraba
<b>Microfibras de Celulose (CMF)</b>	10-100	500 - 10 000	50-100	Madeira, Linho, Cânhamo, Beterraba
<b>Nanocristais de Celulose (CNC)</b>	2-20	100 - 600	10-100	Madeira, Algodão, Cânhamo, Linho, Palha de milho e de arroz, Algas e Bactérias
<b>Nanocelulose Bacteriana (BNC)</b>	10-40	> 1000	100-150	Açucars de baixo peso molecular

## 2.4. Produção de Nanocelulose

Os métodos de produção de nanocelulose podem ser divididos em duas subcategorias, métodos *bottom-up* e métodos *top-down*. Basicamente, os métodos *top-down* partem de material de maiores dimensões até chegar a um tipo de material com dimensões inferiores. A fibra de celulose é desintegrada em nanofibra, através de métodos mecânicos ou de combinação de pré-tratamentos químicos e/ou enzimáticos com tratamento mecânico. Existem vários tipos de tratamentos mecânicos: refinação, homogeneização de alta pressão (HPH), microfluidização, processo de moagem, congelação criogénica e ultrassons de elevada intensidade (HIUS). De entre os tratamentos químicos, destacam-se a oxidação mediada por TEMPO, a carboximetilação e a hidrólise ácida (Chen *et al.*, 2011).

Os métodos *bottom-up*, são o processo inverso, ou seja, a nanofibra é construída a partir de uma base elementar (Baijpai, 2017; Nechyporchuck *et al.*, 2016). Dentro desta subcategoria têm-se o método de eletrofiação (método mecânico) e a produção de nanocelulose bacteriana (BNC).

Para produzir CNF/CMF é necessária uma aplicação intensiva de tratamento mecânico, havendo questões que se levantam, tais como a eficiência do processo e, não menos importante, a quantidade de energia despendida no processo. Por isso recorre-se a pré-tratamentos químicos

ou enzimáticos, que promovem uma maior acessibilidade aos grupos hidroxilo, havendo uma maior quebra das ligações de hidrogénio da celulose e uma redução no consumo de energia (Siró *et al.*, 2010; Ankerfors, 2012; Khalil *et al.*, 2014).

#### **2.4.1. Métodos Mecânicos**

##### Microfluidização

No processo de microfluidização a suspensão de fibras passa através de uma bomba onde ocorre um aumento de pressão até cerca 276 MPa, passando depois para uma câmara, onde ocorre a desfibrilação das fibras através das forças de cisalhamento e impactos contra as paredes e entre fibras. O microfluizador opera com taxas de cisalhamento constantes e a câmara pode ter construída com geometrias diferentes, para produzir materiais com tamanhos diferentes (Spence *et al.*, 2011). Normalmente, a câmara é usualmente construída numa forma em Z, promovendo um elevado impacto entre partículas, de modo a para separar as fibras em fibrilas. Quanto menor for a constrição em forma de Z, maior será a pressão aplicada, portanto maior será o grau de fibrilação (Osong *et al.*, 2016).

##### Homogeneizador de alta pressão (HPH)

O processo de homogeneização de alta pressão consiste em passar uma suspensão de fibras com uma consistência entre 1-2 % através de uma válvula. À medida que esta válvula abre e fecha rapidamente, as fibras são sujeitas a variações velocidade e pressão bem como a forças de cisalhamento, havendo uma diminuição do tamanho da fibra de celulose para a escala nanométrica. Este método é considerado eficiente e simples. Contudo, apresenta algumas desvantagens como o alto consumo energético e problemas de entupimento, devido à reduzida entrada do equipamento (Khalil *et al.*, 2014). A consistência da suspensão de fibras, a pressão e o número de passagens no homogeneizador influenciam as características das nanoceluloses obtidas. Ocorre a formação de um gel transparente e homogéneo constituído por CNF (González *et al.*, 2012).

Para evitar as limitações referidas anteriormente, relativamente ao processo de homogeneização de alta pressão (HPH), uma das estratégias usadas é a aplicação de pré-tratamentos químicos ou enzimáticos às fibras de celulose.

### Congelação criogénica

O método de congelação criogénica, consiste na imersão das fibras de celulose em azoto líquido procedendo-se ao congelamento da água contida na fibra, para posterior esmagamento com um pilão. A aplicação de altas forças de impacto nas fibras celulósicas congeladas leva à rutura da parede celular das fibras de modo a libertar as microfibrilas (Khalil *et al.*, 2014). Segundo Hubbe *et al.* (2008), no caso de fibras *kraft*, este processo torna-se mais eficiente após o processo de refinação, promovendo assim o intumescimento e a delaminação das fibras.

### Ultrassons de alta intensidade (HIUS)

O método de ultrassons de alta intensidade é aplicado com o objetivo de isolar fibrilas a partir de diferentes fontes de celulose. O ultrassom é uma parte do espectro sonoro situado na faixa de 20 kHz-10 MHz. É produzida através de um transdutor que converte energia mecânica ou elétrica em energia acústica de alta frequência. Este tratamento produz um poder de oscilação mecânico elevado (devido à cavitação), ocorrendo a separação das fibrilas. Relativamente a este método, a eficiência de fibrilação depende de alguns fatores, tais como, a energia aplicada, a temperatura, o tempo, a concentração, o tamanho, e a distância da ponta da sonda HIUS até o fundo do banho (Wang *et al.*, 2009; Frone *et al.*, 2011).

### Processo de moagem

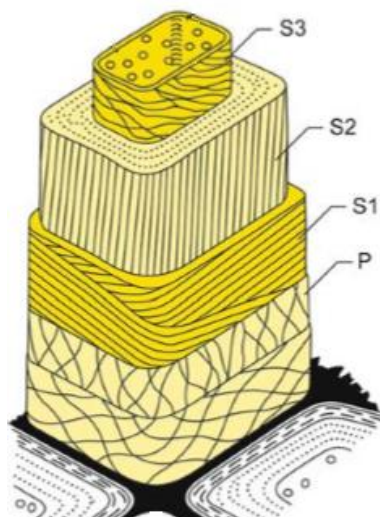
O processo de moagem consiste em fazer passar a suspensão de fibras entre duas superfícies, estática e giratória, de tal modo que as fibras são submetidas a forças de cisalhamento que as individualizam e separam, reduzindo a sua dimensão para a escala nanométrica. (Khalil *et al.*, 2014; Siró *et al.*; 2010).

### Refinação

O processo de refinação é muito semelhante ao de moagem, sendo muito utilizado em laboratório, usando-se normalmente o refinador PFI, na qual a suspensão de fibras diluída é tratada entre o carter e os discos do rotor. Na refinação, as camadas P e S1 das fibras representadas na Figura 2.2 são totalmente ou parcialmente removidas por fibrilação externa,

enquanto que a camada S2 fica exposta devido à fibrilação interna favorecendo o intumescimento da fibra (Nakagaito *et al.*, 2004).

Este tratamento mecânico aplicado às fibras em meio aquoso reduz a rigidez da fibra e potencia as suas propriedades papelarias, reduzindo o comprimento da fibra e aumentando o potencial de ligação entre elas.



**Figura 2.2** Representação esquemática da parede celular de uma fibra do lenho adulto, formada pela parede primária P e pela parede exterior, intermédia e interior da parede secundária, S1, S2 e S3 respectivamente (Adaptado de Agarwal, 2006).

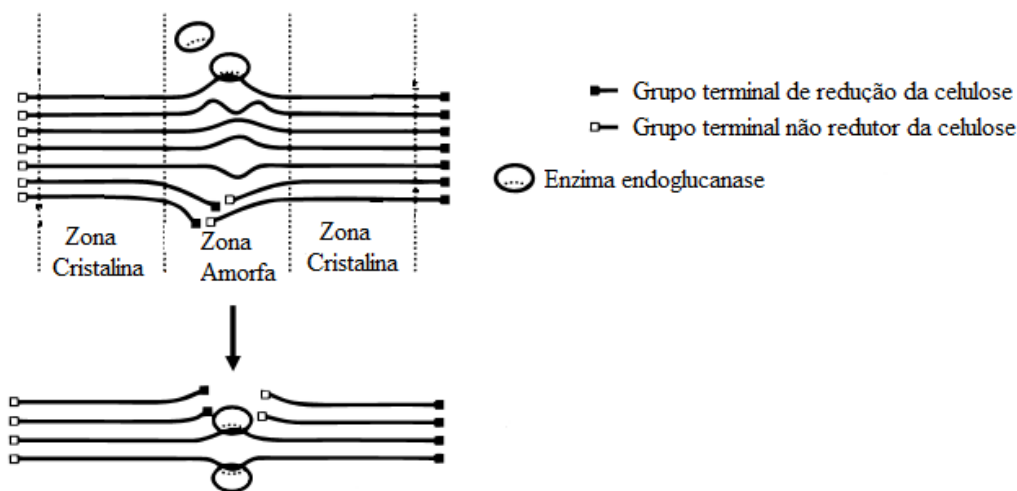
#### 2.4.2. Tratamento Enzimático

A hidrólise enzimática é uma das alternativas usadas como pré-tratamento das fibras de celulose, sendo as endoglucanases as enzimas mais usadas para modificar as fibras. Estas enzimas atuam na zona amorfa da cadeia de celulose (Figura 2.3), quebrando as ligações glicosídicas  $\beta$ -1.4, aumentando assim a cristalinidade da celulose. (Osong *et al.*, 2016; Delgado-Aguilar *et al.*, 2015).

Segundo Henriksson e Pääkko *et al.* (2007), a aplicação do pré-tratamento enzimático facilita a modificação das fibras de celulose em CMF através da combinação do processo de refinação e do HPH. Este pré-tratamento não apresenta quaisquer inconvenientes para o ambiente, pois não é necessário uso de reagentes químicos nem solventes. Por outro lado, as CMF produzidas com o pré-tratamento enzimático, apresentam uma estrutura mais organizada e um maior valor de AR, quando comparadas com as CNF produzidas através da aplicação de pré-tratamentos químicos, nomeadamente a hidrólise ácida. Devido às propriedades vantajosas obtidas com este pré-tratamento, estas CMF estão a ser estudadas para posterior aplicação em papel, de modo a melhorar as propriedades mecânicas e baixar os custos de produção. Isto, segundo Tarrés *et al.*



(2016), pode ser obtido por intermédio da manipulação de vários parâmetros, tais como pH, consistência da suspensão de fibras, tempo do tratamento enzimático, quantidade de enzima e temperatura.



**Figura 2.3** Representação da ação da enzima na estrutura da celulose (Adaptado de Nechyporchuk, Belgacem e Bras, 2016).

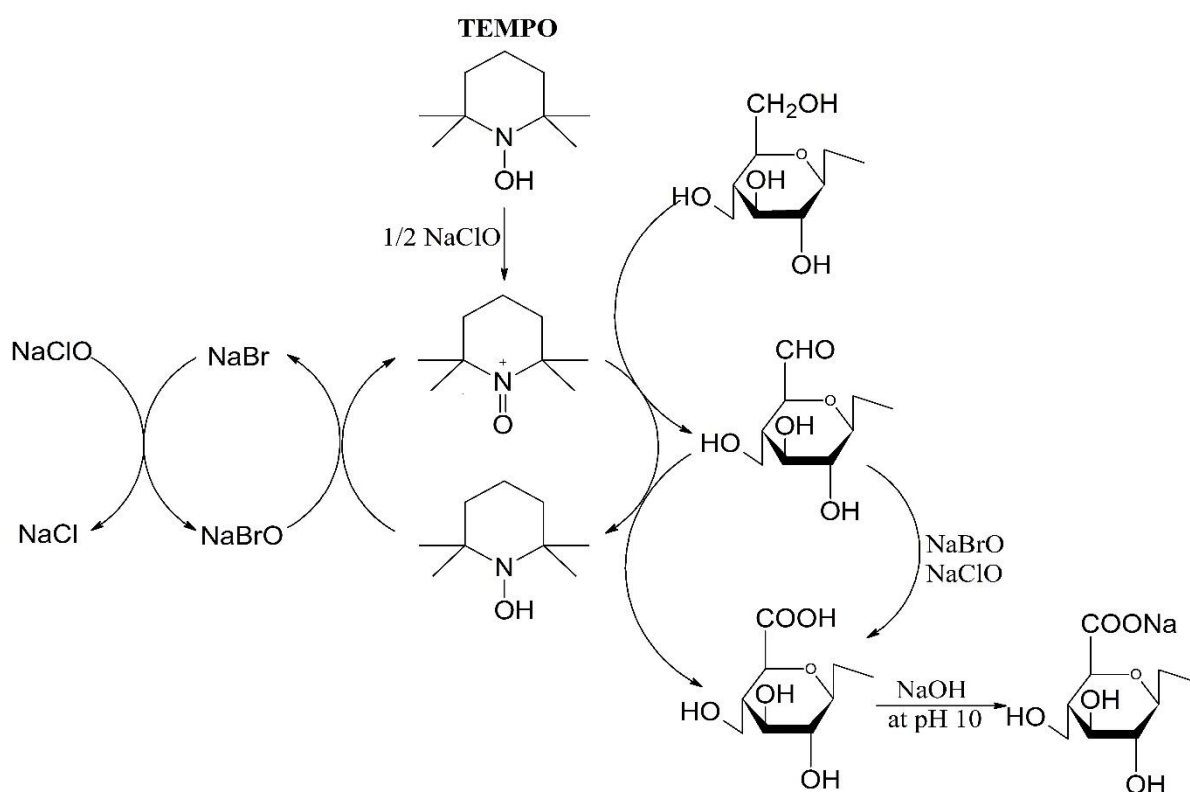
### 2.4.3. Tratamento Químico

Outra alternativa usada como pré-tratamento das fibras de celulose são os tratamentos químicos. Na maioria dos casos estas ficam com carga negativa, o que gera um efeito repulsivo que faz com que as fibrilas se separem mais facilmente (Sjöstedt, 2014; Besbes *et al.*, 2011). Nos próximos subcapítulos serão descritos apenas alguns tratamentos.

#### Oxidação mediada por TEMPO

Um dos pré-tratamentos químicos é a oxidação mediada por TEMPO. Neste processo a oxidação das fibras de celulose ocorre num sistema reacional aquoso, combinado com brometo de sódio (NaBr), hipoclorito de sódio (NaClO) – o agente oxidante e o radical 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO). A reação de oxidação mediada por TEMPO tem início com a adição de NaClO à suspensão de fibras em meio aquoso na presença de quantidades de TEMPO e NaBr. O mecanismo da reação de oxidação consiste em converter os grupos hidroxilo da posição C6 da unidade da celulose em grupos aldeído e grupos carboxílicos C6 (Saito *et al.*, 2007) (Figura 2.4). Relativamente às condições da reação, esta ocorre à temperatura ambiente e gamas de pH entre 10-11 (Isogai *et al.*, 2011), sendo que durante a oxidação é adicionado NaOH para controlar o pH.

Outro parâmetro importante da reação é o tempo da oxidação. Saito e Isogai (2004), relacionaram o tempo de oxidação de 0.25 a 24 horas e as concentrações de grupos carboxílicos e aldeído, com uma concentração de 4.84 mmol de NaClO/g de celulose e pH igual a 10.5. Ambas as concentrações aumentaram nas mesmas proporções até 0.5 horas de oxidação, atingindo uma concentração de 0.2-0.3 mmol/g, sendo este o nível máximo relativamente à concentração de aldeídos. Quanto à concentração de grupos carboxílicos, estes aumentam gradualmente até uma concentração aproximadamente igual a 0.74 mmol/g após 4 horas de reação. Também concluíram que para maiores tempos de reação, ou seja, superior a 4 horas, a concentração de grupos carboxílicos não sofreu alterações. Neste mesmo estudo, Saito e Isogai estudaram a variação das concentrações dos grupos aldeído e carboxílicos variando as concentrações de NaClO, para um tempo de oxidação igual a 2 horas e pH igual a 10.5. Constataram que o nível de oxidação da celulose depende também da quantidade NaClO, visto que este é o iniciador da reação, como se pode observar na Figura 2.4.



**Figura 2.4** Representação do esquema da oxidação mediada por TEMPO (Adaptado de Isogai, Saito e Fukuzumi, 2011).

A Figura 2.4 representa o sistema reacional TEMPO/NaBr/NaClO em água com o pH entre 10-11. Como se pode observar na figura, o NaClO funciona como primeiro oxidante, dando início à reação, oxidando NaBr em NaBrO. De seguida os grupos hidroxilo na posição C6 da celulose,

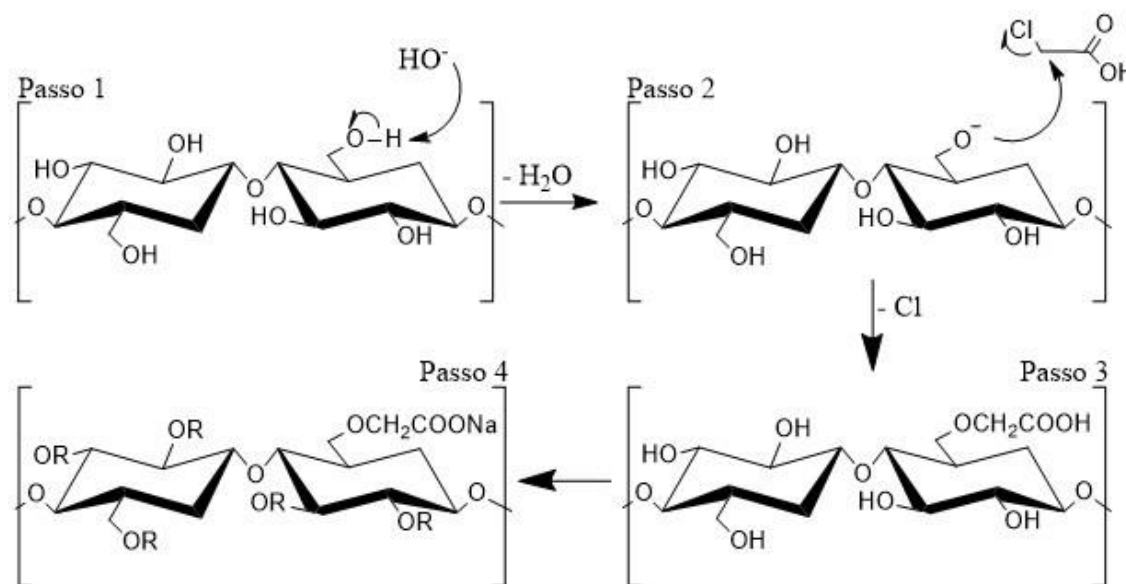
são oxidados a grupos aldeído por intermédio dos compostos NaBrO e NaClO. Por fim, os grupos aldeído são transformados em grupos carboxílicos. O processo de oxidação é controlado através da adição de NaOH ao sistema TEMPO/NaBr/NaClO, sendo este adicionado continuamente à reação de oxidação para manter o pH constante e igual a 10. Por outro lado, o NaOH é consumido durante a oxidação com o objetivo de neutralizar os grupos carboxílicos formados durante a reação. Após um certo tempo de reação, o consumo de NaOH permanece constante até ao final da reação, indicando que o NaClO foi totalmente consumido durante a reação (Mishra *et al.*, 2011).

### Carboximetilação

A reação de carboximetilação pode ser dividida em duas etapas: mercerização e a eterificação. Na primeira (mercerização), o NaOH é dissolvido, sendo distribuído pelos grupos hidroxilo da estrutura da celulose, formando-se celulose alcalina (Figura 2.5, Passo 1). O NaOH penetra na estrutura cristalina da celulose, rompendo as ligações de hidrogénio. Deste modo, ocorre a dissolução dos grupos hidroxilo que ficam disponíveis para a segunda etapa, a eterificação (Passo 2). A celulose alcalina formada, altamente reativa com o MCA, quando em contato com este, vai formar carboximetil de celulose (CMC - *Carboxymethyl Cellulose*) (Passo 3). Por último, segue-se conversão dos grupos carboxílicos produzidos para a forma sódio (Passo 4). Esta conversão pretende aumentar o efeito da delaminação da parede da fibra. Nesta reação, ao contrário do que acontece na oxidação mediada por TEMPO, os grupos hidroxilos da cadeia de celulose podem ser convertidos em grupos carboxílicos na posição C2, C3 ou C6 (Junka, 2014).

As propriedades da CMC dependem do grau de substituição (DS – *Substitution Degree*), que traduz a quantidade de grupos carboximetil ligados por unidade de anidroglicose (AGU). Através deste parâmetro é possível avaliar a solubilidade da CMC em água: um DS superior a 0.6, corresponde a CMC solúvel, enquanto que valores inferiores a 0.2 são característicos de CMC insolúvel em água (Ambjörnsson *et al.*, 2013). Tal como na oxidação mediada por TEMPO, a reação de carboximetilação carrega negativamente as fibras, aumentando o efeito repulsivo entre as fibras, sendo necessária uma menor energia no tratamento mecânico (Visanko, 2015). Segundo Ankerfors (2012), o pré-tratamento de carboximetilação diminui o consumo de energia do tratamento mecânico até cerca de 2200 kWh /tonelada, para suspensões de fibras com 2 % de consistência. Assim, no HPH pressão será necessário apenas uma passagem para formar um gel de NFC (0.515 mmol/g de grupos carboxílicos).

Wågberg *et al.* (2008), produziu CMC com um DS de cerca de 0.087, tendo obtido nanofibras com um diâmetro situado entre 5-15 nm com apenas uma passagem no HPH. Aulin *et al.* (2010), concluiu que, o pré-tratamento de carboximetilação torna as fibrilas altamente carregadas e mais fáceis de libertar, com menores diâmetros e mais uniformes (10-15 nm), em comparação com as fibras sem qualquer tipo de pré-tratamento, onde o diâmetro está situado entre 10-30 nm.



**Figura 2.5** Representação do esquema da reação de carboximetilação onde R=OH ou R= CH<sub>2</sub>COONa (Adaptado de Hong, 2013).

### Oxidação sequencial com periodato de sódio e clorito de sódio

Outro tipo de pré-tratamento usado é a oxidação sequencial com periodato de sódio e clorito de sódio. No primeiro passo da reação, o periodato quebra a ligação entre os carbonos C2 e C3 da estrutura da celulose, e oxida seletivamente os grupos hidroxila da posição C2 e C3 em grupos aldeído. Num segundo passo o clorito converte os grupos aldeído em grupos carboxílicos. Segundo Liimatainen *et al.* (2012), a celulose oxidada que contém cerca de 0.38 a 1.75 mmol/g de grupos carboxílicos é facilmente homogeneizada. Forma-se um gel altamente viscoso e transparente, não havendo problemas de entupimento no homogeneizador.

### Hidrólise ácida

Foi referido anteriormente, que o processo de hidrólise ácida consiste num método de produção/isolamento de CNC a partir de fibras de celulose. Vários processos de extração podem ser usados na produção de CNC, ou seja, relativamente ao tipo de ácido, pode usar-se ácido

sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) ou ácido clorídrico (HCl). O método que utiliza ácido sulfúrico é o mais conhecido e eficiente. Sobre condições controladas, este método permite quebrar e remover as zonas desordenadas/amorfas da cadeia de celulose, formando cristais simples e bem definidos sobre a forma de CNC. O ácido sulfúrico introduz grupos sulfato na superfície cristalina da celulose formando uma suspensão aquosa altamente estável (Habibi *et al.*, 2012, 2014).

## 2.5. Propriedades e Caracterização da Nanocelulose/Microcelulose

A caracterização das CNF/CMF é um aspeto importante, pois facilita a determinação das propriedades essenciais, de modo a identificar possíveis aplicações e não menos importante, avaliar riscos para posterior comercialização. Neste capítulo irão ser discutidos alguns dos aspetos mais relevantes, tais como, a morfologia e dimensões das CNF/CMF, rendimento e reologia da suspensão, estrutura física e propriedades químicas.

### Morfologia e dimensões das CNF/CMF

O conhecimento da morfologia e as dimensões das CNF/CMF é um dos parâmetros para avaliar o seu potencial. Como foi referido anteriormente, dependendo da fonte da matéria-prima usada e do método de produção aplicado, pode obter-se diferentes tipos de nanocelulose/microcelulose, ou seja, morfologias semelhantes, mas com diferentes dimensões. De modo a avaliar este parâmetro, podem ser usados vários métodos.

A microscopia ótica é usada para avaliar características gerais da amostra, como a sua homogeneidade. Tendo em conta que se está a caracterizar material na escala nanométrica/micrométrica, outros métodos vão de encontro a essa necessidade, conseguindo reproduzir imagens da amostra em estudo. Assim, dentro dos métodos microscópios existem, microscopia eletrónica de varrimento (SEM - *Scanning Electron Microscope*), eletrónica de transmissão (TEM - *Transmission Electron Microscope*), de força atómica (AFM - *Atomic Force Microscopy*) e eletrónica de varrimento com emissão de campo (FE-SEM - *Field Emission Scanning Electron Microscope*). Dependendo da técnica de medição usada, os passos de preparação diferem, causando algum impacto na precisão da medição.

Relativamente à técnica de SEM, esta possui uma resolução de imagem situada entre as técnicas de microscopia ótica e as técnicas de TEM e AFM, sendo possível obter uma estimativa do diâmetro das nanofibras/microfibras. Para realizar esta técnica, as amostras precisam ser

previamente secas, o que pode influenciar a qualidade das imagens obtidas. Além disso, as amostras geralmente são revestidas com uma camada condutora metálica ou de carbono, e se a espessura desta não for minimizada, os valores das dimensões podem não ser os mais corretos. Nesta técnica ocorre a emissão de um feixe de elétrons através de um canhão sob alto vácuo. A área de amostra que vai ser analisada é irradiada por esse feixe de elétrons, o que leva à formação de elétrons secundários. Posteriormente, estes são recolhidos e ampliados formando-se uma imagem da superfície da amostra em análise. A técnica FE-SEM tem o mesmo princípio de funcionamento da técnica SEM, e pode ser usada sem a camada condutora usando baixas tensões de aceleração. Tendo em conta que se quer avaliar nanocelulose, a resolução da técnica SEM não é a mais indicada, logo são utilizadas mais frequentemente técnicas com maior poder de resolução, TEM e AFM (Kangas *et al.*, 2014; Moon, 2014)

A técnica TEM baseia-se nos mesmos princípios da técnica SEM, sendo diferente apenas em dois aspetos: opera com tensões de aceleração superiores, o que resulta em maiores poderes de resolução (0,1 e 0,2 nm), e o sinal recolhido para a formação da amostra é obtido a partir dos elétrons transmitidos, logo o modo de preparação das amostras tem de ser rigoroso, visto que necessitam de ser bastante finas (inferiores a 100 nm) (Moon, 2014).

Por último, a técnica AFM é uma técnica microscópica que permite analisar as características nanométricas da superfície em análise. Relativamente ao modo de operação, esta técnica pode operar em vários modos, por contacto ou por contacto intermitente e também sob diferentes ambientes, vácuo, vapor e fluido. Várias propriedades de superfície podem ser medidas com a técnica AFM, entre elas, de topografia, elasticidade e adesão. (Moon, 2014).

De modo a avaliar o tamanho da CNF/CMF, a técnica de dispersão de luz (DLS - *Dynamic Light Scattering*) também pode ser aplicada. O princípio de funcionamento do DLS, é baseado na medição da intensidade da luz difusa causada pelo movimento browniano de partículas no solvente sem aplicação de um campo elétrico. Por esta técnica, o diâmetro da partícula é determinado pela relação *Einstein-Stokes*, assumindo que as nanofibras/microfibras são partículas esféricas, o que não corresponde à realidade. Tendo em conta estes fatores, esta técnica não fornece o valor absoluto do tamanho das CNF/CMF, mas permite a comparação entre amostras. (Qua *et al.*, 2011).

### Reologia das CNF/CMF

Devido ao seu elevado potencial de aplicação, as propriedades reológicas das CNF/CMF são um parâmetro importante a avaliar. A nanocelulose é um gel transparente com baixas concentrações em água, normalmente entre 1 a 5 % e, segundo a literatura, este gel apresenta um comportamento pseudoplástico, ou seja, a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento (Nasser *et al.*, 2006). O *gel-point* corresponde à menor concentração de sólidos onde as fibras conseguem formar uma rede contínua na suspensão, sendo um fator importante, pois está relacionado com a força das ligações atrativas entre as partículas (Nasser *et al.*, 2016; Raj *et al.*, 2015). Relativamente ao processo de *papermaking*, Li *et al.* (2016), demonstrou que o *gel-point* está relacionado linearmente com o processo de drenagem da suspensão, bem como as propriedades de filtração da folha formada. Com a diminuição desta propriedade, a pressão necessária para retirar a água duma suspensão é reduzida e o tempo total necessário para formar a folha também diminui.

### Rendimento das CNF/CMF

O rendimento de uma suspensão de CNF/CMF é um parâmetro importante, pois através da respetiva análise, é possível avaliar a eficiência do tratamento aplicado às fibras. Segundo a literatura, a técnica mais usada para a determinação deste parâmetro é a ultracentrifugação. Nesta técnica as nanofibras são separadas das fibras com maiores tamanhos, permanecendo estas no fundo da amostra, assim o teor de material nanométrico é obtido por diferença de peso. É importante referir que as condições da centrifugação dependem do grau de fibrilação e do tipo de amostra. (Gamelas *et al.*, 2015).

### Estrutura física

Relativamente às propriedades físicas das CNF/CMF, temos o grau de cristalinidade, o DP e a área superficial específica (SSA). Como foi referido anteriormente, as características da nanocelulose dependem do método de produção, bem como da fonte de matéria-prima usada, sendo que as CNF/CMF são constituídas por regiões amorfas e cristalinas. Para analisar o grau de cristalinidade, a técnica de difração de raio-X (XRD - *X-Ray Diffraction*) é a mais utilizada, mas também pode ser usada a técnica de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  (NMR - *Nuclear*

*Magnetic Resonance Spectroscopy*), de espectroscopia de *Raman* e de infravermelhos (FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) (Osong *et al.*, 2016; Kangas *et al.*, 2014).

A elevada área superficial específica é uma das propriedades que fazem da nanocelulose promissora para inúmeras aplicações. Este parâmetro pode ser avaliado por adsorção de gás (N<sub>2</sub>), usando o método *Brunauer-Emmett-Teller* (BET). Neste caso, a amostra de CNF/CMF tem de ser completamente seca, dificultando a medição devido à forte agregação após o processo de secagem (Lavoine *et al.*, 2012). O método de adsorção do corante vermelho do congo pode também ser utilizado. Segundo Josset *et al.* (2014), o maior inconveniente desta técnica reside no facto de os resultados serem afetados pela composição química das fibras, ou seja, o valor da área superficial específica aumenta com a respetiva quantidade de lenhina.

Segundo Lavoine *et al.* (2012), o DP está correlacionado com a razão comprimento/largura e com o comprimento. Geralmente, a determinação do DP é obtido através do método da viscosidade com uma solução de cupri-etilenodiamina (CED), baseado nas normas SCAN-CM 15 e ISO 5351.

### Propriedades químicas

Dependendo do método de produção de CNF/CMF, as propriedades químicas de superfície sofrem algumas variações. Dentro destas, é importante avaliar a carga superficial e a concentração de grupos carboxílicos.

Relativamente à carga superficial, esta pode ser determinada através do potencial zeta, sendo um parâmetro chave para avaliar a estabilidade das suspensões (Kaszuba *et al.*, 2010; Zhou *et al.*, 2012). Gamelas *et al.* (2015), produziu duas amostras de nanocelulose através da aplicação do mesmo pré-tratamento químico, oxidação mediada por TEMPO, seguindo-se a aplicação de diferentes tempos de passagem no homogeneizador de alta pressão (tratamento mecânico), e obteve valores de potencial zeta semelhantes e com carga negativa, -41 mV e -46 mV, respetivamente. Por outro lado, Taipale *et al.* (2010), analisou os valores de potencial zeta de quatro amostras, sendo que em três delas não foram aplicados quaisquer tipos de pré-tratamento, ao contrário da quarta amostra, que foi pré tratada por carboximetilação. Os potenciais zeta das três primeiras amostras apresentam valores semelhantes e com carga negativa. Em relação à quarta amostra, a aplicação de um pré-tratamento fez com que o valor do potencial zeta duplicasse em relação às outras amostras, o que mostra que a carboximetilação aumenta a carga aniónica devido a formação de grupos carboxílicos.



De modo a determinar a concentração dos grupos carboxílicos na superfície da nanocelulose, são aplicados métodos de titulação condutimétricos ou potenciométricos. Syverud *et al.* (2011), determinou a concentração de grupos carboxílicos da nanocelulose produzida através da oxidação mediada por TEMPO, recorrendo às titulações referidas anteriormente, obtendo valores semelhantes, 0.52 e 0.51 mmol/g, respetivamente. Já Lourenço *et al.* (2017), estudou a influência da nanocelulose produzida por oxidação mediada por TEMPO na retenção do PCC no papel e nas propriedades mecânicas, medindo a concentração de grupos carboxílicos por titulações condutimétricas. Concluiu que amostras com 0.6 mmol/g de grupos carboxílicos são mais eficazes na retenção do PCC na folha de papel do que amostras com 1.5 mmol/g.

## 2.6. Aplicação de Nanocelulose/Microcelulose na Produção de Papel

O processo de fabrico de papel advém de há cerca de dois milénios, tendo sofrido otimização ao longo do tempo. O papel é um elemento fundamental no quotidiano, sendo usado para impressão e escrita, uso higiénico e doméstico, revistas, jornais, embalagem assim como em outras aplicações de menor escala (especialidades).

Recentemente, têm surgido inúmeros estudos sobre a aplicação de nanocelulose em diversas áreas, destacando-se a produção papel. Embora o uso de nanocelulose nesta área seja recente, já existem alguns estudos onde este nanomaterial é aplicado na matriz fibrosa, influenciando as suas propriedades de resistência em seco e em húmido (*dry and wet-web strength*), a drenabilidade e a retenção de *fillers*. Também pode ser aplicado na superfície de papéis de embalagem como revestimento, levando a uma melhoria das propriedades barreira, sendo um processo desafiante devido à elevada viscosidade deste material.

Diferentes metodologias podem ser usadas para incorporar nanocelulose na suspensão de fibras. A nanocelulose pode ser adicionada diretamente na suspensão, com ou sem agentes de retenção e drenagem ou previamente misturada com um componente do *furnish* (por exemplo com cargas minerais), usando-se agentes de retenção e drenagem para facilitar a ligação entre os restantes componentes (Bajpai,2017). Eriksen *et al.* (2008), adicionou diretamente CNF à suspensão de fibras sem o auxílio do agente de retenção e drenagem. Já Guimond *et al.* (2010), misturou previamente nanocelulose com caulino adicionando a mistura posteriormente ao *furnish*. Ahola *et al.* (2008) e Hii *et al.* (2012), incorporaram CNF ao *furnish* só depois da adição do agente de retenção. A metodologia mais comum consiste em misturar previamente a

nanocelulose com as cargas minerais, para posterior incorporação no *furnish* (Lourenço *et al.*, 2017).

### 2.6.1. Aplicação de CNF/CMF na Matriz Fibrosa do Papel

Como referido no subcapítulo 2.1.3, o papel é constituído por diversos componentes. A aplicação de CNF/CMF na sua estrutura tem despertado interesse, devido ao seu elevado potencial como agente de floculação e material de reforço.

Estudos realizados provam que a aplicação de CNF/CMF na estrutura fibrosa do papel (na ausência de *fillers*) promovem melhores ligações fibra-fibra, melhorando as propriedades mecânicas. Ioelovich *et al.* (2010), produziu folhas de papel com fibras de celulose e 5%-20% de CNF produzidas com a aplicação de tratamento mecânico. A adição de CNF promoveu a diminuição da porosidade e um aumento da resistência do papel. Isto aconteceu devido à criação de ligações de hidrogénio adicionais após a secagem da folha húmida. Su *et al.* (2013), produziu CMF através de tratamento mecânico, adicionando-as posteriormente à suspensão de fibras de celulose, com e sem PAE. A adição de CMF na presença de PAE, provocou melhorias nas propriedades de resistência em seco e em húmido. Já González *et al.* (2012), produziu CNF com a aplicação de um pré-tratamento químico (oxidação mediada por TEMPO) seguido do tratamento mecânico no HPH. De modo a avaliar a influência das CNF como agente de reforço, adicionou diferentes quantidades de nanocelulose a uma suspensão de fibras não refinada. Concluiu que a adição de cerca de 3% – 9% à suspensão de fibras não refinada, apresentou propriedades mecânicas semelhantes, quando comparado com a suspensão de fibras refinada. Por outro lado, a incorporação de CNF afetou negativamente os tempos de drenagem.

A adição de *fillers*, como referido anteriormente, afeta as propriedades finais do papel. O estudo da interação de diferentes tipos de nanocelulose com as cargas minerais, através de estudos de floculação, permite analisar a influência da retenção de *fillers*, avaliando o efeito das CNF no mecanismo floculação. Korhonen *et al.* (2014), investigou o mecanismo de floculação de diferentes tipos de nanocelulose (carregadas positivamente e negativamente) e a retenção do PCC e do caulino. Também estudou o efeito da adição de diferentes tipos de polieletrólitos. Concluiu que a nanocelulose pode ser usada como agente floculante, sendo para isso necessário que as CNF sejam tratadas quimicamente. A nanocelulose tratada mecanicamente (baixa densidade de carga) não apresenta capacidade de floculação, enquanto que, as CNF tratadas quimicamente, promovem o aumento das interações entre as partículas e os aditivos. As CNF

carregadas negativamente apresentam uma maior eficiência de floculação com o PCC (carga positiva), tal como CNF carregadas positivamente com caulino (carga negativa). Todavia, CNF demasiado carregadas provocam forças de repulsão, prejudicando o mecanismo de floculação.

Guimond *et al.* (2010), estudou o efeito da adição de nanocelulose na produção de papel, analisando as propriedades mecânicas, óticas e a retenção de *fillers*. A nanocelulose foi produzida através da oxidação mediada por TEMPO (1.164 mmol/g de grupos carboxílicos), seguindo-se a desintegração mecânica (processo de moagem). Para a produção de folhas utilizou nanocelulose, pasta *kraft* (refinada e não refinada) e caulino (*filler*). Neste trabalho apenas serão consideradas as folhas produzidas com pasta *kraft* refinada, juntamente com adição de uma suspensão constituída por nanocelulose e caulino, de modo a avaliar as propriedades óticas e a retenção de *fillers*. No estudo referido, a adição da suspensão provocou uma diminuição da brancura e da opacidade (comparando com as folhas produzidas com pasta *kraft* refinada e caulino), indicando uma variação das propriedades óticas em função da quantidade de *fillers* retidos na folha. A incorporação de nanocelulose influenciou positivamente a retenção de *fillers*. Hii *et al.* (2012), analisou o efeito da adição de CNF e GCC nas folhas, avaliando a coesão interna, a resistência ao ar e o coeficiente de dispersão de luz. As CNF foram produzidas através de tratamento mecânico, sendo que a sua incorporação influenciou positivamente as propriedades em estudo referidas anteriormente.

### **2.6.2. Aplicação de CNF/CMF na Superfície do Papel**

O revestimento da superfície do papel também é um parâmetro com alguma importância. A porosidade e lisura do papel variam consoante vários fatores: tipo de fibra, processo de produção usado, quantidade de *fillers*, condições de formação, prensagem a húmido (*wet pressing*) e calandragem (Bajpai, 2017).

Syverud *et al.* (2009), foi o pioneiro no que diz respeito à preparação de papel revestido com CMF. Estas foram produzidas apenas com a aplicação de tratamento mecânico. Concluiu que, revestindo o papel com uma camada que contenha pelo menos 10 % de CMF, a sua resistência aumentou significativamente, diminuindo a permeabilidade ao ar. Consequentemente, atingiram-se valores de porosidade baixos, indicando que as propriedades barreira foram melhoradas, o que é também benéfico para as propriedades de impressão.

Procurando uma melhoria da qualidade de impressão, o revestimento de superfície é um aspeto que tem vindo a ser estudado recentemente por vários investigadores. Ankerfors *et al.* (2009),

patenteou o revestimento da superfície do papel de impressão com CMF. Nygård *et al.* (2011), estudou a influência do revestimento de papéis com diferentes tipos de CNF/CMF, de modo a melhorar as propriedades de superfície, de impressão e de barreira.

Um dos objetivos no setor da embalagem é produzir um material com um revestimento biodegradável, substituindo revestimentos à base de petróleo ou difíceis de reciclar (Bajpai, 2017). Hult *et al.* (2010), investigou a influência da aplicação de CMF e verniz na superfície avaliando as propriedades barreira. Concluiu que o revestimento com CMF reduziu a permeabilidade ao ar. No entanto, verificou que a superfície não era totalmente revestida, sendo que isto só acontecia com a aplicação prévia de verniz, obtendo assim ótimas propriedades barreira em embalagens para alimentos.



## Capítulo 3. Metodologia Experimental

Este trabalho pretendeu estudar a influência da incorporação de diferentes tipos de nanocelulose na matriz fibrosa do papel. Para tal, a primeira etapa consistiu na produção de CNF/CMF a partir da aplicação de diferentes tipos de pré-tratamento, seguido do tratamento mecânico no HPH.

As fibras foram tratadas com três tipos de pré-tratamento: oxidação mediada por TEMPO, carboximetilação e hidrólise enzimática, tendo sido produzidas para cada um deles no mínimo duas amostras com diferentes graus de tratamento, ou seja, com características distintas (concentrações de grupos carboxílicos, tamanho de partícula ou outras propriedades relativas à nanocelulose/microcelulose).

Na reação de oxidação mediada por TEMPO, o nível de oxidação foi controlado através da adição de uma solução de NaClO (7.6% v/v de cloro ativo). Segundo Saito *et al.* (2007), quanto maior for a adição deste oxidante ao sistema reacional, maior será a concentração de grupos carboxílicos obtidos. Assim, neste trabalho testaram-se duas quantidades de agente oxidante (mmol/g fibra). Para além da solução de NaClO, os reagentes utilizados nesta reação foram o NaBr, o radical TEMPO e o NaOH.

Relativamente à reação carboximetilação, foram também produzidas duas amostras seguindo a metodologia publicada por Wågberg *et al.* (2008). Devido às condições existentes em laboratório, foi necessário adaptar o equipamento utilizado no sistema reacional, bem como as quantidades dos solventes orgânicos (metanol e isopropanol) e restantes reagentes, dado que no presente trabalho utilizaram-se quantidades diferentes de fibra (30 g de fibra em base seca). Posto isto, obtiveram-se duas amostras com diferentes graus de tratamento, através da manipulação da quantidade de NaOH e de ácido monocloroacético (MCA). Para a realização deste procedimento, foram ainda usados, etanol, soluções de ácido acético (0.1 M) e bicarbonato de sódio (4 % w/v).

No caso da hidrólise enzimática, para além da enzima *Serzym 50*, utilizaram-se soluções de tampão citrato de sódio 1 M (ajustado a pH 4.8 com NaOH) e de NaClO com uma concentração de 2 ppm. Sabe-se previamente que na reação de hidrólise enzimática vários parâmetros como consistência das fibras, concentração de enzima, pH, tempo e temperatura da reação podem ser manipulados (Tarrés *et al.*, 2016). Neste caso, de modo a obter dois graus de tratamento, variou-

se apenas concentração de enzima a adicionar às fibras, mantendo os outros parâmetros constantes.

Após a aplicação de cada tipo de pré-tratamento, as amostras foram devidamente caracterizadas. Determinaram-se as consistências, a concentração de grupos carboxílicos, o rendimento de produção, as dimensões das partículas e o potencial zeta (carga superficial). Esta caracterização permitiu avaliar a influência dos pré-tratamentos, bem como os diferentes graus de tratamento aplicados às fibras de celulose.

As fibras pré-tratadas seguiram para no HPH, a fim de reduzir o seu tamanho, formando-se um gel transparente com baixa concentração de sólidos. Todas as amostras sujeitas ao pré-tratamento foram submetidas a duas passagens no HPH, à pressão de 500 e 1000 bar respetivamente.

Posteriormente à aplicação do tratamento mecânico, as CNF/CMF produzidas foram novamente caracterizadas, determinando-se os mesmos parâmetros referidos anteriormente. Além disso, foi também determinado o DP, obtido através da determinação da viscosidade das amostras de CNF/CMF com uma solução de CED, baseado na norma ISO 5351.

Para além da fibra e do PCC, as folhas produzidas à escala industrial contêm ainda agentes de retenção e colagem, corantes e agentes branqueadores. Neste trabalho, para a produção das folhas, foram utilizados pasta *kraft* branqueada de eucalipto, amido catiónico e ASA como agentes de colagem, uma poliácridamida catiónica como agente de retenção e as CNF/CMF produzidas atrás descritas.

Por último, com o objetivo de estudar a influência das CNF/CMF nas propriedades papeleiras, as folhas produzidas foram caracterizadas através realização de ensaios físicos-mecânicos. Assim, avaliaram-se as propriedades óticas, estruturais e por último, as propriedades de resistência mecânica. Adicionalmente, foi também determinada a retenção de *fillers*.

### **3.1. Produção de CNF/CMF**

Para dar início à produção de CNF/CMF, a pasta *kraft* branqueada de eucalipto, fornecida pela indústria, foi devidamente preparada. Nesta etapa foi determinado o teor de sólidos (TS) da pasta, e efetuada a desintegração e refinação da mesma, com o objetivo de se obter uma pasta adequada para se proceder ao desenvolvimento do trabalho. Os procedimentos encontram-se descritos detalhadamente no Anexo I.

A produção de CNF/CMF iniciou-se com a aplicação de pré-tratamentos químicos (oxidação mediada por TEMPO e carboximetilação) e enzimático (hidrólise enzimática), seguidos do tratamento mecânico no HPH. As metodologias adotadas, realizadas no DEQ-FCTUC, serão descritas nos subcapítulos seguintes.

### 3.1.1. Oxidação mediada por TEMPO

Na oxidação mediada por TEMPO, a pasta *kraft* de eucalipto refinada sofreu oxidação na presença de hipoclorito de sódio (NaClO), mediada pelo radical TEMPO, seguindo a metodologia reportada por Saito *et al.* (2007). Adicionaram-se as fibras refinadas (30 g, base seca) a um sistema reacional aquoso constituído por NaBr (0.1 g/g fibra) e TEMPO (0.016 g/g fibra), até perfazer uma consistência de 1 %. A mistura foi agitada durante 15 min, à temperatura ambiente, promovendo a dissolução de todos os reagentes. Por último, adicionou-se uma solução de NaClO (7.6 % v/v de cloro ativo), sendo testadas as quantidades 3 e 9 mmol/g fibra (Tabela 3.1, amostras T-0P3L e T-0P9L, respetivamente). A oxidação foi realizada a pH 10, adicionando-se gotas de uma solução de NaOH (0.1 M) para manter este valor. A reação estendeu-se durante 1-2 h, até o valor do pH se manter constante. Terminada a reação, as fibras oxidadas foram filtradas e lavadas com água destilada, até a condutividade da água de lavagem atingir os valores da condutividade da água destilada. Os cálculos relativos à quantidade de solução de NaClO adicionado nas duas reações e descrição experimental do processo encontram-se no Anexo II.

**Tabela 3.1** Descrição e apresentação das amostras obtidas por oxidação mediado por TEMPO.

Amostra	Fibras (g)	Quantidade de NaClO (mmol/g fibra)	Solução de NaClO (g)	NaBr (g)	Radical TEMPO (g)
T-0P3L	30	3	101.2	3	0.48
T-0P9L	30	9	303.6	3	0.48

### 3.1.2. Carboximetilação

Adotou-se para a reação de carboximetilação a metodologia publicada por Wågberg *et al.* (2008). Esta iniciou-se com a troca de solvente das fibras refinadas para etanol, seguindo-se a impregnação destas em isopropanol e MCA. A reação ocorreu num sistema constituído pelos solventes orgânicos isopropanol e metanol, na presença de NaOH, a 60 °C, durante 3 h. As fibras pré-tratadas foram filtradas e lavadas, primeiro com água destilada, de seguida com uma solução de ácido acético 0.1 M, para neutralizar a celulose e por último, novamente com água



destilada. Seguiu-se a impregnação das fibras carboximetiladas numa solução de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ , 4% w/v) durante 1 h, por forma a converter os grupos carboxílicos formados anteriormente para a forma sódio. Finalmente, procedeu-se à lavagem com água destilada, tal como anteriormente descrito.

Produziram-se duas amostras com diferentes graus de tratamento, encontrando-se na Tabela 3.2 as quantidades de reagentes usados em cada uma. No entanto, em algumas experiências foram necessárias algumas adaptações onde se variaram as quantidades de reagentes, solventes orgânicos e/ou tempo de reação, encontrando-se detalhadamente descritas no Anexo III.

**Tabela 3.2** Apresentação das amostras produzidas e quantidades de reagentes aplicados na reação de carboximetilação.

Amostra	Fibras (g)	MCA (g)	NaOH (g)	Razão NaOH/MCA
2C-0P9L	30	2.73	4.4	1.61
3C-0P27L	30	8.2	6.6	0.80

### 3.1.3. Hidrólise Enzimática

O pré-tratamento enzimático iniciou-se com a filtração da pasta previamente refinada para remover o excesso de água. As fibras foram colocadas num copo de 2 L e aquecidas num banho termostático a 60 °C, com agitação mecânica. De seguida, ajustou-se o pH das fibras para 5.5 com a solução tampão de citrato de sódio (1 M) aquecida a 50°C e juntou-se água quente (pH=5.5) até perfazer uma consistência de 3 %. Adicionou-se a respetiva quantidade de enzima, quando o sistema atingiu uma temperatura de cerca de 55 °C e prolongou-se a reação durante 30 min, sempre com agitação mecânica. Para terminar a reação, acrescentou-se 2 mL de uma solução de NaClO (2 ppm) e colocou -se o copo num banho de gelo. As condições reacionais aplicadas e a respetiva quantidade de enzima para cada amostra encontram-se na Tabela 3.3.

Neste caso, utilizou-se a enzima *Serzym 50*, uma endo-1.4-  $\beta$  -D-glucanase, com um tempo, temperatura e pH de atuação situados entre 30-60 min, 30-65°C e 4.5-7.7, respetivamente. Decidiu manter-se constantes a consistência das fibras, o pH, a temperatura e tempo de reação, variando-se apenas a concentração de enzima para as duas amostras produzidas, encontrando-se no Anexo IV resumidas as condições usadas. Todavia, testaram-se outras quantidades de enzima (Anexo IV).

**Tabela 3.3** Apresentação das amostras produzidas e condições reacionais aplicadas na hidrólise enzimática.

Amostra	Concentração de enzima (g enzima/ ton pasta)	Temperatura (°C)	Tempo de reação (min)	pH
E-0P400L	400	55	30	5.5
E-0P800L	800	54	30	5.5

### 3.1.4. Homogeneizador de Alta Pressão (HPH)

As fibras pré-tratadas foram sujeitas a tratamento mecânico no HPH por forma a reduzir o seu tamanho. Este procedimento foi realizado recorrendo ao equipamento GEA Niro Model Panther NS3006L (Figura 3.1), disponibilizado pelo RAIZ.

Para tal, a suspensão de fibras foi diluída para cerca de 1% de consistência. Relativamente ao número de passagens e pressão, aplicaram-se em todas as suspensões, duas passagens (“2P”) - uma a 500 bar e outra a 1000 bar-encontrando-se na Tabela 3.4 as respetivas denominações para cada amostra.

**Figura 3.1** Equipamento utilizado no tratamento mecânico das CNF/CMF.**Tabela 3.4** Denominação das amostras após a aplicação do tratamento mecânico.

	Oxidação mediada por TEMPO	Reação de Carboximetilação	Hidrólise Enzimática
Amostras	T-2P3L	2C-2P9L	E-2P400L
	T-2P9L	3C-2P27L	E-2P800L

## 3.2. Caracterização das CNF/CMF

As metodologias aplicadas na caracterização das CNF/CMF, realizadas no DEQ-FCTUC, serão descritas nos próximos subcapítulos. Para proceder à caracterização, determinou-se previamente a consistência, em duplicado, de cada amostra, de acordo com o procedimento apresentado no Anexo V.

### 3.2.1. Concentração de Grupos Carboxílicos

A aplicação de pré-tratamentos químicos às fibras de celulose, nomeadamente a oxidação mediada por TEMPO e carboximetilação, provocam alterações na superfície das fibras com a introdução de grupos carboxílicos. Assim, de modo a avaliar o estado de oxidação, determinou-

se a concentração destes grupos em cada amostra produzida. Já no tratamento enzimático, a superfície das fibras de celulose não sofre alterações. Na verdade, este pré-tratamento apenas facilita a desintegração das fibras de celulose, através da ação da enzima endoglucanase.

A determinação do teor de grupos carboxílicos efetuou-se recorrendo a titulações condutimétricas com NaOH (0.01 M), realizando pelo menos três réplicas para cada amostra. O procedimento encontra-se descrito no Anexo V.2. Para tal, determinaram-se os pontos de equivalência, construindo um gráfico (Figura V.2.1, Anexo V.2) com os respetivos valores da condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) em função do volume da solução de NaOH (mL) adicionada, permitindo o cálculo da concentração de grupos carboxílicos. Na realização deste procedimento utilizaram-se também soluções de NaCl (0.01 M) e HCl (0.1 M).

Ainda dentro do mesmo contexto, realizaram-se análises espectroscopia de infravermelho com reflexão total atenuada (ATR-FTIR), que permitiram identificar os grupos funcionais dos compostos presentes nas amostras. Através desta técnica não é possível quantificar a concentração de grupos carboxílicos nas amostras, mas é possível identificar as bandas características destes grupos, uma vez que cada grupo funcional absorve energia num número de onda característico, que permite a sua identificação. Neste caso específico, o grupo funcional  $\text{COO}^-$  absorve energia numa banda característica,  $1601\text{ cm}^{-1}$ , podendo observar-se o respetivo pico no espectro obtido (Ramer *et al.*, 2013; Lourenço *et al.*, 2017). Os espectros dos filmes das amostras foram obtidos através do espectrofotómetro *PerkinElmern* modelo *Frontier FT-NIR*, na gama de frequências de  $500$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ , com 64 scans e uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.2. Rendimento de Produção

O rendimento de produção corresponde ao material de menores dimensões presente numa dada amostra. Este parâmetro foi determinado em duplicado, através do processo centrifugação, onde se separou o material nanofibrilado (sobrenadante) do material não fibrilado ou parcialmente fibrilado, que se deposita na base do tubo de *falcon* devido à força centrífuga aplicada. Este procedimento encontra-se descrito detalhadamente no Anexo V.3.

O sobrenadante de centrifugação foi ainda utilizado para determinar o potencial zeta e a dimensão das partículas das respetivas amostras.

### 3.2.3. Potencial Zeta e Dimensão das Partículas

A determinação do potencial zeta tem como objetivo avaliar a carga superficial das amostras. Nas fibras onde se aplicaram pré-tratamentos químicos, ocorreu a introdução de grupos carboxílicos (através da formação intermédia de grupos aldeído, que poderão ainda estar presentes na amostra final) no caso da oxidação mediado por TEMPO e grupos carboximetil na reação de carboximetilação. Conseqüentemente, a presença destes grupos confere carga negativa às fibras, originando um potencial zeta negativo, sendo que este valor é mais negativo quanto maior a concentração destes grupos. O potencial zeta foi determinado por mobilidade eletroforética no equipamento *Zetasizer*, em triplicado, aplicando um potencial elétrico à suspensão da amostra a analisar (sobrenadante) colocada numa célula capilar com dois elétrodos. O mesmo equipamento foi utilizado para avaliar o tamanho das partículas por dispersão dinâmica de luz (DLS). Esta técnica permite medições entre 0.6 nm e 6 µm, sendo que as intensidades das distribuições do tamanho são obtidas através da análise do algoritmo CONTIN. No entanto, apesar de usada por diversos autores (Gamelas *et al.*, 2015; Qua *et al.*, 2011) esta técnica apenas permite a comparação entre amostras, uma vez que esta considera as fibras partículas esféricas, o que não corresponde à realidade.

### 3.2.4. Grau de Polimerização (DP)

O grau de polimerização foi obtido através da determinação da viscosidade intrínseca das CNF/CMF, usando uma solução de CED, baseado na norma ISO 5351. A viscosidade foi obtida pela determinação dos tempos de escoamento através de um capilar de um viscosímetro de 25 g de amostra de gel de CNF/CMF. Usando os valores da viscosidade obtidos, o DP foi calculado através da Equação de *Mark-Houwink* (Henriksson *et al.*, 2008), encontrando-se o procedimento descrito no Anexo V.4.

## 3.3. Produção de Folhas

De acordo com os objetivos traçados para o presente trabalho, a etapa seguinte consistiu na produção de folhas laboratoriais, a qual se iniciou com a preparação dos respectivos aditivos. A fibra utilizada foi previamente refinada num refinador cónico (*Schopper-Riegler* de  $\approx 32$ ). Foi também preparada uma suspensão aquosa de PCC com 1% (w/w) de consistência. Procurando reduzir a perda de aditivos durante o processo de formação das folhas, adicionou-se CPAM,

com nome comercial Percol<sup>®</sup>, preparando-se neste caso uma solução aquosa de 0.025% (w/w). Relativamente ao amido, preparou-se uma suspensão de 2.5% (w/w), à qual se adicionou um agente de colagem, o ASA. As CNF/CMF também foram diluídas para 0.2 % (w/w)

Para a produção de folhas com as CNF/CMF produzidas, procedeu-se à mistura de PCC com uma razão de 10:1 (w/w). Os procedimentos realizados na preparação dos aditivos encontram-se detalhados no Anexo VI.1.

Com o objetivo de determinar a consistência da suspensão de fibras e melhorar o rigor das pesagens da fibra em base seca, produziram-se pelo menos três folhas só com fibra. De seguida, procedeu-se à formação de folhas com 1.6 g, de modo a obter uma gramagem de cerca de 80 g/m<sup>2</sup> (folha seca), utilizando um formador descontínuo da MARVI (model 255/SA) apresentado na Figura 3.2 , disponibilizado pelo RAIZ.

Pretendendo-se estudar a influência das CNF/CMF nas propriedades do papel, foram produzidas diversas gamas de folhas, incorporando em cada uma os diferentes tipos de CNF/CMF obtidas (Tabela 3.4). Na Tabela 3.5 encontram-se descritas as quantidades usadas para a produção de uma folha com CNF/CMF.



**Figura 3.2** Formador MARVI (model 255/SA).

**Tabela 3.5** Quantidades usadas na produção de folhas com CNF/CMF.

<b>Aditivos</b>	<b>Quantidade (% , w/w)</b>	<b>Quantidade (g)</b>
<b>Fibra</b>	65.86	1.053
<b>PCC</b>	30.00	0.48
<b>Amido</b>	1.00	0.0158
<b>ASA</b>	0.12	0.002
<b>Percol<sup>®</sup></b>	0.02	0.00032
<b>CNF</b>	3.00	0.048
<b>Total</b>	100	1.6

Para além de folhas com CNF, foram sempre produzidas gamas de folhas sem CNF/CMF para comparação, para as quais se alterou apenas a quantidade das fibras, de 65.86% para 68.86%,

correspondendo a 1.102 g de fibra por cada folha produzida. As quantidades dos restantes aditivos (PCC, amido, ASA e CPAM) mantiveram-se iguais. No Anexo VI.2 encontra-se descrita detalhadamente a metodologia usada na produção de folhas.

Decidiu-se também produzir folhas com CNF/CMF sem agente de retenção, estudando assim a influência da eliminação deste aditivo da estrutura da folha. A aplicação da CPAM no processo de produção de papel está relacionada com a respetiva eficiência de fabricação, atuando desta forma como agente retenção. A incorporação deste aditivo no *furnish* potencia a retenção de finos, aditivos e agentes de colagem (Hubbe *et al.*, 2009). Por outro lado, promove uma melhor *runnability* na máquina de papel. Neste caso, as quantidades dos restantes aditivos usados mantiveram-se iguais às usadas nas folhas com CNF/CMF e CPAM (Tabela 3.5).

Devido a algumas condicionantes durante a elaboração deste trabalho, decidiu-se apenas realizar réplicas em algumas gamas de folhas, encontrando-se essa informação resumida na Tabela 3.6.

**Tabela 3.6** Resumo das réplicas realizadas para o estudo do potencial papeleiro.

Amostras	Folhas	
	Com CPAM	Sem CPAM
T-2P3L	-	-
T-2P9L	-	✓
2C-2P9L	✓	✓
3C-2P27L	✓	✓
E-2P400L	-	-
E-2P800L	-	-

### 3.4. Caracterização das Folhas Laboratoriais

Como referido no início do capítulo, a caracterização das folhas foi efetuada avaliando diversas propriedades, tais como, as propriedades estruturais, óticas e mecânicas, com o objetivo de avaliar o potencial papeleiro.

#### 3.4.1. Propriedades Estruturais, Mecânicas e Óticas

Após a secagem das folhas na sala condicionada, determinaram-se primeiramente as propriedades óticas (propriedades não destrutivas). De acordo com a norma ISO 187 a sala deve

ser mantida a uma temperatura e humidade constantes,  $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  e  $50\% \pm 2\%$ , respetivamente, controlando assim o efeito da temperatura, luz e exposição a vapores e líquidos na medição das propriedades das folhas.

As propriedades estruturais, de superfície e mecânicas das folhas foram determinadas após uma noite de condicionamento. O corte das folhas para a determinação das propriedades mecânicas, foi feito de acordo com a norma ISO 5269/1. Na Tabela 3.7 encontram-se descritas as propriedades determinadas, as respetivas unidades e normas, bem como os equipamentos utilizados.

**Tabela 3.7** Propriedades determinadas através dos ensaios físico-mecânicos realizados às folhas produzidas, unidades, a respetiva norma e equipamento.

	Propriedades	Unidade	Norma	Equipamento
Óticas	Brancura	%	ISO 2470	L&W Elrepho
	Opacidade	%	ISO 2471	L&W Elrepho
	Coefficiente de dispersão de luz (CEDL)	$\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$	ISO 9416	L&W Elrepho
Estruturais	Gramagem	$\text{g m}^{-2}$	ISO 536	Mettler HK 160
	Espessura	$\mu\text{m}$	ISO 534	Micrómetro SE 051 D2
	Índice de mão	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	ISO 534	-
	Resistência ao ar ( <i>Gurley</i> )	$\text{s } 100 \text{ mL}^{-1}$	ISO 5636-5	Gurley SE 121
	Rugosidade de <i>Bendtsen</i>	$\text{mL min}^{-1}$	ISO 8791-2	L&W Bendtsen
Mecânicas	Resistência à Tração	$\text{N m}^{-1}$	ISO 1924-2	Alwetron TH1
	Resistência ao Rebentamento	kPa	ISO 2758	Burst-o-matic
	Resistência ao Rasgamento	$\text{m N}^{-1}$	ISO 1974	Elmendorf 125
	Método de <i>Scott-Bond</i>	$\text{J m}^{-2}$	TAPPI 403	Internal Bond Tester

### 3.4.2. Retenção de *Fillers*

Como foi referido no capítulo 2.1.3, a incorporação de PCC nas folhas de impressão e escrita, promove uma diminuição dos custos do papel, melhora a drenabilidade durante a sua formação e os níveis de brancura e lisura. Por outro lado, um aumento significativo de PCC causa uma diminuição da resistência mecânica da folha, já que este *filler* prejudica a ligação entre as fibras, ficando apenas retido nos espaços vazios entre estas.

Após a formação das folhas calculou-se a percentagem de *fillers* efetivamente presente nestas pelo método de calcinação, a  $525^{\circ}\text{C}$ , durante 16 h, de acordo com a norma TAPPI 211. Através desta metodologia ocorre a decomposição da matéria orgânica numa dada quantidade de papel, permanecendo no fim, apenas matéria inorgânica. Determinada esta percentagem foi possível

calcular a respetiva retenção de *fillers* presente na folha. O procedimento efetuado em duplicado para cada gama de folhas e encontra-se descrito no Anexo VI.3.





## **Capítulo 4. Resultados e Discussão**

No presente capítulo serão analisados e discutidos todos os resultados da aplicação das diferentes metodologias para a produção e caracterização das CNF/CMF, bem como os obtidos nos ensaios físicos realizados às folhas produzidas.

Inicialmente será analisada a influência dos pré-tratamentos usados na produção de CNF/CMF, apresentando-se os resultados da caracterização destas obtidos pré e após aplicação de tratamento mecânico. Por último, será discutida o efeito das CNF/CMF nas propriedades do papel, analisando os resultados provenientes dos ensaios físico-mecânicos realizados às folhas laboratoriais.

### **4.1. Caracterização das fibrilas após o Pré-Tratamento**

A etapa de caracterização após a aplicação dos diferentes pré-tratamentos foi fundamental, servindo desta forma para avaliar as características físicas e químicas de cada amostra. Para além disso, serviu também para posteriormente perceber a influência do tratamento mecânico nas propriedades das CNF/CMF. Por outro lado, na literatura são encontrados poucos, ou mesmo nenhuns, estudos de caracterização das fibrilas após a aplicação do pré-tratamento, existindo diversos após a aplicação do tratamento mecânico.

Como referido no Capítulo 3, para proceder à caracterização das amostras, determinaram-se previamente as consistências das mesmas após a aplicação do pré-tratamento. Esta etapa foi realizada para promover uma pesagem rigorosa da quantidade necessária de amostra (base seca) usada nos diferentes métodos de caracterização, encontrando-se no Anexo VII os valores obtidos para cada amostra.

De modo a facilitar leitura dos resultados apresentados, a denominação detalhada de cada amostra consta do Anexo VII.

#### **4.1.1. Concentração de Grupos Carboxílicos**

Como referido no Capítulo 2.4.3, a aplicação dos pré-tratamentos químicos, oxidação mediada por TEMPO e carboximetilação, introduz à superfície das fibras grupos carboxílicos. A oxidação das fibras de celulose mediada pelo radical TEMPO é iniciada pela adição da solução de NaClO, ocorrendo a conversão dos grupos hidroxilo da posição C6 em grupos aldeídos e

carboxílicos (Isogai *et al.*, 2011). A concentração dos grupos carboxílicos depende da quantidade de NaClO adicionada ao sistema reacional (mmol/g fibra) (Saito *et al.*, 2007). Na reação de carboximetilação também ocorre a modificação da superfície das fibras, com a introdução de grupos carboximetil na posição C2, C3 ou C6, através da adição de MCA, na presença de NaOH (Junka, 2014). No caso do pré-tratamento enzimático, este apenas facilita a quebra das fibras de celulose devido à ação da enzima endoglucanase (Henriksson *et al.*, 2007). A concentração de grupos carboxílicos foi determinada, como referido anteriormente, através de titulações condutimétricas, apresentando-se na Tabela 4.1 os valores médios de cada amostra e os respetivos desvios padrão.

**Tabela 4.1** Concentração média de grupos carboxílicos em cada amostra.

<b>Amostra</b>	<b>Concentração média de grupos carboxílicos (mmol/g)</b>
T-0P3L	0.84 ± 0.09
T-0P9L	1.17 ± 0.06
2C-0P9L	0.45 ± 0.02
3C-0P27L	0.80 ± 0.01
E-0P400L	0.26 ± 0.03
E-0P800L	0.30 ± 0.06

Observando os resultados na Tabela 4.1, e relativamente à oxidação mediada por TEMPO (amostras T-0P3L e T-0P9L), ao triplicar a quantidade de solução de NaClO (3 para 9 mmol/g fibra), como seria de esperar, verificou-se um aumento no teor de grupos carboxílicos. O incremento da quantidade de agente oxidante no sistema TEMPO/NaBr/NaClO, promoveu a conversão dos grupos hidroxilo da posição C6 em grupos carboxílicos, traduzindo-se num aumento de cerca de 39 %.

Por outro lado, no que diz respeito à carboximetilação (amostras 2C-0P9L e 3C-0P27L, triplicando a quantidade de MCA, a concentração de carboxílicos quase duplicou. No entanto, é importante referir que na reação de carboximetilação, contrariamente ao que acontece na oxidação mediada por TEMPO, a adição de agente de eterificação, MCA, por si só não aumenta a concentração de grupos carboxílicos. De facto, da amostra 2C-0P9L para a 3C-0P27L, a quantidade de NaOH foi aumentada cerca de 1.5 vezes. O NaOH tem um papel importante na reação já que, para além de ativar a celulose (reação de mercerização), permite que a reação de eterificação ocorra em condições alcalinas, evitando a reticulação (*cross-linking*) entre as moléculas de CMC, que ocorreria caso o pH fosse ácido (Hong, 2013). Por outro lado, os

solventes e quantidades usadas no sistema reacional, tempo e temperatura da reação são fatores que influenciam a reação de carboximetilação (Rajput *et al.*, 2015; Naderi *et al.*, 2016).

Wågberg *et al.* (2008), determinou a concentração de grupos carboxílicos através de titulações condutimétricas, antes da aplicação do tratamento mecânico, obtendo cerca de 0.545 mmol/g. Esta concentração comparada com a obtida no presente trabalho (0.45 mmol/g) é relativamente superior. No que diz respeito à reação 3C-0P27L, não se encontraram valores na literatura para termos comparativos.

Segundo Tarrés *et al.* (2016), o teor de grupos carboxílicos das amostras obtidas através da aplicação do pré-tratamento enzimático apresentam um teor de carboxílicos de cerca de 0.076 mmol/g, ou seja, apresentam valores residuais. No presente trabalho, as amostras E-0P400L e E-0P800L (Tabela 4.1), apresentam uma concentração média de grupos carboxílicos de cerca de 0.26 e 0.30 mmol/g, respetivamente. Considerando que não se procedeu à lavagem das fibrilas após o pré-tratamento, e que a hidrólise enzimática não modifica a superfície das fibras de celulose, os resultados obtidos podem ser consequência da presença de quantidades de soluções tampão, NaClO e enzima, que desta forma provocam alterações nos respetivos valores da condutividade no momento da realização das titulações condutimétricas.

#### **4.1.2. Rendimento de Produção**

A aplicação de pré-tratamentos químicos facilita, posteriormente, o tratamento mecânico devido às forças repulsivas existentes entre as fibrilas, consequência da introdução de grupos carboxílicos à sua superfície, promovendo assim a quebra das cadeias de celulose até a escala nano. (Lavoine *et al.*, 2012). No caso do tratamento enzimático, este apenas facilita a desintegração das fibras de celulose em microfibras, através da ação da enzima endoglucanase que ataca a zona amorfa da cadeia polimérica (Osong *et al.*, 2016; Henriksson *et al.*, 2007). Nestes casos específicos, de métodos combinados, o rendimento de produção refere-se à quantidade de material nanométrico/micrométrico presente na amostra, indicando a eficiência do pré-tratamento. Os valores médios obtidos para cada amostra encontram-se apresentados na Tabela 4.2, assim como os respetivos desvios padrão.

**Tabela 4.2** Rendimento de produção médio obtido para cada amostra.

<b>Amostra</b>	<b>Rendimento médio de produção (%)</b>
T-0P3L	17.4 ± 2.1
T-0P9L	26.3 ± 0.6
2C-0P9L	22.1 ± 1.9
3C-0P27L	27.1 ± 1.6
E-0P400L	8.5 ± 0.1
E-0P800L	8.5 ± 1.7

O aumento da concentração de grupos carboxílicos (Tabela 4.1) provocou, como seria de esperar, um aumento nos rendimentos de produção, comparando apenas valores de amostras com o mesmo pré-tratamento (Tabela 4.2). Da reação T-0P3L para a reação T-0P9L houve um aumento de cerca de 51 %, enquanto que na reação 2C-0P9L para a 3C-0P27L, o aumento foi cerca de 23%. Estes valores, de certa forma baixos, confirmam a presença de uma quantidade elevada de fibras de tamanhos elevados.

Comparando os valores dos rendimentos obtidos com o respetivo teor de grupos carboxílicos, concluiu-se que as amostras carboximetiladas apresentam em média um rendimento superior, para um menor teor de grupos carboxílicos, quando comparadas com as amostras obtidas por oxidação mediada por TEMPO. Isto pode ser consequência da introdução de grupos carboxílicos ocorrer nas posições C2, C3 ou C6 (na reação de carboximetilação), face à oxidação seletiva na posição C6 (reação mediada por TEMPO), ou seja, a primeira promove uma maior quebra das ligações  $\beta$  da glicose.

De acordo com a Tabela 4.2, no caso da hidrólise enzimática, ambas as amostras apresentam um rendimento baixo. Não ocorrendo a introdução de grupos carboxílicos à superfície das fibras, e considerando apenas que este pré-tratamento apenas promove a quebra das cadeias do polímero de celulose, os valores de rendimento obtidos não se podem relacionar diretamente com o teor de carboxílicos, mas sim com a atividade e quantidade de enzima aplicada. Deste modo, seria expetável que a amostra E-0P800L apresentasse um rendimento superior quando comparada com a amostra E-0P400L, visto que se aplicou uma maior quantidade de enzima. Como tal não ocorreu, assume-se que podem ter ocorrido problemas durante a separação do centrifugado do sobrenadante, alterando deste modo os valores finais.

### 4.1.3. Potencial Zeta

O potencial zeta é um parâmetro que permite avaliar as interações electrostáticas entre as partículas, sendo fundamental na compreensão da estabilidade das amostras (Kaszuba *et al.*, 2010).

A carga superficial das amostras produzidas foi determinada através da medição do potencial zeta do sobrenadante obtido após a centrifugação. A aplicação dos respetivos pré-tratamentos químicos provocou modificações na superfície das fibras, como consequência da introdução de grupos carboxílicos, conferindo assim um potencial zeta negativo às amostras (Gamelas *et al.*, 2015; Isogai *et al.*, 2011). Na Tabela 4.3 encontram-se os valores médios de potencial zeta obtidos para cada amostra bem como os respetivos desvios padrão.

**Tabela 4.3** Potencial zeta médio obtido para cada amostra.

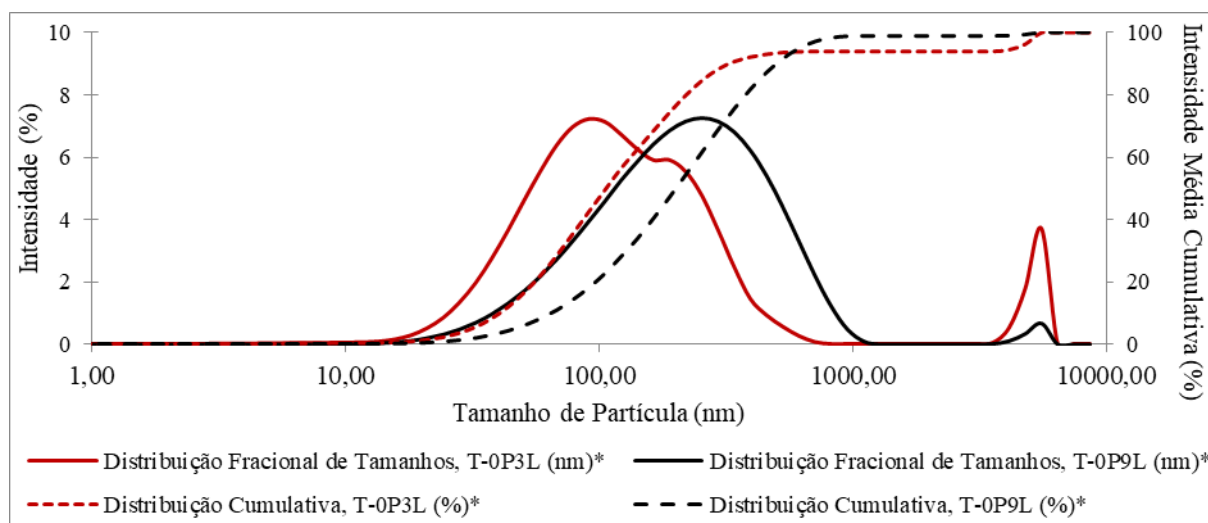
Amostra	Potencial Zeta (mV)
T-0P3L	$-39.5 \pm 4.1$
T-0P9L	$-38.7 \pm 2.4$
2C-0P9L	$-34.2 \pm 0.5$
3C-0P27L	$-34.1 \pm 0.6$
E-0P400L	$-12.2 \pm 2.3$
E-0P800L	$-19.3 \pm 1.6$

Os valores de potencial zeta obtidos para cada amostra, onde se aplicaram pré-tratamentos químicos, encontram-se na zona de estabilidade, ou seja, entre  $\pm 30$  e  $\pm 40$  (Chernyaev, 2015). Observando os potenciais zeta obtidos e comparando as reações de oxidação mediada por TEMPO e de carboximetilação, é possível concluir que a primeira promoveu um potencial zeta ligeiramente mais negativo. No entanto, face ao teor de carboxílicos obtidos nas amostras TEMPO (Tabela 4.1), o potencial zeta da amostra T-0P9L deveria ser um pouco superior (mais negativo) quando comparado com a amostra T-0P3L. Posto isto, o mesmo deveria acontecer quando se comparam os valores dos potenciais zeta das amostras 3C-0P27L e 2C-0P9L (carboximetiladas).

Já os potenciais zeta das amostras E-0P400L e E-0P800L estão em concordância com o teor de grupos carboxílicos (valores residuais). Neste caso, visto que os respetivos valores de potencial zeta estão fora do intervalo de estabilidade, estas amostras são consideradas instáveis.

#### 4.1.4. Distribuição do Tamanho de Partícula

A distribuição dos tamanhos das partículas de cada amostra foi determinada através da análise do sobrenadante por dispersão dinâmica de luz no equipamento *Zetasizer*. Nas Figura 4.1, 4.2 e 4.3 encontram-se apresentadas as distribuições médias cumulativas e de frequência, em intensidade, obtidas para a oxidação mediada por TEMPO, carboximetilação e hidrólise enzimática, respetivamente. Encontram-se no Anexo VII, os gráficos que foram usados para a realização dos apresentados de seguida, bem como as tabelas com os valores dos picos e respectivas intensidades.



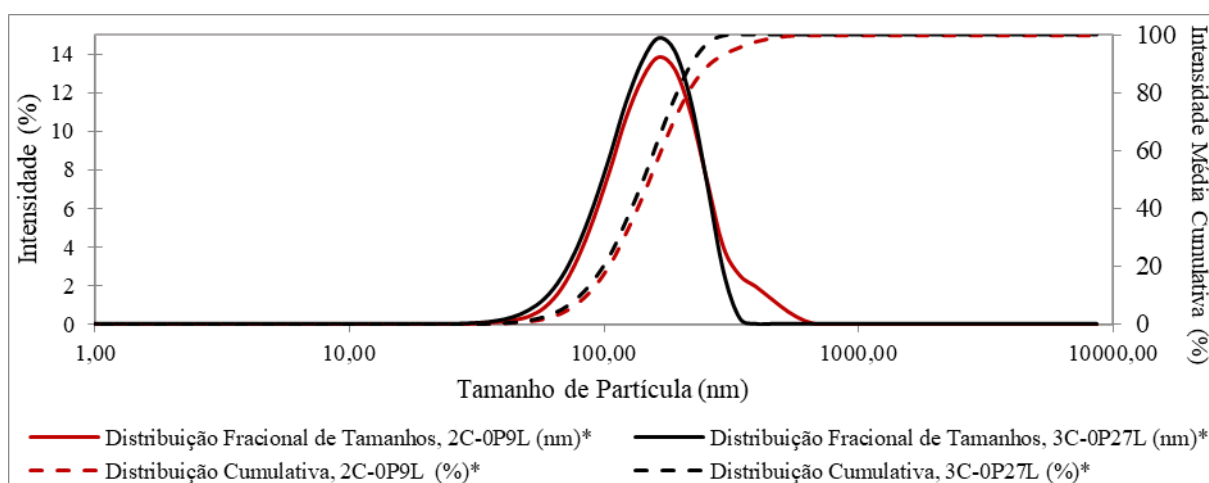
\*Média de 3 Ensaios

**Figura 4.1** Influência da aplicação de diferentes graus de oxidação na distribuição de tamanho de partículas (oxidação mediada por TEMPO).

Como referido anteriormente, os valores obtidos servem meramente para comparação entre amostras, pois esta técnica considera as fibras como esferas, atribuindo-lhes um diâmetro equivalente, o que não corresponde à realidade. No caso da oxidação mediada por TEMPO, com o aumento do grau de oxidação (3 para 9 mmol/g fibra), que consequentemente se traduziu num maior rendimento de material nanofibrilado (Tabela 4.2), seria de esperar um maior número de partículas com tamanhos inferiores na amostra T-0P9L. Pela observação da Figura 4.1, é possível concluir que a amostra T-0P3L apresenta uma distribuição média de tamanhos de partícula menores, quando comparado com a amostra T-0P9L. Neste caso, podem ter ocorrido problemas durante as medições, ou por outro lado, este resultado pode ser consequência da presença de aglomerados de partículas.

Assim sendo, seria importante a avaliação deste parâmetro mediante a utilização de métodos mais frequentes pesquisados na literatura, como por exemplo, recorrendo à técnica de AFM ou TEM (Kangas *et al.*, 2014; Wågberg *et al.*, 2008; Mandal *et al.*, 2011; Osong *et al.*, 2016).

Na Figura 4.2 encontram-se apresentados os valores da distribuição média de tamanhos obtidos, bem como a intensidade média cumulativa após a aplicação do pré-tratamento de carboximetilação. Neste caso, e como era expectável, aumentando a intensidade de pré-tratamento ocorreu uma ligeira redução do tamanho das partículas, ou seja, a amostra 3C-0P27L apresenta um maior número de partículas de menores dimensões, quando comparada com a amostra 2C-0P9L, seguindo a tendência dos valores de rendimento anteriormente apresentados (Tabela 4.2).



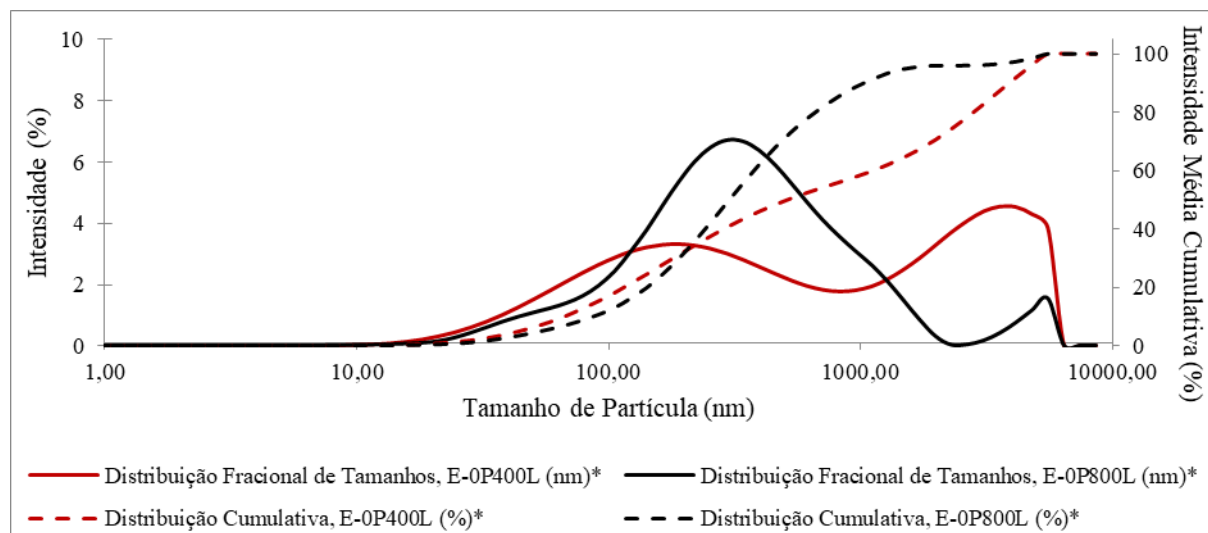
\*Média de 3 Ensaios

**Figura 4.2** Influência da aplicação de diferentes razões NaOH/MCA na distribuição de tamanho de partículas (reação de carboximetilação).

O tamanho médio das partículas da amostra 3C-0P27L, com um rendimento de 27.1 %, ronda os 159 nm, enquanto que a 2C-0P9L apresenta um tamanho médio de cerca de 179 nm, com um rendimento de 22.1 %, considerando apenas o primeiro pico de cada medição realizada (Anexo VII).

Pela observação da Figura 4.3, as amostras onde se aplicou o pré-tratamento enzimático apresentam uma distribuição de tamanhos média superior, quando comparado com as distribuições dos pré-tratamentos químicos. Por outro lado, é possível verificar uma diminuição nos respetivos tamanhos na amostra E-0P800L, quando comparada com a E-0P400L. É um resultado esperado, tendo em conta que se aplicou uma maior quantidade de enzima na primeira, mas neste caso, não está em concordância com o rendimento obtido (Tabela 4.2). Assim, confirma-se que ocorreram problemas durante a determinação do rendimento da amostra E-0P800L, fazendo sentido, neste caso, um rendimento superior.





\*Média de 3 Ensaios

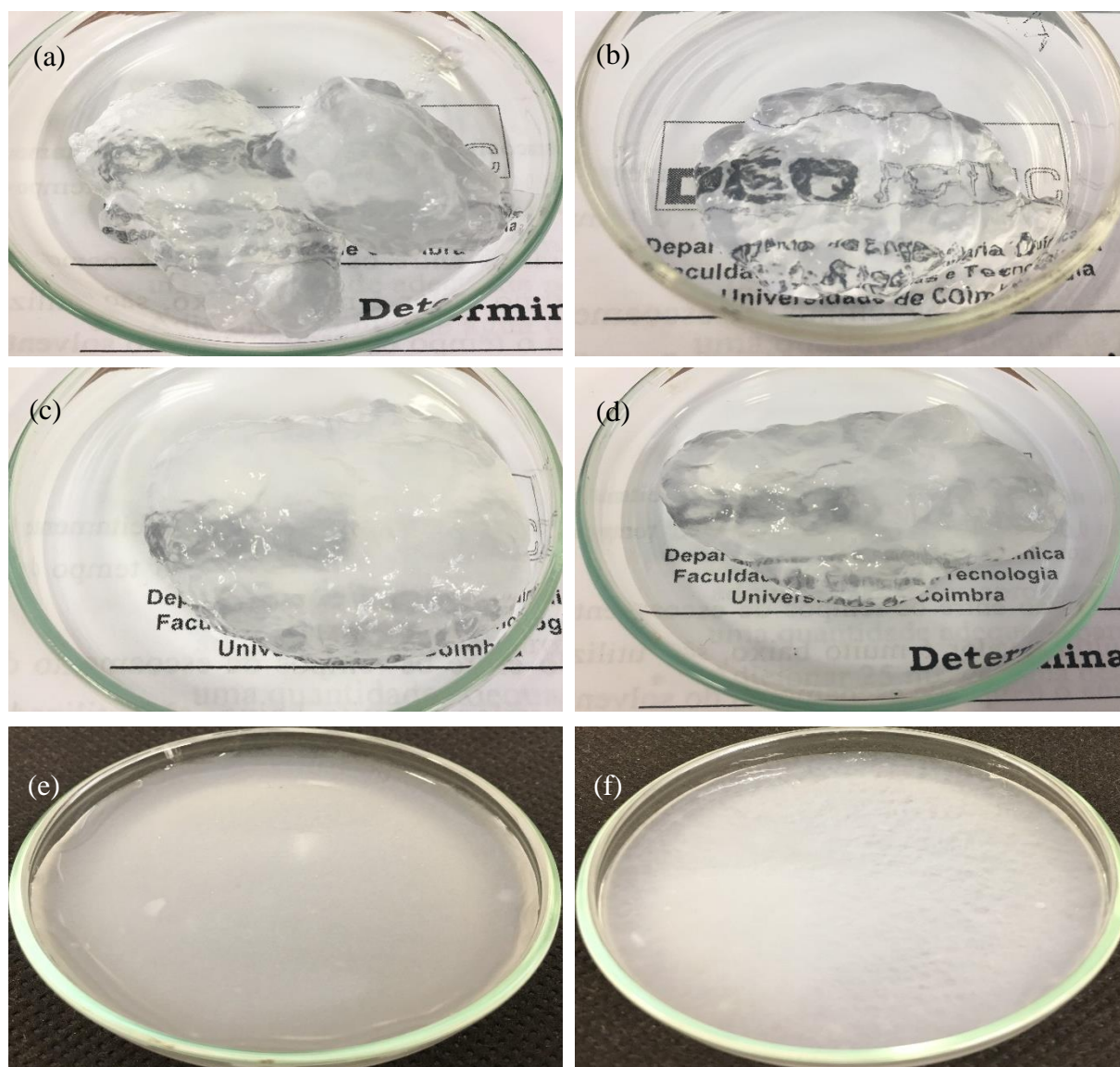
**Figura 4.3** Influência da aplicação de diferentes quantidades de enzima na distribuição de tamanho de partículas (hidrólise enzimática).

## 4.2. Caracterização das CNF/CMF após o tratamento mecânico

A aplicação do tratamento mecânico após os diferentes pré-tratamentos foi realizada com o intuito de reduzir o tamanho das partículas, formando-se um gel com uma baixa concentração de sólidos. Esta metodologia (método combinado), surgiu como uma via alternativa à produção de CNF/CMF através da aplicação simples do tratamento mecânico, visto que este, para além do elevado gasto energético, também provoca problemas de entupimento no HPH. Chakraborty *et al.* (2005), produziu nanocelulose aplicando cerca de 12 500 rotações no PFI às fibras de celulose. Concluiu que este valor corresponde aproximadamente a 50-100 vezes mais que a energia de refinação usada no processo de produção de papel. No entanto, no presente trabalho não se realizou nenhum estudo relacionado com o gasto energético.

Como referido anteriormente, após a aplicação de cada pré-tratamento, seguiu-se o tratamento mecânico no HPH, obtendo-se um gel transparente, como se pode observar na Figura 4.4. Neste caso, não se variou a energia do tratamento, aplicando-se sempre duas passagens (500 e 1000 bar). No presente subcapítulo, irão ser apresentados os resultados obtidos, no que respeita à caracterização após a homogeneização das amostras no HPH. É importante referir, que a análise dos resultados dos testes papeleiros foi efetuada tendo em conta apenas a caracterização realizada após o tratamento mecânico.

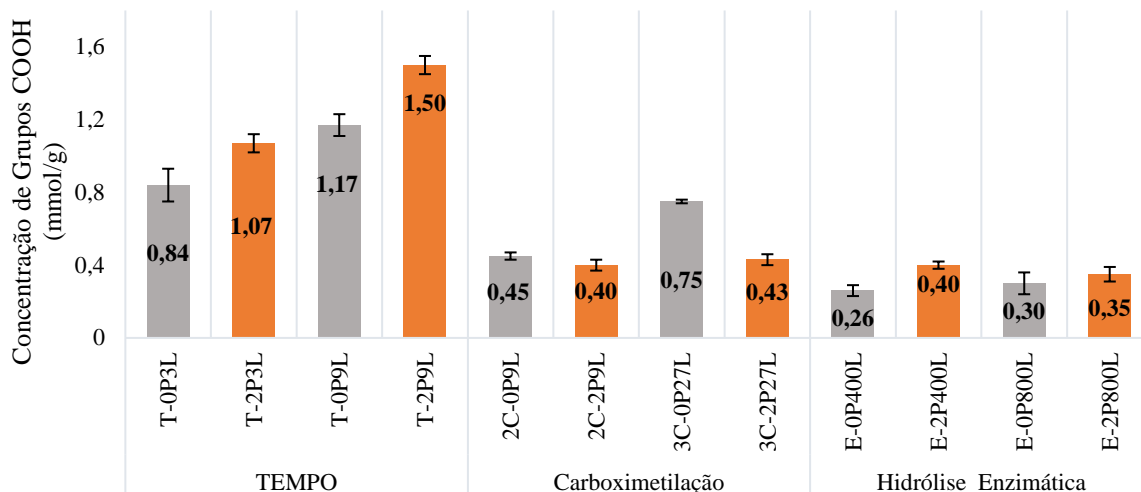
De modo a iniciar a etapa de caracterização após o tratamento mecânico, determinaram-se previamente as consistências das CNF/CMF produzidas, encontrando-se os valores obtidos no Anexo VII.



**Figura 4.4** Apresentação do gel de CNF/CMF após a aplicação do tratamento mecânico no HPH: (a) CNF T-2P3L, (b) CNF T-2P9L, (c) CNF 2C-2P9L, (d) CNF 3C-2P27L, (e) CMF E-2P400L e (f) CMF E-2P800L.

#### 4.2.1. Concentração de Grupos Carboxílicos

Após a aplicação do tratamento mecânico, procedeu-se à determinação da concentração dos grupos carboxílicos para cada uma das CNF/CMF, encontrando-se na Figura 4.5 os valores obtidos, bem como respetivos desvios padrão.



**Figura 4.5** Concentração de grupos carboxílicos (mmol/g) após a aplicação do pré-tratamento e pós-homogeneização das fibras no HPH.

Apesar do tratamento mecânico apenas influenciar o tamanho das CNF/CMF, é possível concluir pela observação da Figura 4.5, que a aplicação deste promoveu um aumento das respectivas concentrações de grupos carboxílicos das CNF obtidas através da oxidação mediada por TEMPO. Neste caso, ocorreu um incremento de cerca de 27 e 28% no teor de grupos carboxílicos nas CNF T-2P3L e T-2P9L, respectivamente. A passagem das amostras no HPH provocou a quebra das cadeias do polímero de celulose, que, provavelmente, promoveu uma maior disponibilidade dos grupos carboxílicos durante a realização das titulações condutimétricas, traduzindo-se no respetivo aumento dos mesmos.

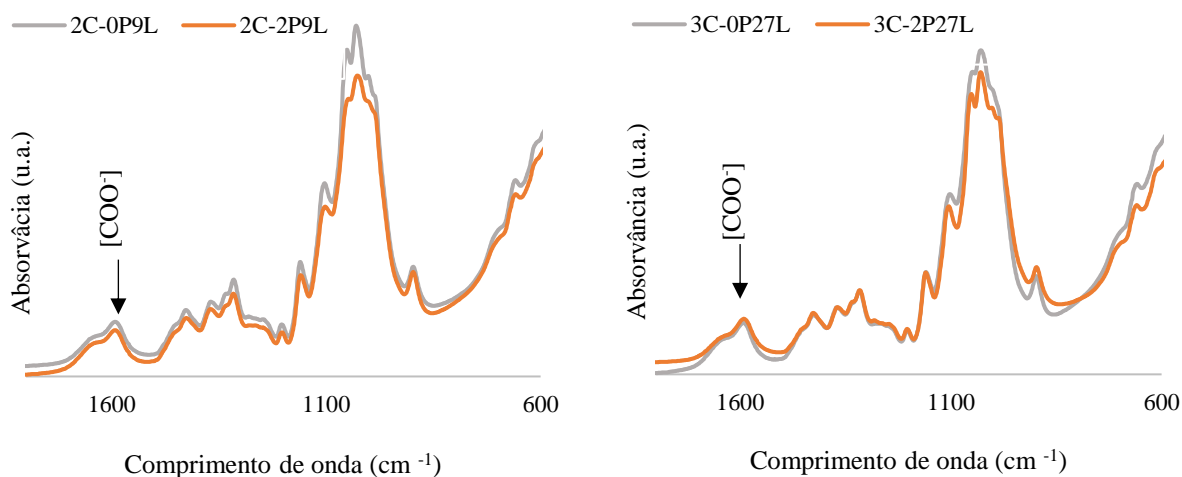
Na Tabela 4.4 encontram-se os valores das concentrações de grupos carboxílicos obtidos no presente trabalho e valores retirados da literatura. Isogai *et al.* (2011) e Rodionova *et al.* (2013), produziram CNF e determinaram o teor de grupos carboxílicos usando as mesmas metodologias aplicadas no presente trabalho. Analisando os valores obtidos pelos dois autores, verifica-se que os valores determinados vão de encontro com os valores de Isogai *et al.* (2011). Já o mesmo não acontece quando se compara com Rodionova *et al.* (2013).

**Tabela 4.4** Comparação da concentração de grupos carboxílicos obtidos no presente trabalho, com valores retirados da literatura.

Quantidade de NaClO adicionado (mmol/g fibra)	Concentração de grupos carboxílicos (mmol/g)		
	Presente Trabalho	Isogai <i>et al.</i> , 2011	Rodionova <i>et al.</i> , 2013
3 mmol/ g fibra	1.07	1.05	0.7
9 mmol/ g fibra	1.50	1.55	1.1

Analisando o teor de grupos carboxílicos após o tratamento mecânico das amostras carboximetiladas (Figura 4.5), notou-se que a CNF 2C-2P9L apresenta, aproximadamente, a mesma concentração de grupos antes e pós-homogeneização. Tendo em conta que o tratamento mecânico apenas promove a redução do tamanho das fibrilas, estes valores são os mais corretos. Todavia, ocorreu uma divergência no resultado obtido relativamente à concentração de grupos carboxílicos da CNF 3C-2P27L, em comparação com os valores obtidos na CNF 2C-2P9L e nas CNF TEMPO (T-2P3L e T-2P9L). Neste caso, ocorreu uma diminuição dos mesmos após homogeneização no HPH das amostras.

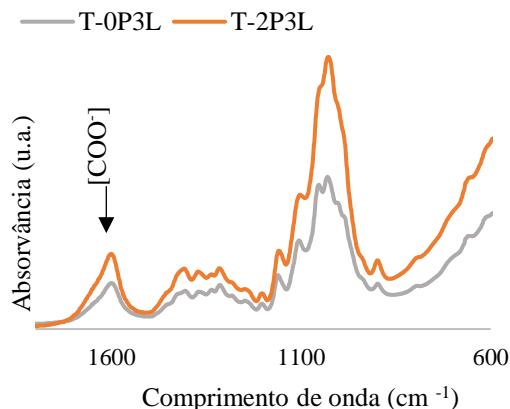
Ankerfors (2012), determinou o teor de grupos carboxílicos em amostras carboximetiladas antes da aplicação do tratamento mecânico, afirmando que a respetiva concentração não varia após a homogeneização. Pela observação da Figura 4.5, é possível notar que a passagem da amostra 2C-0P9L no HPH não provocou a variação no teor de grupos carboxílicos, apresentando uma concentração semelhante. Em contrapartida, o mesmo não acontece com a CNF 3C-2P27L. Com o objetivo de tentar perceber esta divergência, realizaram-se análises ATR-FTIR às amostras carboximetiladas antes e após a homogeneização, apresentando-se os respetivos espectros na Figura 4.6.



**Figura 4.6** Espectros ATR-FTIR das amostras carboximetiladas.

Através da observação dos picos na zona dos  $1601\text{ cm}^{-1}$  nos espectros da Figura 4.6, correspondentes ao grupo funcional  $\text{COO}^-$ , concluiu-se que a passagem da amostra 3C-0P27L (linha cinzenta) no HPH não provocou a redução de grupos carboxílicos na CNF 3C-2P27L (linha laranja), como foi determinado através de titulações condutimétricas (Figura 4.5). Verificam-se assim, picos idênticos nos espectros, acontecendo o mesmo para a amostra 2C-0P9L, onde os picos também são semelhantes, estando de acordo com o teor de grupos

carboxílicos (Figura 4.5). Foram também realizadas análises ATR-FTIR numa amostra TEMPO, de modo a confirmar esta tendência, estando apresentados na Figura 4.7 os respetivos espectros.



**Figura 4.7** Espectros de ATR-FTIR das amostras T-0P3L e T-2P3L (TEMPO).

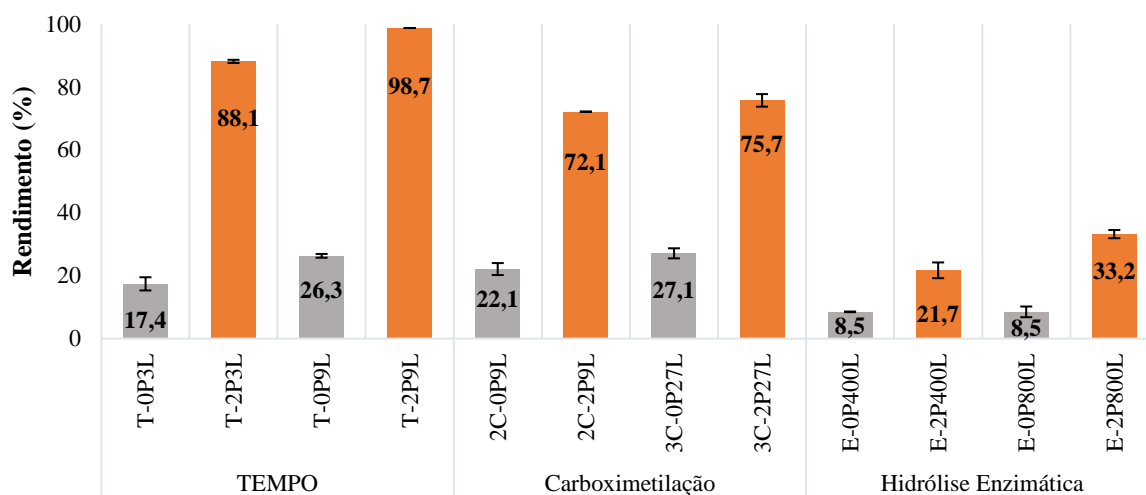
Pela observação da Figura 4.5, o teor de carboxílicos aumenta após a homogeneização da amostra T-0P3L. Esta tendência é confirmada, observando a Figura 4.7, onde a intensidade do pico da CNF T-2P3L (linha laranja), é claramente superior quando comparado com o pico antes da aplicação do tratamento mecânico (T-0P3L, linha cinzenta). Posto isto, é possível que tenham ocorridos problemas de amostragem, dificultando a realização das titulações condutimétricas. Não sendo possível quantificar o teor de grupos carboxílicos através de análises ATR-FTIR, assume-se desta forma que a CNF 3C-2P27L está ligeiramente mais “carregada” que a CNF 2C-2P9L.

Face ao que foi referido relativamente à presença de grupos carboxílicos nas amostras onde se aplicou o pré-tratamento enzimático (Seção 4.1.1), o mesmo se pode afirmar após a aplicação do tratamento mecânico, ou seja, as CMF enzimáticas apenas apresentam quantidades residuais de grupos carboxílicos (Tárres *et al.*, 2016).

#### 4.2.2. Rendimento de Produção

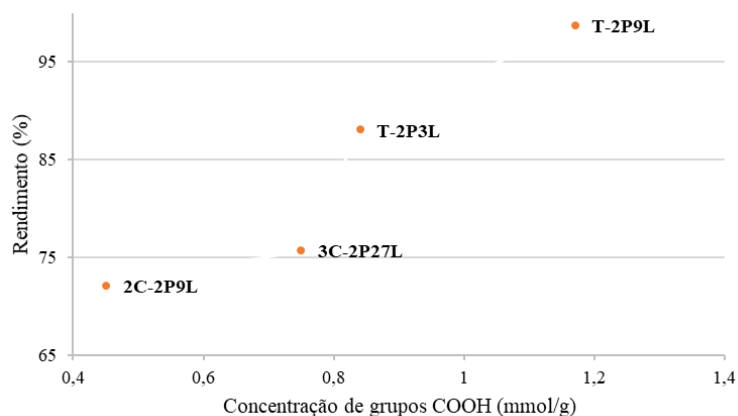
Na Figura 4.8 são apresentados os rendimentos médios de produção obtidos para cada amostra, após o pré-tratamento e pós-homogeneização. Pela observação da Figura 4.8, é claramente notória a influência do tratamento mecânico no rendimento das CNF/CMF produzidas. A aplicação dos pré-tratamentos químicos facilita posteriormente a aplicação do tratamento mecânico, sendo influenciado não só pela introdução de grupos funcionais com carga negativa

à superfície das fibras (mantêm as fibrilas separadas devido à presença de forças repulsivas), mas também pelo facto de estes grupos estarem na forma sódio, aumentando o efeito da delaminação das fibrilas (Junka, 2014, Nechyporchuk *et al.*, 2016; Lavoine *et al.*, 2012; Naderi *et al.*, 2014, 2016). Relativamente à aplicação do tratamento mecânico nas amostras onde se aplicou o pré-tratamento enzimático, apesar de estas apresentarem rendimentos relativamente mais baixos, quando comparando com as restantes CNF, os valores obtidos podem ser considerados positivos, tendo em consideração valores encontrados na literatura (Tarrés *et al.*, 2016).



**Figura 4.8** Rendimento de produção após a aplicação do pré-tratamento e pós-homogeneização das fibras no HPH.

Na Figura 4.9 é apresentada a evolução do rendimento de produção das CNF finais em função da concentração de grupos carboxílicos após a aplicação dos pré-tratamentos químicos.



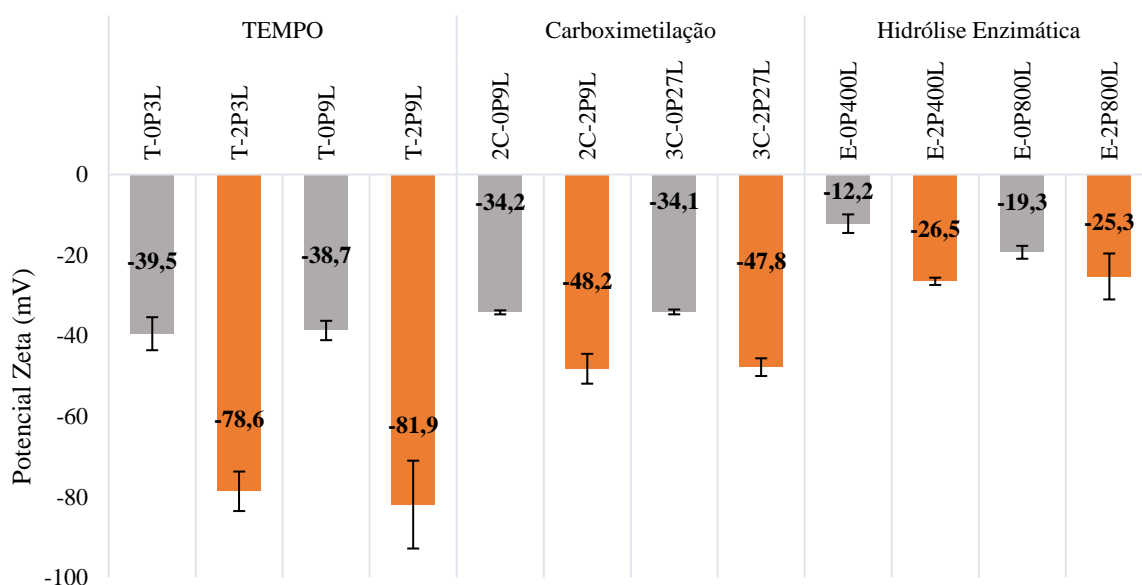
**Figura 4.9** Apresentação do rendimento de produção das CNF/CMF em função da concentração de grupos carboxílicos das amostras pré-tratadas.

Comparando os valores do teor de carboxílicos com o rendimento das diferentes CNF, após a homogeneização, é possível observar uma relação entre elas: quanto maior o teor de grupos COOH (mmol/g), maiores serão as forças repulsivas entre as CNF, traduzindo-se assim num maior quantidade de material nanofibrilado.

Relativamente às CMF enzimáticas, tendo em conta a natureza do pré-tratamento, a existência de menores forças repulsivas entre as fibrilas traduziu-se numa menor eficiência do tratamento mecânico. No entanto, de acordo com o estudo realizado por Tarrés *et al.* (2016), variando parâmetros, tais como o pH, temperatura de reação, consistência das fibras e concentração de enzima, este apenas conseguiu CMF enzimáticas com rendimentos entre 14 e 39%.

### 4.2.3. Potencial Zeta

Os valores do potencial zeta e dos desvios padrão das respectivas CNF/CMF encontram-se representados a laranja na Figura 4.10.



**Figura 4.10** Potencial zeta após a aplicação do pré-tratamento e pós-homogeneização das fibras no HPH.

De acordo com o que foi referido anteriormente, na secção 4.1.3, o valor negativo de potencial zeta é consequência da presença de grupos carboxílicos na superfície das CNF. Logo, observando a concentração grupos carboxílicos das CNF T-2P3L e T-2P9L, representadas a laranja na Figura 4.10, os valores de potencial zeta encontram-se concordantes com o teor de grupos carboxílicos, ou seja, quanto maior a concentração destes grupos, mais negativo será o potencial zeta. No caso das CNF carboximetiladas, não se observa o mesmo princípio constatado nas CNF TEMPO, ou seja, era expectável um potencial zeta superior na CNF 3C-



2P27L, quando comparado com o valor obtido para a CNF 2C-2P27L. Porém, ambas situam-se no intervalo de estabilidade.

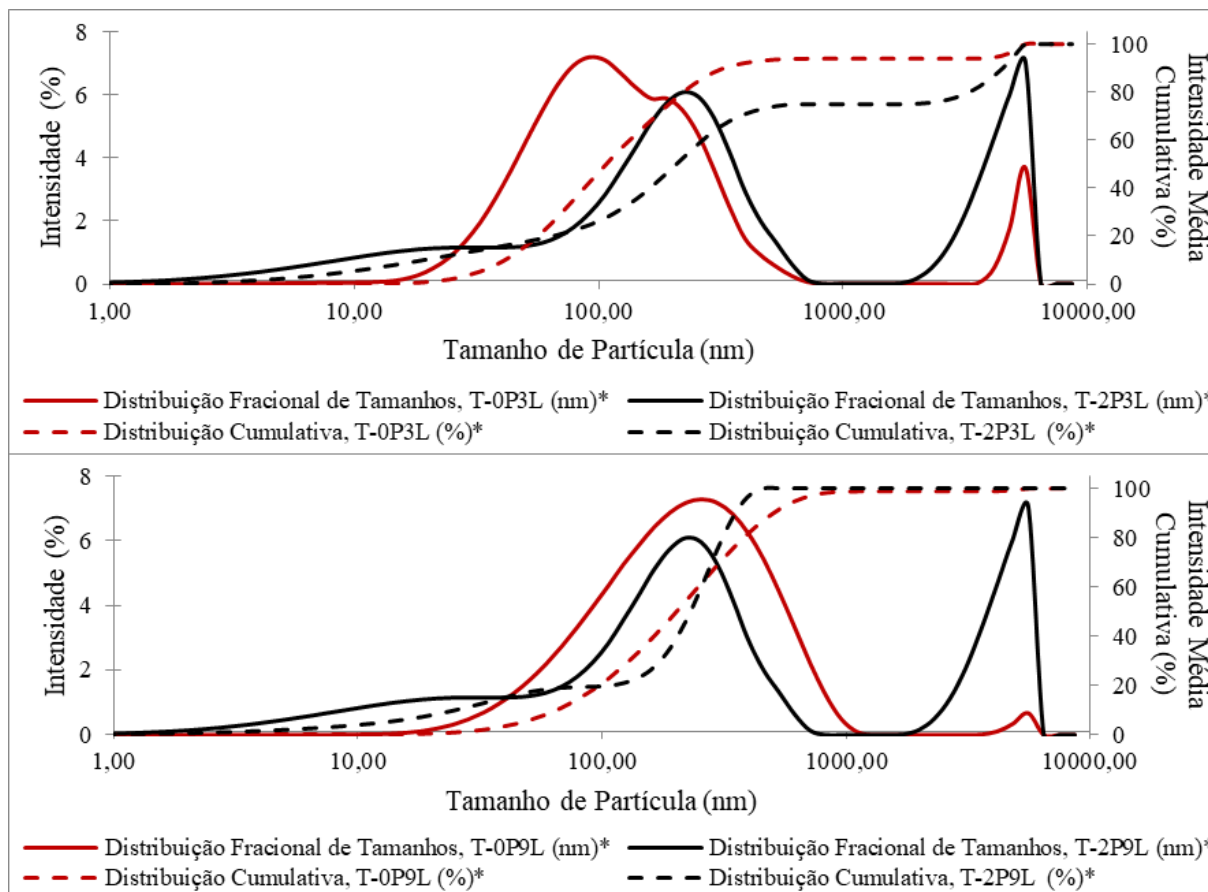
Por último, em relação às CMF enzimáticas é possível verificar que ambas se situam fora do intervalo de estabilidade, e existindo poucas forças repulsivas entre as CMF, estas são consideradas instáveis e por isso, sedimentam facilmente (Gamelas *et al.*, 2015). Desta forma, confirmam-se as diferenças entre as CNF (pré-tratamentos químicos) e as CMF enzimáticas.

#### **4.2.4. Distribuição do Tamanho de Partícula**

Na presente secção encontram-se as distribuições médias cumulativas e de frequência em intensidade do tamanho de partícula das CNF/CMF realizadas ao sobrenadante. No Anexo VII encontram-se os gráficos obtidos em cada medição e as tabelas com os valores dos picos e as respetivas intensidades.

Como referido na secção 2.3, as CNF e as CMF apresentam uma elevada razão comprimento/largura, sendo superior a 1000 e situado entre 50-100, respetivamente. A avaliação desta propriedade no equipamento *Zetasizer* serviu meramente para comparação entre amostras e para ter uma ideia geral do tamanho das partículas após as diferentes etapas. Anteriormente, avaliou-se o efeito das diferentes intensidades aplicadas nos pré-tratamentos nas fibras de celulose, encontrando-se na Figura 4.11 esses mesmos resultados juntamente com os obtidos após o tratamento mecânico, de modo a facilitar a respetiva análise.



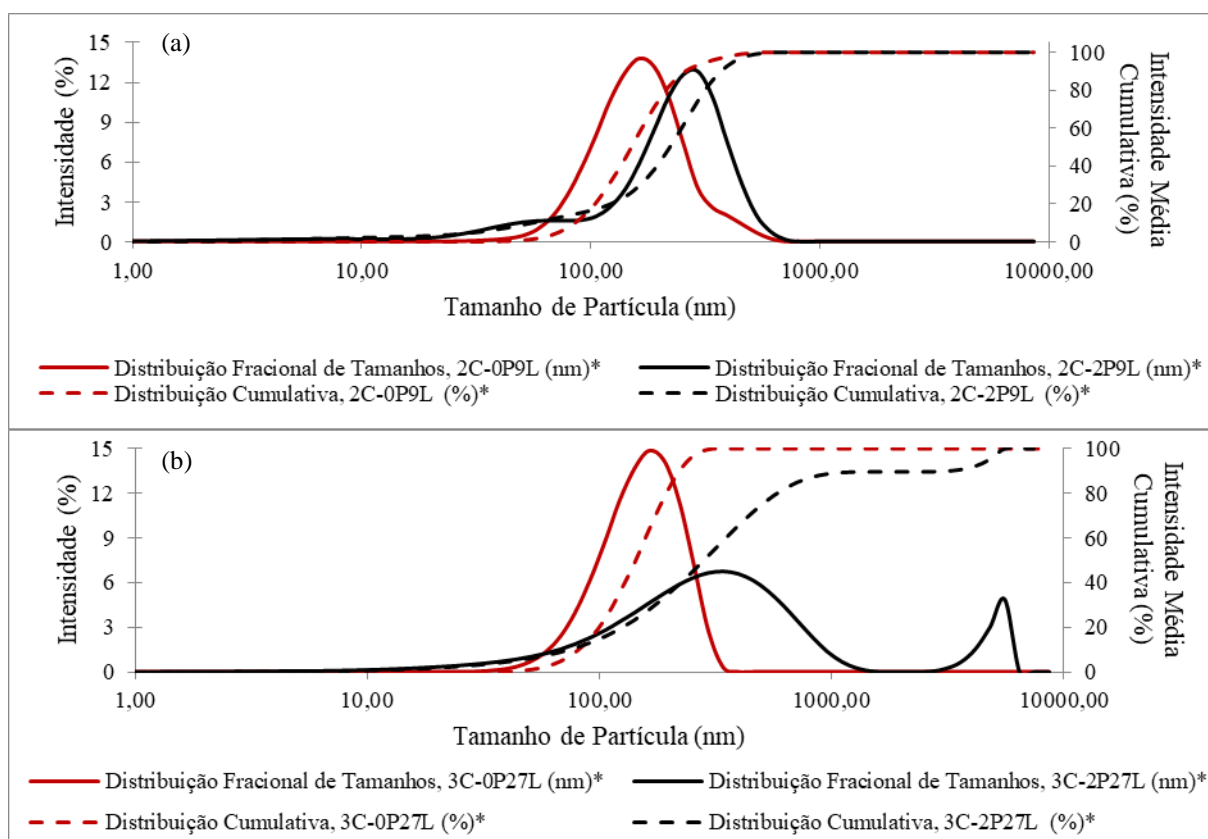


\*Média de 3 Ensaio

**Figura 4.11** Influência da aplicação do tratamento mecânico no HPH na distribuição de tamanho de partículas: (a) T-0P3L/T-2P3L e (b) T-0P9L/T-2P9L.

Observando a Figura 4.11, a CNF T-2P9L através da análise da intensidade média cumulativa e da tabela relativa às intensidades dos picos (Anexo VII), apresenta um maior número de nanofibras com tamanhos inferiores situados entre 24 e 32 nm (intensidade do 2º pico), quando comparada com a CNF T-2P3L (intensidade do 2º pico, situados entre 19.1 e 161.3 nm). Resultado expectável, tendo em conta, que a CNF T-2P9L apresenta um rendimento de material nanofibrilado de cerca de 98.7 %, consequência da maior adição de NaClO (Figura 4.8), e da aplicação do tratamento mecânico, influenciando desta forma o tamanho final das CNF.

Teoricamente, o mesmo deveria acontecer no que toca às CNF 2C-2P9L e 3C-2P27L, ou seja, a aplicação do tratamento mecânico deveria conduzir a tamanhos inferiores na CNF 3C-2P27L (Figura 4.12).

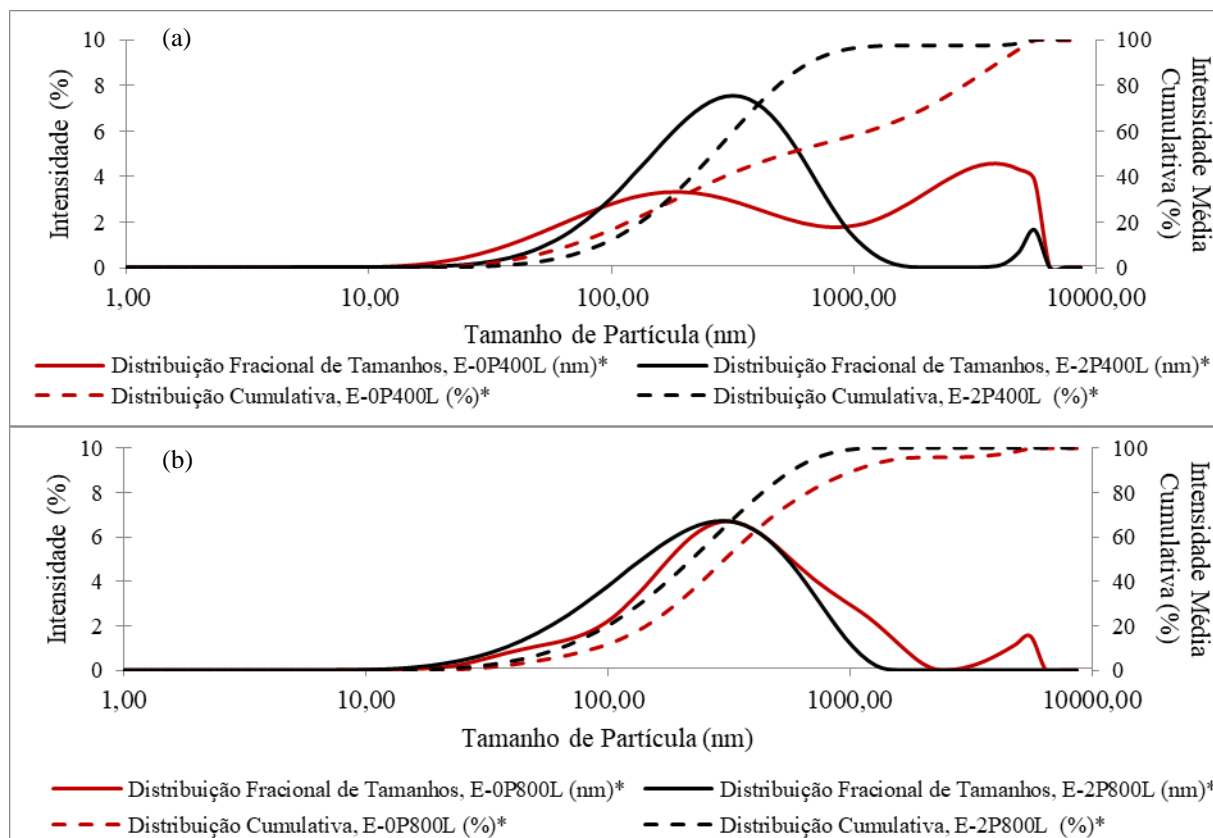


\*Média de 3 Ensaios

**Figura 4.12** Influência da aplicação do tratamento mecânico no HPH na distribuição de tamanho de partículas: (a) 2C-0P9L/2C-2P9L e (b) 3C-0P27L/3C-2P27L.

Analisando a Figura 4.12 e as tabelas do Anexo VII, a CNF 2C-2P9L apresenta um segundo e um terceiro pico médio situados nos 54 e 4 nm respectivamente, estando de acordo com a curva de intensidade média cumulativa. Já a CNF 3C-2P27L, não segue a tendência que era expectável, apresentado tamanhos relativamente superiores, podendo ser consequência da agregação das CNF. Neste caso, não é possível avaliar a influência do tratamento mecânico.

Analisando as curvas de intensidade médias cumulativas das CMF enzimáticas E-2P400L e E-2P800L, apresentadas na Figura 4.13, é possível perceber que a aplicação do tratamento mecânico provocou uma diminuição do tamanho das CMF.



\*Média de 3 Ensaios

**Figura 4.13** Influência da aplicação do tratamento mecânico no HPH na distribuição de tamanho de partículas: (a) E-0P400L/E-2P400L e (b) E-0P800L/E-2P800L.

Todavia, tendo em conta a sua natureza, estas apresentam tamanhos de partículas superiores quando comparadas com as CNF tratadas com os pré-tratamentos químicos.

Apesar de este método (DLS) não ser o ideal para a determinação deste parâmetro, foi possível perceber (em alguns casos) que a passagem das amostras no HPH, tem mais influência do que o pré-tratamento no que diz respeito à quebra das fibras. Por outro lado, a eficiência da homogeneização resulta da aplicação prévia dos diferentes pré-tratamentos.

#### 4.2.5. Grau de Polimerização das CNF/CMF (DP)

A aplicação de pré-tratamentos nas fibras de celulose afeta o DP das cadeias de celulose. Isto é consequência da eliminação das cadeias  $\beta$  da glicose, que também é influenciada com a aplicação do tratamento mecânico (Shinoda *et al.*, 2012). No presente trabalho, como referido anteriormente, a determinação do DP apenas foi efetuada após a aplicação do tratamento mecânico. Na Tabela 4.5 encontram-se representados os valores de DP para cada CNF/CMF.

**Tabela 4.5** Grau de polimerização das CNF/CMF.

Amostra	Grau de Polimerização (DP)
T-2P3L	276
T-2P9L	280
2C-2P9L	-
3C-2P27L	-
E-2P400L	770
E-2P800L	558

O grau de polimerização depende da fonte de onde a celulose é extraída. Relativamente às pastas *kraft* branqueadas (pastas químicas), o valor de DP das fibras é cerca de 1000 unidades (Nechyporchuk, 2015). Este parâmetro, neste caso, está relacionado com o grau de oxidação das fibras, ou seja, aumentando a intensidade do pré-tratamento mais pequena será a cadeia de celulose, e menor será o DP (Shinoda *et al.*, 2012; Saito *et al.*, 2009). No entanto, é importante referir que em relação à oxidação mediada por TEMPO, o DP exibe um elevado decréscimo com a adição de NaClO até cerca de 1.5 mmol/g. A partir deste valor a concentração de grupos carboxílicos aumenta, mas o DP mantém-se constante (cerca de 300 unidades) (Shinoda *et al.*, 2012). Posto isto, e pela observação da Tabela 4.5, os valores de DP determinados no presente trabalho para as CNF T-2P3L e T-2P9L são semelhantes e encontram-se de acordo com a literatura, tendo-se aplicado graus de oxidação diferentes (3 e 9 mmol/g).

No caso do tratamento enzimático, a aplicação de uma maior quantidade de enzima provocou, como era expectável, um menor valor de DP na CMF E-2P800L (Tabela 4.5). Henriksson *et al.* (2008), produziu CMF mediante a aplicação de um método combinado (pré-tratamento enzimático seguido de tratamento mecânico), determinando o valor de DP das CMF resultantes. Obteve valores de 820 e 550, usando uma quantidade de enzima de 0.2 e 5  $\mu$ L de enzima /g fibra respetivamente. Apesar do autor usar outras condições na reação enzimática, é possível verificar uma semelhança nos valores obtidos no presente trabalho.

Na Tabela 4.5 não se encontram apresentados os valores de DP das CNF 2C-2P9L e 3C-2P27L, pois não se conseguiram obter resultados coerentes.

### 4.3. Resultados da Caracterização das Folhas Laboratoriais

Nesta secção serão apresentados e discutidos todos os resultados obtidos nos ensaios físico-mecânicos realizados às folhas laboratoriais. Desta forma, foi estudado o efeito da incorporação

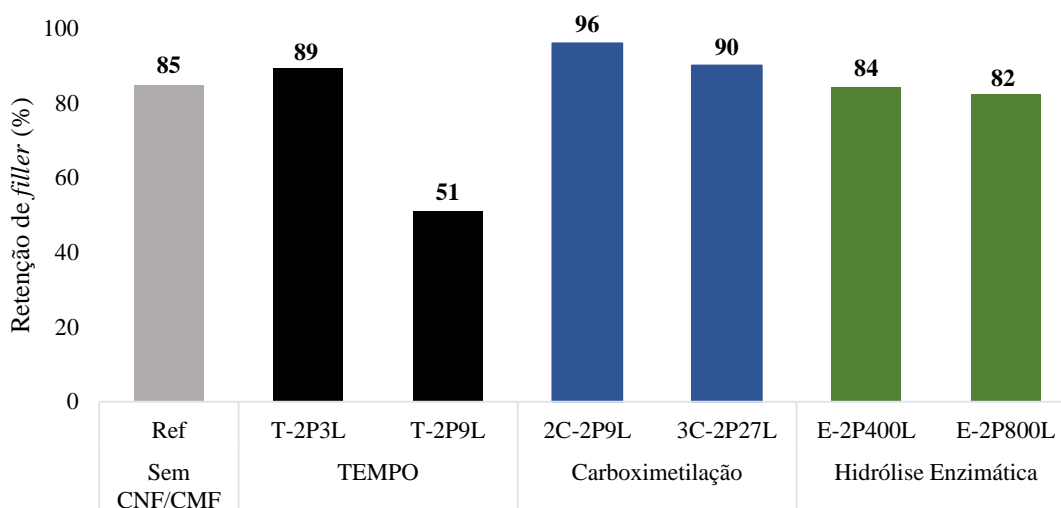
das nanoceluloses produzidas na retenção de PCC na estrutura da folha, avaliando, por conseguinte, as propriedades estruturais, mecânicas e óticas.

#### 4.3.1. Folhas Laboratoriais com CPAM

De acordo com o que foi referido na secção 3.3, procedeu-se à formação de folhas com fibras refinadas, PCC (*filler*), amido catiónico e ASA (agentes de colagem), CPAM (agente de retenção), e por último as CNF/CMF produzidas.

De acordo com a metodologia aplicada na produção de folhas, serão apenas apresentados os valores médios (Ensaio 1 + Réplica 1) das retenções/teor de *filler*, das propriedades estruturais, mecânicas e óticas das folhas referência (sem CNF/CMF) e das folhas com CNF carboximetilada (2C-2P9L e 3C-2P27L). Para as restantes, apresenta-se o valor médio do duplicado realizado na determinação da retenção/teor de *filler* das folhas (Ensaio 1). Só foram realizadas estas réplicas devido às condicionantes laboratoriais, mas, no entanto, foi possível ir de encontro aos objetivos traçados para este trabalho. Como referido anteriormente, existem muitos estudos sobre o efeito da aplicação de CNF/CMF na estrutura do papel, baseados em nanoceluloses obtidas por pré-tratamento químico (oxidação mediada por TEMPO) ou pré-tratamento enzimático, seguido de tratamento mecânico, não tendo ainda sido muito explorado o efeito das CNF carboximetiladas no papel. Ainda assim, têm-se noção da importância da realização de réplicas para as CNF TEMPO e CMF enzimáticas, no que diz respeito à discussão dos resultados. No Anexo VII encontram-se todos os valores usados para o cálculo dos valores finais nas seguintes secções.

Numa primeira fase serão apresentados os valores relativos à retenção de PCC, que foram obtidos após a determinação do teor de *filler* efetivo da folha, de acordo com a norma TAPPI 211 (Anexo VI.3). Na Figura 4.14 apresentam-se os valores da retenção para cada gama de folhas com as diferentes CNF/CMF, produzidas com 30 % (w/w) de PCC.



**Figura 4.14** Retenção média de *filler* nas folhas produzidas com 30 % (w/w) de PCC e com diferentes CNF/CMF.

Observando a Figura 4.14, é possível concluir que com a aplicação da CNF T-2P3L e das CNF carboximetiladas na estrutura da folha, ocorre uma maior retenção de PCC quando comparada com a referência sem CNF/CMF. Já a aplicação das CMF E-2P400L e E-2P800L, não promoveu grandes alterações nos valores das retenções. Analisando os valores das retenções, do teor de carboxílicos e dos rendimentos apresentados na Tabela 4.6, as CNF T-2P3L e 3C-2P27L possuem mais grupos carboxílicos que a CNF 2C-2P9L, logo, teoricamente a retenção deveria de ser superior com a aplicação das duas primeiras.

**Tabela 4.6** Valores obtidos de retenção de *filler*, teor de carboxílicos e rendimento de produção das CNF carboximetiladas e da CNF T-2P3L.

	T-2P3L	2C-2P9L	3C-2P27L
<b>Retenção de <i>filler</i> (%)</b>	89	96	90
<b>Teor de carboxílicos (mmol/g)</b>	1.07	0.40	0.75
<b>Rendimento (%)</b>	88.1	72.1	75.7

Neste caso, os carboxílicos presentes nas CNF T-2P3L e 3C-2P27L poderão estar a causar algum efeito de repulsão. A presença de grupos carboxílicos promove a retenção de *filler*, ocorrendo a formação de flocos (mecanismo de floculação, *patching*) entre as CNF carregadas negativamente, e as partículas PCC com carga positiva. Já a CPAM, que apresenta carga positiva, permite a ligação entre os flocos e entre os flocos e as fibras (*bridging mechanism*), fazendo com que não haja perdas de material pela teia durante a formação da folha. De acordo com Lourenço *et al.* (2017), a incorporação de CNF com um teor de carboxílicos a rondar os 0.63 mmol/g fibra, provocou o aumento da retenção de PCC de 89.6 para 93.4 %.

A aplicação da CNF T-2P9L na estrutura da folha, provocou uma retenção de PCC muito inferior quando comparada com a referência (Figura 4.14). Esta CNF apresenta uma elevada concentração de grupos carboxílicos (1.50 mmol/g fibra) em comparação com as restantes, o que corresponde à existência de elevadas forças repulsivas, dificultando a formação de flocos e a ligação por ‘pontes’ (*bridging mechanism*) entre a PCC e a fibra, provocando desta forma, uma baixa retenção. Avaliando os resultados obtidos no presente trabalho e com os de Lourenço *et al.* (2007), é possível delinear um intervalo, sendo ele de 0.63 e 1.07 mmol/g, onde o valor da concentração de grupos carboxílicos se deve situar de modo a produzir bons resultados na retenção de cargas minerais (oxidação mediada por TEMPO).

Em suma, estes resultados mostram que as CNF podem ser usadas como agente floculante. Para tal, as CNF têm de conter grupos carboxílicos, ou seja, devem de estar carregadas de modo a aumentar as interações electrostáticas com as cargas minerais e com os restantes componentes do *furnish*.

Por último, como seria expectável, as gamas de folhas com as CMF enzimáticas apresentam uma retenção semelhante, quando comparadas com as folhas referência. Isto é consequência da baixa densidade de carga das CMF enzimáticas, que não promove a floculação de PCC.

Na Tabela 4.7 apresentam-se os resultados obtidos no que respeita às propriedades estruturais e o teor de *filler* efetivo das folhas.

**Tabela 4.7** Propriedades estruturais e o teor de *filler* efetivo das folhas produzidas com as diferentes CNF/CMF e das folhas referência.

	Gamas de Folhas						
	Ref.	T-2P3L	T-2P9L	2C-2P9L	3C-2P27L	E-2P400L	E-2P800L
<b>Filler efetivo (%)</b>	25.44	27.12	15.57	28.67	27.21	25.54	24.94
<b>Gramagem (g m<sup>-2</sup>)</b>	80.62	80.70	68.00	85.31	83.55	80.18	80.08
<b>Índice de mão (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	1.88	1.58	1.55	1.62	1.57	1.56	1.58
<b>Resistência ao ar (s 100 mL<sup>-1</sup>)</b>	1.95	25.78	30.86	27.53	27.23	4.04	5.15
<b>Rugosidade de Bendtsen, FL (mL min<sup>-1</sup>)</b>	265.57	188.60	113.20	349.13	373.50	190.25	175.63

Observando a Tabela 4.7, é possível concluir que, com o aumento de *filler* efetivo, a gramagem da folha também aumenta. Tendo em conta a referência sem CNF/CMF, as gamas de folhas constituídas pelas CNF carboximetiladas apresentam uma maior gramagem, consequência da

presença duma maior quantidade de PCC. No caso das folhas com CMF enzimáticas e da CNF T-2P3L, estas apresentam uma gramagem semelhante quando comparadas com a referência, sendo expectável uma gramagem superior para a folhas com a CNF T-2P3L. Em relação às folhas com CNF T-2P9L, a gramagem obtida, confirma que houve uma elevada perda de PCC durante a formação da folha, sendo corroborada pelo valor de *filler* efetivo e também pelo resultado obtido na resistência ao ar. Visto que o PCC não está presente de modo a interferir nas ligações fibra-fibra, estas formam ligações mais fortes dificultando assim a passagem do ar. Relativamente ao índice de mão (*bulk*), houve uma redução em todas as gamas de folhas, sendo este valor superior para a gama de folhas CNF 2C-2P9L. Todavia, a redução do *bulk* não é conveniente, visto que é um parâmetro que avalia o “corpo do papel”.

Pela observação da Tabela 4.7, houve um aumento da resistência ao ar das folhas confirmando-se desta forma que as CNF/CMF estão a atuar como agente de reforço, promovendo melhores ligações por pontes de hidrogénio entre as fibras, indicando que a estrutura da folha está mais fechada. Com um teor de *filler* superior, a incorporação da CNF 2C-2P9L, promoveu sensivelmente o mesmo valor de resistência ao ar que a CNF 3C-2P27L. As folhas com as CMF enzimáticas, apresentam resistências ao ar superiores quando comparadas com a referência. Tendo em consideração o teor de *filler* das gamas de folhas com as CMF enzimáticas (semelhantes ao da referência), os valores de resistência ao ar são resultado da presença de uma baixa quantidade de material com tamanhos reduzidos. Assim, as folhas com CMF possuem valores inferiores de *Gurley* quando comparadas com as restantes gamas com CNF, e superiores quando comparadas com a referência. Assim, é possível afirmar que a presença das CMF nas folhas ocupam os espaços vazios entre as fibras, formando uma estrutura mais fechada, atuando desta forma como agente/material de reforço.

Por último, a rugosidade de *Bendtsen* (medida inversa da lisura) mede o caudal que passa entre a cabeça de medição e a superfície do papel, avaliando deste modo a respetiva lisura da folha. Pela observação da Tabela 4.7, a aplicação das CNF T-2P3L e T-2P9L e CMF E-2P400L e E-2P800L, promoveu a formação de uma superfície mais regular/lisa na folha, comparando os valores das folhas referência. Em contrapartida, observando os valores obtidos para as folhas com as CNF carboximetiladas, não se pode afirmar o mesmo. Durante a formação das folhas, quando se procedeu à preparação das suspensões das CNF carboximetiladas e PCC, notou-se que estas formavam flocos com dimensões superiores, quando comparadas com as suspensões das CNF TEMPO e CMF enzimáticas, entupindo por vezes a pipeta no momento da adição da suspensão CNF/PCC aos restantes componentes. Logo, os valores da rugosidade obtidas para



as folhas com CNF carboximetiladas, podem ser consequência da presença de flocos de maiores dimensões.

Na Tabela 4.8 encontram-se apresentados os valores obtidos relativamente às propriedades óticas. A incorporação de PCC na estrutura do papel, para além do seu baixo custo de produção, promove uma melhoria na formação da folha, opacidade e brancura.

**Tabela 4.8** Propriedades óticas e o teor de *filler* efetivo das folhas produzidas com as diferentes CNF/CMF e das folhas referência.

<b>Gamas de Folhas</b>							
	<b>Ref.</b>	<b>T-2P3L</b>	<b>T-2P9L</b>	<b>2C-2P9L</b>	<b>3C-2P27L</b>	<b>E-2P400L</b>	<b>E-2P800L</b>
<b><i>Filler</i> efetivo (%)</b>	25.44	27.12	15.57	28.67	27.21	25.54	24.94
<b>Opacidade (%)</b>	89.63	90.28	84.93	91.03	90.55	89.53	89.82
<b>Brancura R457 (%)</b>	89.14	89.88	88.07	89.55	88.86	89.73	90.26
<b>CEDL (m<sup>2</sup> kg<sup>-1</sup>)</b>	63.98	71.23	54.92	68.40	65.58	66.52	69.57

A aplicação de CNF T-2P3L (TEMPO) e das CNF carboximetiladas na estrutura da folha, promoveu um ligeiro aumento da opacidade da folha, à exceção da gama de folhas onde se adicionou a CNF T-2P9L, devido ao baixo teor de *filler* efetivo. Por outro lado, este parâmetro manteve-se inalterado nas folhas onde de adicionaram as CMF enzimáticas (E-2P400L e E-2P800L), resultados expectáveis tendo em consideração o teor de PCC, que neste caso é semelhante ao das folhas referência.

Avaliando a brancura R457 das folhas com as CNF carboximetiladas e com a CNF T-2P3L, seria de esperar uma melhoria deste parâmetro quando comparadas com a referência, devido à presença de mais PCC na estrutura das folhas. No geral, é possível observar que os valores de brancura são semelhantes entre as diferentes gamas, sendo, no entanto, expectável um valor de brancura inferior na gama com a CNF T-2P9L, face à baixa retenção de PCC.

Ao observar os valores do coeficiente de dispersão de luz (CEDL), a aplicação de CNF T-2P3L e das CNF carboximetiladas nas folhas provocou um aumento deste parâmetro, estando em concordância com os valores da opacidade. Devido ao maior teor de *filler*, existem mais interfaces ar-fibra ocorrendo deste modo uma maior dispersão de luz, sendo mais notório na gama T-2P3L. Já no caso da gama de folhas CNF T-2P9L, era expectável o valor de CEDL obtido, tendo em consideração a quantidade de PCC presente. Por outro lado, os valores de CEDL das gamas de folhas com CMF enzimáticas, deveriam semelhantes aos valores de CEDL das folhas referencia, tendo em consideração os valores de *filler* efetivo e opacidade (Tabela

4.8). Estes resultados podem estar relacionados com as características físicas e químicas das CMF. No entanto, os valores obtidos são aceitáveis, tendo em conta os resultados das restantes gamas.

Apesar de existirem vantagens na aplicação de PCC na produção de papel, o elevado incremento de *filler* prejudica as propriedades mecânicas. Assim sendo, para a indústria papelreira, torna-se difícil balancear estas duas propriedades. Na Tabela 4.9 encontram-se os resultados obtidos relativos aos testes físico-mecânicos.

**Tabela 4.9** Propriedades mecânicas e o teor de *filler* efetivo das folhas produzidas com as diferentes CNF/CMF e das folhas referência.

Gamas de Folhas							
	Ref.	T-2P3L	T-2P9L	2C-2P9L	3C-2P27L	E-2P400L	E-2P800L
<b>Filler efetivo (%)</b>	25.44	27.12	15.57	28.67	27.21	25.54	24.94
<b>Índice de Tração (N m g<sup>-1</sup>)</b>	24.47	26.04	36.60	27.23	30.02	28.86	27.98
<b>Índice de Rebantamento (kPa m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	1.51	1.35	2.23	1.57	1.74	1.80	1.73
<b>Índice de Rasgamento (mN m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	4.44	4.47	5.93	5.20	4.09	4.70	4.50
<b>Resistência Interna (Scott Bond, J m<sup>-2</sup>)</b>	190.48	232.17	330.00	219.98	233.53	202.65	194.83

Analisando, numa primeira fase, o efeito das CNF TEMPO na matriz fibrosa do papel (Tabela 4.9), é possível verificar que houve um aumento das propriedades mecânicas (tração e *Scott*) com a incorporação da CNF T-2P3L, mantendo-se semelhante o valor do índice ao rasgamento, considerando que estas folhas possuem um teor de *filler* superior, e sensivelmente a mesma gramagem que a referência. No entanto, observou-se uma diminuição do índice ao rebatamento, não sendo possível explicar este valor inesperado. De um modo geral, a incorporação da CNF promoveu melhores ligações entre as fibras, acontecendo o mesmo a CNF T-2P9L, mas neste caso, como seria de esperar, o baixo teor de PCC favoreceu as ligações fibra-fibra, melhorando deste modo as propriedades mecânicas.

A aplicação das CNF carboximetiladas promoveram uma melhoria no índice de tração e da resistência interna da folha (*Scott*). Comparando com a referência, o índice ao rebatamento

melhorou com a aplicação da CNF 3C-2P27L, sendo semelhante com a aplicação da CNF 2C-2P9L. Todavia, houve uma ligeira diminuição do índice ao rasgamento na gama de folhas com a CNF 3C-2P27L. Esta redução pode estar relacionada com a orientação das fibras da folha. Já a aplicação da CNF 2C-2P9L, promoveu o aumento deste parâmetro.

Por último, a aplicação das CMF enzimáticas na matriz fibrosa do papel melhorou as propriedades mecânicas, atuando desta forma como material de reforço. Neste caso, para o mesmo teor de *filler* efetivo, a presença das CMF enzimáticas nas folhas promoveram melhores ligações fibra-fibra.

### 4.3.2. Folhas Laboratoriais sem CPAM

Nesta secção apresentam-se os resultados relativos à produção de folhas com CNF/CMF, fibras refinadas, PCC, amido catiónico e ASA (agentes de colagem), estudando desta forma a eliminação do agente de retenção da estrutura da folha. Neste caso, são apresentados os valores médios apenas para as gamas de folhas com CNF carboximetiladas e T-2P9L (Ensaio 1 + Réplica 1). São apresentados os valores com e sem CPAM para cada gama de folhas, facilitando deste modo a comparação dos resultados.

A CPAM é um polieletrólito de elevado peso molecular, que, quando adicionado ao *furnish*, aumenta o grau de floculação (*bridging mechanism*), resultado da interação da CPAM com as partículas em suspensão (Korhonen, 2015).

Na Figura 4.15 são apresentados os valores médios da retenção de *filler* obtidos para cada gama de folhas com as diferentes CNF/CMF, produzidas com 30 % (w/w) de PCC.

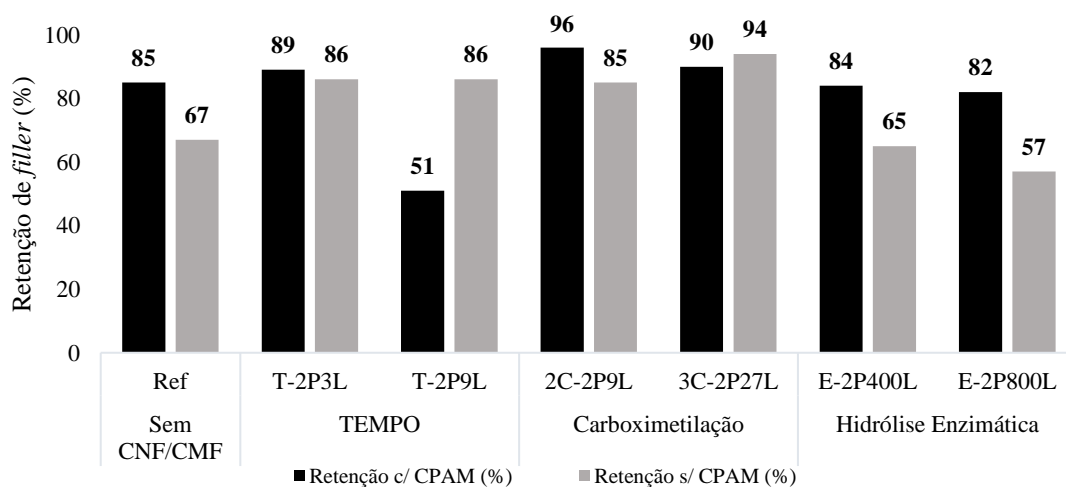


Figura 4.15 Valores de retenção de *filler* das folhas com e sem agente de retenção.

Como seria de esperar, a eliminação da CPAM provocou uma diminuição na retenção de *filler* nas folhas sem CNF/CMF. Com o intuito de reduzir a quantidade de material fibroso, adiciona-se PCC na estrutura das folhas, visto que as fibras são mais caras que os *fillers*. Por outro lado, e talvez o mais importante, é a melhoria das propriedades óticas das folhas (Korhonen, 2015). Na Tabela 4.10 estão apresentados os valores do *teor de filler* efetivo para as diferentes gamas produzidas, com e sem CPAM.

**Tabela 4.10** Teor de *filler* efetivo das diferentes gamas de folhas produzidas com e sem CPAM.

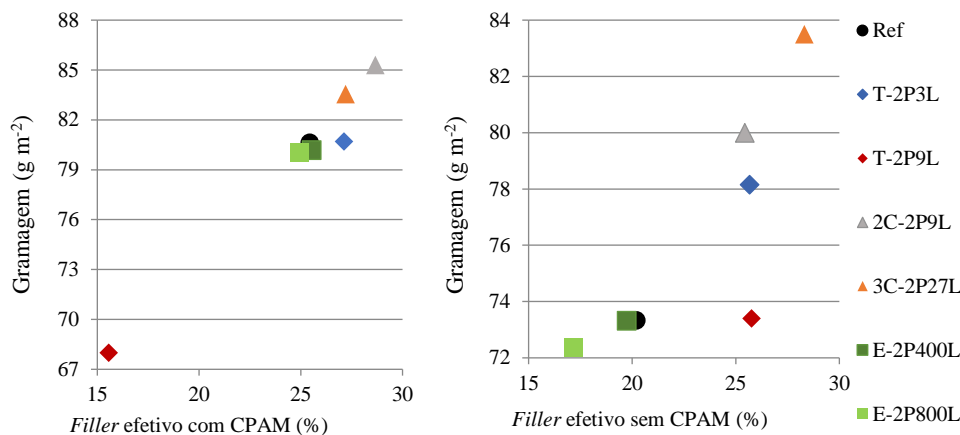
	<i>Filler</i> efetivo com CPAM (%)	<i>Filler</i> efetivo sem CPAM (%)
<b>Ref.</b>	25.44	20.21
<b>T-2P3L</b>	27.12	25.67
<b>T-2P9L</b>	15.57	25.77
<b>2C-2P9L</b>	28.67	25.44
<b>3C-2P27L</b>	27.21	28.31
<b>E-2P400L</b>	25.54	19.74
<b>E-2P800L</b>	24.94	17.15

Observando a Figura 4.15 e a Tabela 4.10, a remoção da CPAM também influenciou negativamente as retenções de PCC nas folhas com CMF enzimáticas, o que já se esperava, tendo em conta as características das CMF. O mesmo aconteceu no caso da gama de folhas com a CNF T-2P3L e 2C-2P9L, ocorrendo uma redução para 86 e 85 %, respetivamente. No entanto, os valores obtidos podem ser considerados positivos, tendo em conta a retenção de PCC na gama de folhas referência com CPAM (85 %).

Anteriormente, constatou-se que a aplicação da CNF T-2P9L nas folhas promoveu uma baixa retenção. A eliminação da CPAM, neste caso, levou ao aumento da retenção de *filler* de 51 % para 86 %. Assim, pode concluir-se que a CPAM estava a prejudicar a ligação das CNF às fibras, perdendo-se PCC durante a formação das folhas. No caso da CNF 3C-2P27L, ocorreu um aumento na retenção de *filler* de 90 para 94 % após a respetiva eliminação.

Apresentados os valores das retenções de PCC e do teor de *filler* efetivo, segue-se a análise dos resultados das propriedades estruturais, óticas e mecânicas, em função do teor de *filler* efetivo para as diferentes gamas de folhas. Analisando a Figura 4.16 e os valores da Tabela 4.10, é possível concluir que com a diminuição do teor de *filler*, a respetiva gramagem, consequentemente, também diminui. Esta situação é notória nas gamas de folhas com as CMF enzimáticas e referência, sendo nestes casos essencial o uso do agente de retenção. No caso da gama de folhas com as CNF carboximetiladas, a gramagem obtida encontra-se dentro do valor estipulado, tendo-se obtido, uma gramagem semelhante no caso da gama 3C-2P27L e inferior

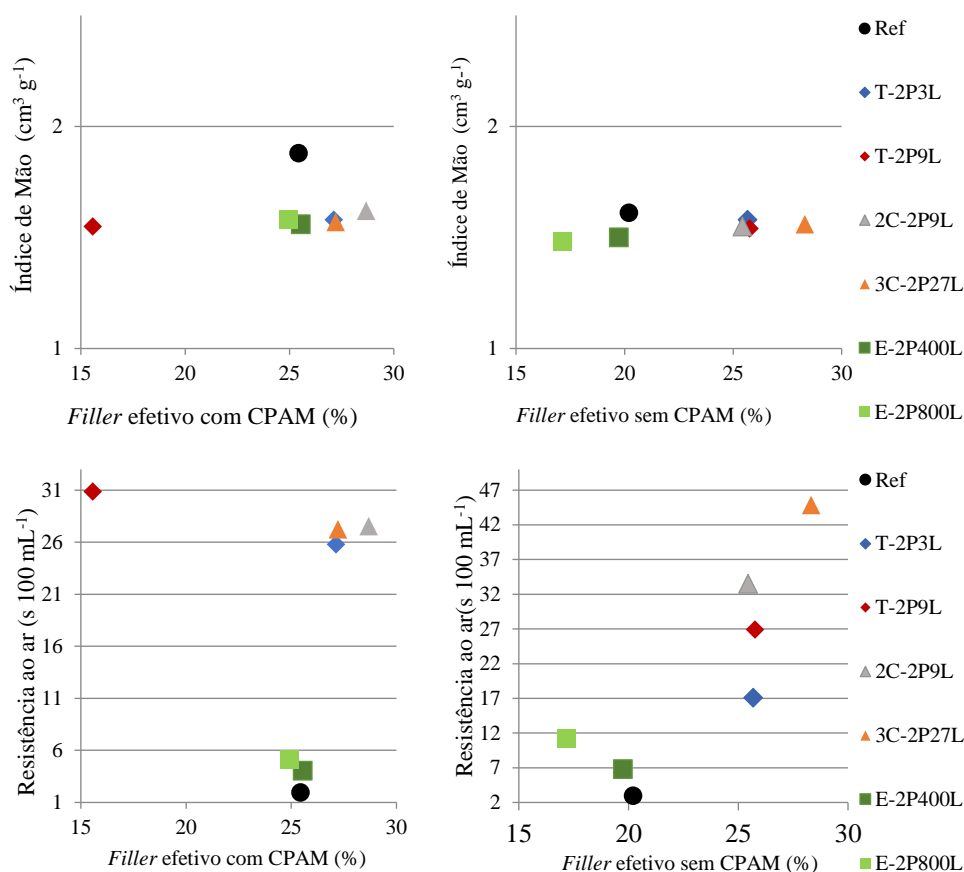
para a 2C-2P9L, quando comparadas com as respectivas gamas com CPAM. No caso da gama de folhas onde se adicionou a CNF 3C-2P27L, seria de esperar uma maior gramagem, tendo em conta que a remoção da CPAM levou ao aumento da retenção de *filler* de 90 para 94 %.



**Figura 4.16** Gramagem das folhas produzidas em função do teor de *filler* efetivo, com e sem CPAM.

A eliminação da CPAM na gama de folhas CNF T-2P3L, provocou uma ligeira redução no teor de *filler*, traduzindo-se desta forma numa ligeira redução de gramagem de 80.70 para 78.15 g m<sup>-2</sup>. No entanto, tendo em conta que se eliminou um aditivo do *furnish*, esta diminuição é insignificante, podendo considerar-se que estas gamas são semelhantes. Relativamente à gama T-2P9L, esta apresenta um maior teor de *filler* que a gama de folhas referência sem CNF/CMF com CPAM, no entanto, a gramagem é inferior quando comparadas, sendo o resultado lógico superior ou próximo da referência (73.39 vs 80.62 g m<sup>-2</sup>). No entanto, é possível constatar o efeito positivo da CNF T-2P9L na estrutura da folha face à remoção da CPAM.

Relativamente ao índice de mão (*bulk*), é possível verificar pela observação da Figura 4.17, que ocorreu uma diminuição deste parâmetro na gama de folhas sem CNF/CMF. Relativamente às restantes gamas, verifica-se que a eliminação da CPAM, não provocou quaisquer alterações quando comparadas com as respectivas gamas de folhas com CPAM. Já o mesmo não aconteceu no que respeita aos valores da resistência ao ar representados na Figura 4.17.



**Figura 4.17** Índice de mão e resistência ao ar (*Gurley*) das folhas produzidas em função do teor de *filler* efetivo, com e sem CPAM.

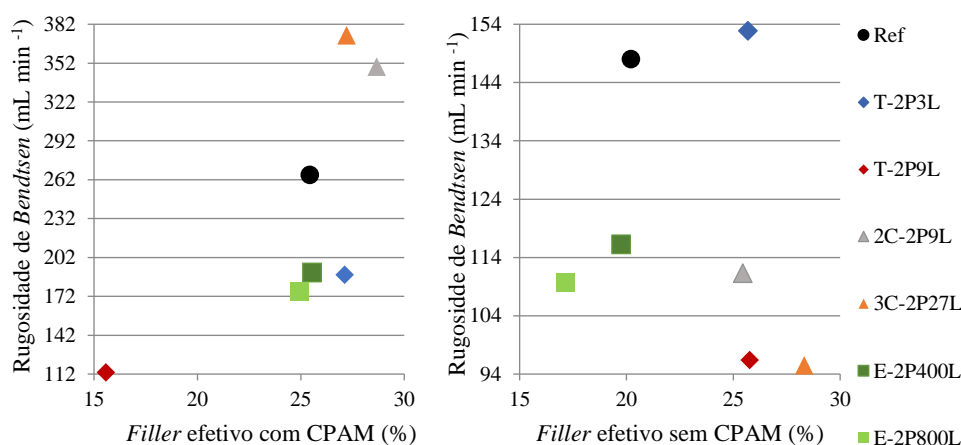
Analisando numa primeira fase as folhas sem CNF/CMF, a diminuição do teor de *filler* não provocou qualquer alteração na resistência ao ar das folhas.

Tendo em consideração a diminuição de PCC nas folhas com CMF enzimáticas, e sendo mais perceptível na gama com CMF E-2P800L (Tabela 4.10), é possível constatar que a estrutura desta se encontra mais fechada devido a melhores ligações entre as fibras, estando em concordância com o aumento do *Gurley* de 5.15 para 11.28 segundos. Menos notório é o aumento deste parâmetro para a gama CMF E-2P400L (4.04 para 6.80), resultado da presença de uma maior quantidade de PCC nas folhas face à gama de folhas CMF E-2P800L.

O aumento da quantidade de *filler* (Tabela 4.10) devido à eliminação da CPAM na gama T-2P9L, como seria de esperar, provocou uma diminuição do *Gurley*. No entanto, é possível verificar o efeito positivo das CNF nas ligações fibra-fibra, porque face ao grande aumento de *filler*, a diminuição da resistência da folha à passagem do ar foi pouco acentuada. Com um semelhante teor de *filler* que a gama T-2P9L, a eliminação da CPAM na gama T-2P3L provocou uma redução significativa, no entanto é superior quando comparada com a gama referência com

CPAM. Isto pode ser consequência da presença de uma menor quantidade de carboxílicos face à T-2P9L (Figura 4.5), que, neste caso, influencia negativamente a formação de ligações entre fibras ficando a estrutura da folha mais “aberta”.

Por fim, a eliminação da CPAM nas gamas de folhas com as CNF carboximetiladas promoveu um menor teor de PCC na gama 2C-2P9L e um ligeiro aumento na gama 3C-2P27L (Tabela 4.10). Deste modo, o aumento do *Gurley* na gama 2C-2P9L é fácil de perceber devido ao menor teor de *filler* efetivo, ou seja, predomina neste caso o efeito positivo das CNF nas ligações entre as fibras, face à quantidade de PCC presente (25.44 %). No caso da gama 3C-2P27L, a presença da CNF na estrutura da folha gerou um elevado incremento do *Gurley*, consequência de melhores ligações entre as fibras, mesmo para uma quantidade de *filler* semelhante a rondar os 28 %. Na Figura 4.18, apresentam-se os resultados relativos à rugosidade de *Bendtsen* para as diferentes gamas de folhas com e sem CPAM.



**Figura 4.18** Rugosidade de *Bendtsen* das folhas produzidas em função do teor de *filler* efetivo, com e sem CPAM.

Considerando o efeito da eliminação da CPAM da estrutura de todas as gamas de folhas, é possível concluir que ocorreu uma melhoria na lisura das folhas, comprovada pela diminuição da rugosidade de *Bendtsen*. A diminuição mais acentuada ocorreu nas gamas de folhas com as CNF carboximetiladas, concluindo-se de uma forma geral o efeito positivo da eliminação da CPAM.

Sabe-se que a brancura das folhas está relacionada com a quantidade de *filler* presente nas folhas. Pela observação da Figura 4.19 é possível verificar que a eliminação da CPAM promoveu um ligeiro aumento na brancura nas folhas com a CNF T-2P9L, resultante do incremento de *filler*, situando-se assim perto do valor da brancura das folhas referência com

CPAM (teores de PCC análogos). Analisando os restantes casos, nota-se apenas uma ligeira redução de brancura nas folhas com a CMF E-2P800L, claramente resultado de um menor teor de *filler*. Relativamente às demais, é possível verificar que não sofreram grandes alterações.

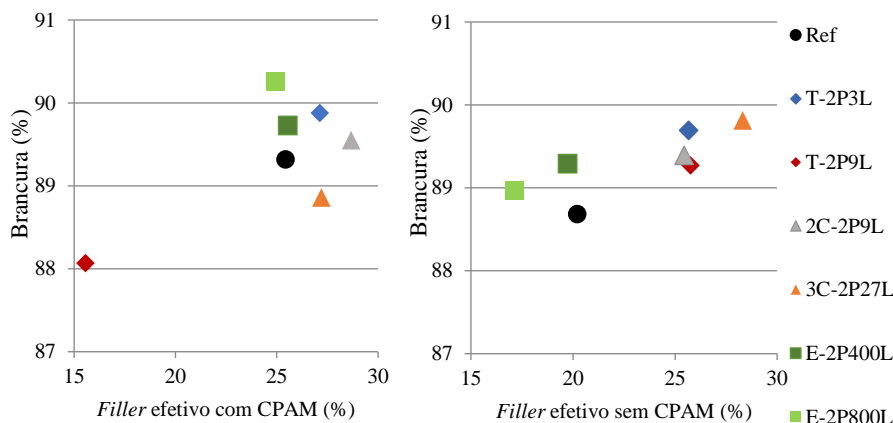


Figura 4.19 Brancura R457 das folhas produzidas em função do teor de *filler* efetivo, com e sem CPAM.

A Figura 4.20 resulta da determinação da opacidade e do coeficiente de dispersão de luz (CEDL) para todas as gamas de folhas com as diferentes CNF/CMF em estudo.

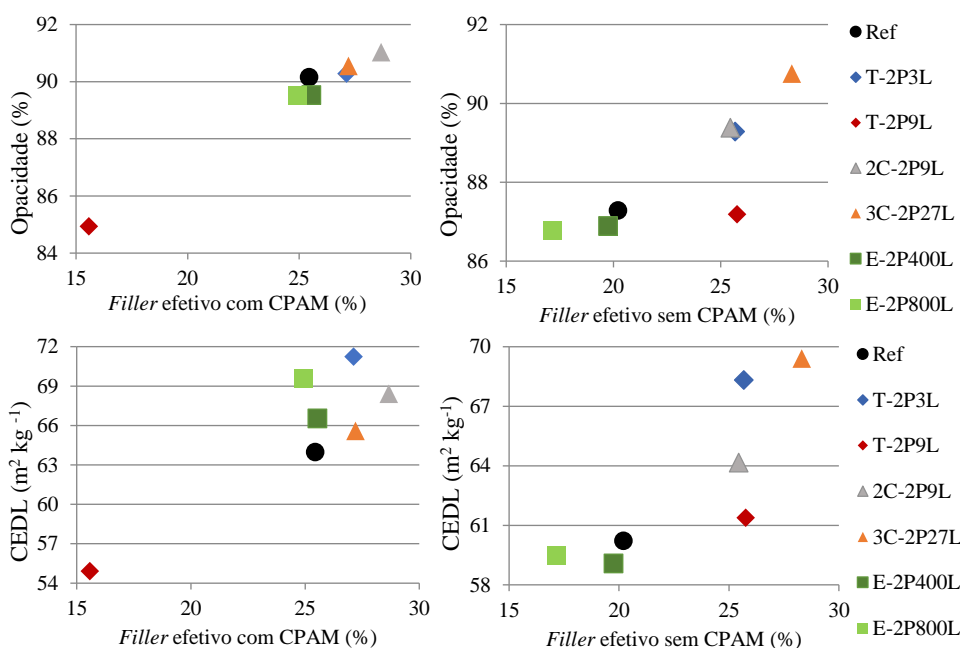


Figura 4.20 Opacidade e CEDL das folhas produzidas em função do *filler* efetivo, com e sem agente de retenção.

Como seria de esperar, as folhas referência sem CPAM sofreram uma redução na opacidade, concordante com a diminuição respetivo do CEDL. O mesmo se verifica para as gamas de



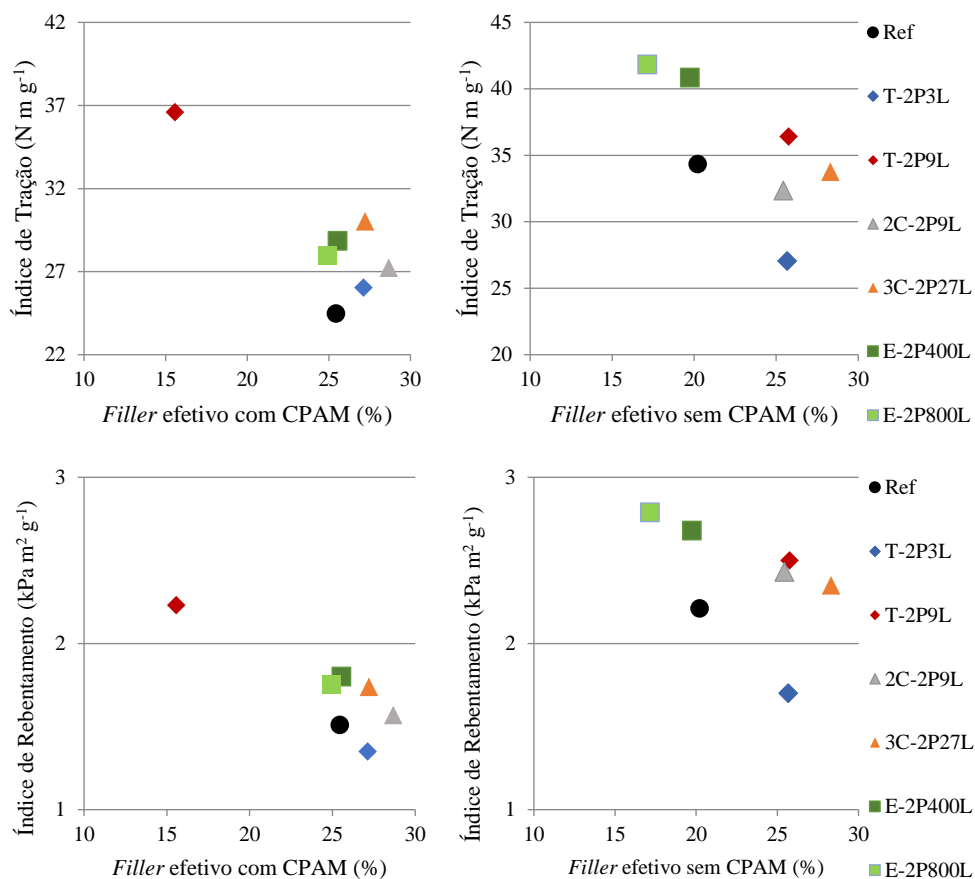
folhas com as CMF enzimáticas. Tendo em conta que estas sofreram perda de material durante a sua formação, existem menos zonas fibra-ar para ocorrer a dispersão de luz (menos opacas).

No caso das folhas com a CNF T-2P9L, constatou-se anteriormente que ocorreu um aumento de gramagem com a remoção da CPAM, sendo consequência da presença de mais PCC nas folhas (Figura 4.16). Deste modo, ocorreu o aumento da opacidade, traduzindo-se num incremento de 84.93 para 87.18 %, verificando-se o mesmo em relação ao CEDL. Por outro lado, apresenta uma opacidade ligeiramente inferior quando comparada com a referência sem CNF/CMF com CPAM, tendo em consideração que ambas apresentam uma gramagem/retenção de *filler* semelhante. Com uma retenção de *filler* ligeiramente inferior após a eliminação da CPAM, a gama T-2P3L apresenta sensivelmente a mesma opacidade quando comparada com o resultado obtido na presença da CPAM, encontrando-se esta mais perto do valor de referência com CPAM. Quanto ao CEDL, observou-se uma ligeira diminuição de 71.23 para 68.32 m<sup>2</sup> kg<sup>-1</sup>.

No caso da gama 2C-2P9L, face à redução do teor de *filler* ocorreu, como era expectável, uma redução na opacidade, correspondendo deste modo à diminuição do CEDL de 68.40 para 64.16 m<sup>2</sup> kg<sup>-1</sup>. Para a gama 3C-2P27L a opacidade manteve-se inalterada, ocorrendo um inesperado ligeiro aumento do CEDL, mostrando neste caso a existência de mais interfaces ar-fibra onde pode ocorrer a dispersão da luz.

Por último, apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios mecânicos realizados às folhas produzidas sem CPAM e com as diferentes CNF/CMF produzidas.

Observando a Figura 4.21, o índice de tração para as gamas de folhas referência e com as CMF enzimáticas sofreram um incremento, derivado da presença de uma menor quantidade de *filler*. Da mesma forma, o índice de rebentamento também aumentou, estando concordante, desta forma, com o aumento do *Gurley*. Este resultado é consequência de melhores ligações entre as fibras promovidas pela presença das CMF, no caso das gamas com as CMF enzimáticas. Relativamente à gama sem CNF/CMF, comparando com a mesma mas com CPAM, a redução do teor de *filler* promoveu um aumento do índice ao rebentamento de 1.51 para 2.21 kPa m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

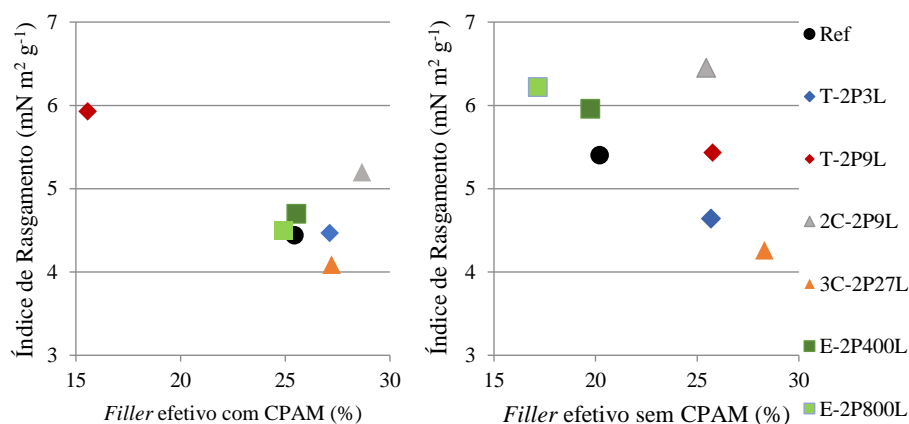


**Figura 4.21** Índice de tração e de rebentamento das folhas produzidas em função do teor de *filler* efetivo, com e sem CPAM.

Analisando agora as gamas de folhas onde se adicionaram as CNF TEMPO, é possível observar que com o aumento do teor de *filler* na gama T-2P9L, o valor do índice de tração manteve-se inalterado, acontecendo o mesmo ao índice de rebentamento. É um resultado bastante positivo, tendo em consideração que foi possível incrementar o teor de *filler* e aumentar a tração, sendo notável o efeito das CNF nas ligações fibra-fibra. Resumindo e comparando com a referência (com CPAM), a aplicação desta CNF aumentou a quantidade de PCC presente na folha e promoveu o melhoramento do índice de tração mantendo-se constante o rebentamento. Por outro lado, a aplicação da CNF T-2P3L (sem CPAM) não provocou grandes alterações no índice de tração em comparação com a mesma com CPAM, apresentando esta um teor de *filler* ligeiramente superior (27.12 vs 25.67 %). Esta diferença fez-se notar no índice de rebentamento, visto que a redução de PCC favoreceu este parâmetro, aumentando desta forma de 1.35 para 1.70  $kPa\ m^2\ g^{-1}$ . De um modo geral, aplicação das CNF TEMPO e a eliminação da CPAM promoveram uma melhoria destas duas propriedades, quando comparadas com a referência sem CNF/CMF (com CPAM). No entanto, esperava-se no caso da gama T-2P3L um valor superior de tração, uma vez que o teor de *filler* é semelhante à da gama T-2P9L. Isto pode ser

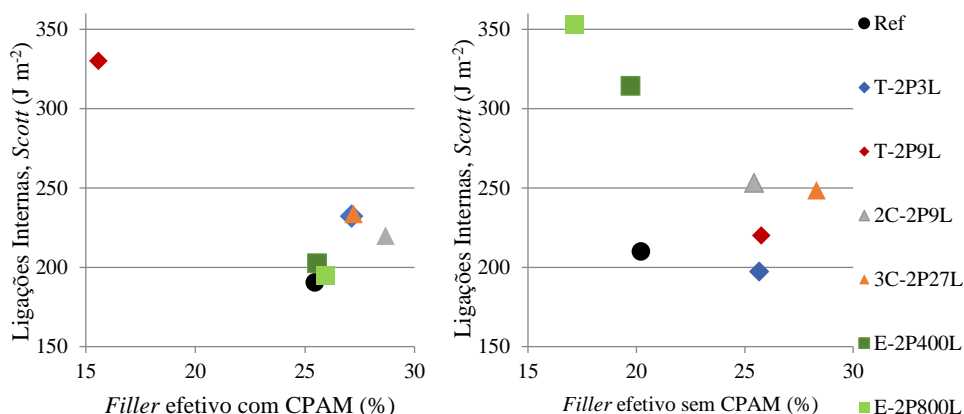
consequência do elevado teor de grupos carboxílicos presente na CNF T-2P9L (1.50 mmol/g), que neste caso compensa a eliminação da CPAM e favorece as ligações entre as fibras.

Por último, a aplicação das CNF carboximetiladas promoveu o aumento do índice de tração e de rebentamento, em comparação com os valores obtidos das mesmas e com os da referência sem CNF com CPAM. No caso da CNF 2C-2P9L, este aumento pode estar relacionado com a redução do teor de PCC. Já o contrário acontece com a aplicação da CNF 3C-2P27L, para um teor de *filler* ligeiramente superior (27.21 vs 28.31 %), ocorreu um aumento das propriedades em discussão. Na Figura 4.22 encontram-se os valores do índice de rasgamento obtidos nas folhas com as diferentes CNF/CMF.



**Figura 4.22** Índice de rasgamento das folhas produzidas em função do teor de *filler* efetivo, com e sem CPAM.

Como se concluiu anteriormente, a redução da quantidade de PCC nas folhas referência e com CMF enzimáticas promoveu uma melhor tração, acontecendo o mesmo em relação ao rasgamento e às ligações internas das folhas (Scott, Figura 4.23). No caso da aplicação das CNF T-2P3L e 3C-2P27L nas folhas, os valores do índice ao rasgamento são semelhantes aos valores das mesmas e ao da referência com CPAM. O mesmo acontece com a aplicação da CNF T-2P9L, no entanto, é um resultado positivo face ao aumento do teor de *filler* efetivo. Já no caso da gama 2C-2P9L, a redução do teor de PCC o gerou aumento desta propriedade e do Scott (Figura 4.23). Os resultados do índice ao rasgamento estão altamente relacionados com a orientação das fibras e visto que não possível o seu controlo, os valores desta propriedade podem ser variáveis.



**Figura 4.23** Ligações internas (*Scott*) das folhas produzidas em função do teor de *filler* efetivo, com e sem CPAM.

A aplicação da CNF T-2P9L e da T-2P3L, provocou uma diminuição das ligações internas das folhas quando comparada com os valores obtidos nas folhas com as mesmas CNF (com CPAM), sendo, no entanto, superiores quando comparadas com as folhas referência com CPAM. Efeito expectável para a gama CNF T-2P9L, face ao aumento do teor de *filler*, sendo para o caso da gama da CNF T-2P3L um resultado inesperado. Por último, considerando o teor de *filler* das gamas de folhas com a CNF 3C-2P27L, com e sem CPAM (27.21 vs 28.31 %), a eliminação do agente de retenção provocou um efeito positivo nas respetivas ligações internas da folha.



## Capítulo 5. Conclusões e Trabalho Futuro

De modo a atingir os objetivos propostos a presente tese foi dividida em quatro fases essenciais: aplicação dos diferentes pré-tratamentos às fibras de celulose seguida da homogeneização, sendo que nestas duas fases estão incluídos todos os métodos de caracterização realizados. Numa terceira fase, procedeu-se a formação de folhas laboratoriais com as diferentes CNF/CMF produzidas (com e sem CPAM), para posteriormente, na quarta fase, se realizarem os ensaios físico-mecânicos, determinando-se desta forma as propriedades estruturais, mecânicas e óticas das folhas.

A aplicação de diferentes graus de oxidação às fibras de celulose promoveu a formação de amostras com características distintas. Durante a reação de oxidação mediada por TEMPO ocorreu a conversão dos grupos hidroxilo da posição C6 do polímero de celulose em grupos carboxílicos, e mediante o aumento da quantidade de solução de NaClO (agente oxidante) adicionado ao sistema TEMPO/NaBr/NaClO, maior foi a respetiva conversão. O aumento de 3 para 9 mmol/g de fibra de NaClO promoveu um aumento da concentração de grupos carboxílicos de 0.84 para 1.17 mmol/g e de rendimento de 17.4 para 26.3 %. Os valores de potencial zeta foram concordantes com os do grau de oxidação (tanto mais negativos quanto maior o teor de grupos carboxílicos), e o valor obtido permitiu concluir que as suspensões de CNF eram estáveis.

Quanto ao tratamento por carboximetilação constatou-se que a manipulação da razão NaOH/MCA também gerou CNF com diferentes rendimentos, concentrações de grupos carboxílicos e potenciais zeta, concluindo-se também que o NaOH tem um papel importante no que respeita à ativação da celulose. A introdução de grupos carboxílicos na posição C2, C3 ou C6 na unidade de celulose, via grupos carboximetil provenientes da adição de MCA (reação de eterificação), formaram CNF com rendimentos de 22.1 e 27.1% e concentrações de grupos carboxílicos de cerca de 0.45 e 0.75 mmol/g.

No caso das amostras enzimáticas, verificou-se que variando a concentração de enzima e mantendo constantes a consistência da suspensão de fibras, pH, tempo e temperatura de reação, foi possível obter duas CMF ligeiramente diferentes. Neste caso, ao contrário dos pré-tratamentos químicos (oxidação mediada por TEMPO e carboximetilação), não ocorreu a introdução de grupos carboxílicos à superfície das fibras, ocorrendo apenas a redução do DP da celulose, por cortes nas zonas amorfas do polímero devido à ação da enzima *Serzym 50* (endoglucanase). Obtiveram-se amostras com rendimentos semelhantes, sendo expectável um

rendimento superior para a amostra CMF E-0P800L, visto que se aplicou uma maior quantidade de enzima. Mesmo não sendo tratadas quimicamente, as amostras apresentam pelo método de análise usado, um teor de grupos carboxílicos de cerca de 0.26 e 0.30 mmol/g (E-0P400L e E-0P800L), que correspondem desta forma a valores de potencial zeta fora da zona de estabilidade. Resultados estes (teor de carboxílicos) que não são os mais corretos, provavelmente devido a não se proceder à etapa de lavagem das amostras após a reação.

Relativamente à distribuição dos tamanhos de partícula, o método usado mostrou não ser o mais adequado para a determinação desta propriedade, sendo importante optar por outras técnicas, tais como a AFM ou a TEM. No entanto, em alguns casos, foi possível pela observação dos gráficos das distribuições médias cumulativas e de frequência, que o aumento da intensidade do pré-tratamento provocou a consequente redução no tamanho das fibrilas. O mesmo se pode afirmar da análise após a aplicação do tratamento mecânico.

A caracterização após a aplicação dos diferentes tipos de pré-tratamento foi essencial para de certa forma tentar perceber as diferenças entre eles. Todavia, a caracterização das CNF/CMF após a homogeneização no HPH foi a mais importante, para posteriormente estudar o efeito da sua incorporação na matriz fibrosa das folhas. Neste caso, as CNF TEMPO (T-2P3L e T-2P9L) apresentam um teor de grupos carboxílicos de 1.07 e 1.50 mmol/g e rendimentos de 88.1 e 98.7 %, respetivamente. As CNF carboximetiladas (2C-2P9L e 3C-2P27L) quando comparadas com as CNF tempo, possuem uma concentração de grupos carboxílicos e valores de rendimentos inferiores, 0.40 e 0.43 mmol/g, 72.1 e 75.7 %, respetivamente. Ambas as amostras produzidas, de acordo com o potencial zeta, encontram-se na zona de estabilidade. Por último, através da caracterização das CMF enzimáticas (E-2P400L e E-2P800L), foi possível concluir que estas apresentam características distintas, quando comparadas com as CNF TEMPO e carboximetiladas. À CMF E-2P400L corresponde um rendimento e teor de grupos carboxílicos de 21.7 % e 0.40 mmol/g, enquanto que a CMF E-2P800L os valores são de 0.30 mmol/g e 33.2 %, respetivamente. Como foi referido anteriormente e para este caso, os valores do teor de grupos carboxílicos também não são os mais corretos.

A aplicação de tratamento mecânico no HPH nas diferentes amostras produzidas formou um gel de CNF/CMF com baixa concentração de sólidos (w/w), confirmando-se a eficiência do método combinado na produção de CNF/CMF.

As CNF/CMF devido às suas características únicas, tais como elevado AR, resistência mecânica e boas propriedades óticas, mostraram ser um material com um enorme potencial, e por isto, a pesquisa sobre a sua aplicação tem crescido exponencialmente.

A incorporação das diferentes CNF (TEMPO e carboximetiladas) na matriz das folhas promoveu, de uma forma geral um efeito positivo na retenção de PCC, ocorrendo também melhorias nas propriedades papeleiras, concluindo-se desta forma que as CNF atuam como material de reforço e agente floculante. Neste caso, a presença de grupos carboxílicos favoreceu a retenção de *filler* nas folhas, através da formação de flocos entre as CNF e o PCC, auxiliada pela CPAM que permite a ligação entre os flocos e entre os flocos e as fibras.

A aplicação das CNF carboximetiladas nas folhas promoveu um aumento de *filler* efetivo e uma melhoria, de um modo geral, nas propriedades estruturais e mecânicas, consequência da presença das CNF que melhoram as ligações fibra-fibra. Em alguns casos, verificaram-se resultados pouco concordantes em certas propriedades, sendo neste caso necessário a realização de mais réplicas. Verificou-se o mesmo com a aplicação das CNF TEMPO. No entanto, para CNF com maiores graus de oxidação (CNF T-2P9L), a sua incorporação no papel promoveu melhores propriedades mecânicas no papel e piores propriedades óticas, visto que esta CNF apresenta elevada densidade de carga (elevadas forças repulsivas), prejudicando desta forma a floculação do PCC. Assim, face à baixa retenção de *filler*, predominam neste caso as ligações fibra-fibra.

No caso das folhas com as CMF enzimáticas, apesar de estas não promoverem resultados positivos na retenção de PCC (baixa densidade de carga), a sua incorporação melhorou as propriedades mecânicas que advém de melhores ligações entre as fibras, consequência da presença de uma baixa quantidade de material com tamanhos reduzidos. Desta forma, as CMF enzimáticas atuaram como agente/material de reforço nas folhas.

Por último, a eliminação da CPAM do *furnish* promoveu resultados bastantes positivos na retenção de PCC, e também nas propriedades papeleiras das folhas. Todavia, estes resultados são referentes a nanoceluloses obtidas por oxidação mediada por TEMPO e carboximetilação (carregadas negativamente), sendo desta forma possível concluir que o agente de retenção estava a prejudicar a ligação das CNF às fibras. Assim, estas CNF mostraram ser um aditivo com excelentes propriedades, que de certa forma, atuam como agente floculante do PCC e como material de reforço nas folhas.



Para o trabalho futuro, e considerando que a aplicação das CNF carboximetiladas está ainda pouco estudada no papel, seria importante proceder à otimização da reação de carboximetilação, através da manipulação da razão NaOH/MCA, produzindo CNF com melhores rendimentos e/ou com um maior teor de carboxílicos. Por outro lado, seria interessante realizar a reação com solventes mais amigos do ambiente, como por exemplo água em detrimento do isopropanol (Naderi *et al.*, 2016), estudando posteriormente as características destas CNF.

Uma vez que se produziram CMF enzimáticas com baixos rendimentos, seria interessante testar outras condições na reação de hidrólise enzimática, tais como: baixar a consistência da suspensão de fibras facilitando a atuação da enzima, variar o tempo da reação, pH e/ou a temperatura. Para tal, seria necessário optar por outra enzima, já que caso se aumente o tempo ou a temperatura da reação, a característica da enzima tem de ir de encontro a essas alterações.

Tendo em conta os bons resultados obtidos com a eliminação da CPAM da estrutura das folhas, e considerando este um estudo preliminar, seria fundamental dar-lhe continuidade tentando de certa forma inovar o processo de produção de papel de impressão e escrita, com a adição de um novo aditivo, as CNF e eliminando a CPAM, muito menos “amiga do ambiente”. Nesta fase ainda não foi possível afirmar que a eliminação da CPAM tornaria os custos de produção de papel mais reduzidos, visto que também não se sabe os custos de produção de CNF.

Em suma, os objetivos traçados para esta tese foram alcançados, restando de alguma forma otimizar metodologias de produção, abrindo neste caso portas para estudos futuros, tanto na produção de CNF/CMF, como na sua aplicação no papel.

## Bibliografia

- Agarwal, U. (2006). *Raman imaging to investigate ultrastructure and composition of plant cell walls: distribution of lignin and cellulose in black spruce wood (Picea mariana)*. *Planta*, 224:1141–1153.
- Ahola, S., Myllytie, P., Österberg, M., Teerinen, T., Laine, J. (2008) *Effect of polymer adsorption on cellulose nanofibril water binding capacity and aggregation*. *Bioresour Technol* 3(4):1315–1328.
- Ambjörnsson, H., Schenzel, K., Germgård, U. (2013). *Carboxymethyl cellulose produced at different mercerization conditions and characterized by NIR FT Raman spectroscopy in combination multivariate analytical methods*. *BioResources* 8(2), 1918, 1932.
- Ankerfors, M. (2015) *Microfibrillated cellulose: energy-efficient preparation techniques and key properties*. Doctoral thesis, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm.
- Ankerfors, M., Lindström, T., and Henriksson, G. (2009). “*Method for the manufacture of microfibrillated cellulose*”. US patent 20090221812 A1.
- Aqel, A., El-Nour, K., Ammar, R., Al-Warthan, A. (2012). *Carbon nanotubes, science and technology part (i) structure, synthesis and characterisation*. *Arabian Journal of Chemistry* 5, 1-23.
- Aulin, C., Gällstedt, M., Lindström, T. (2010). *Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings*. *Cellulose* 17, 559–574.
- Bajpai, P. (2017). *Pulp and Paper Industry Nanotechnology in Forest Industry*. India: Elsevier.
- Becerra, V., Odermatt, J. (2014). *Direct determination of cationic starches in paper samples using analytical pyrolysis*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 105: 348-354.
- Besbes, I., Alila, S., Boufi, S. (2011). *Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content*. *Carbohydrate Polymers*. 84:975-983.
- Biermann, C. J. (1996), *Handbook of Pulping and Papermaking*. 2nd ed. San Diego: Academic Press.
- Brodin, F. W., Gregersen, Ø. W., & Syverud, K. (2014). *Cellulose nanofibres: Challenges and possibilities as paper additive or coating material – A review*. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 29(1), 156-166.

## Bibliografia

Carvalho, M. G. V. S. (1999). *Efeito das Variáveis de Cozimento nas Características Químicas de Pastas Kraft*. (Doutoramento). Universidade de Coimbra, Coimbra.

Chakraborty, A., Sain, M., Kortschot, M. (2005). *Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing*. *Holzforschung*, 59, 102–107.

Chandra, M. (1998). *Use of nonwood plant fibers for pulp and paper industry in Asia: Potencial in China*. (Degree of master of forestry in wood science and forest products. Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University.

Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Chan, P., Zhang, M., Hai, Y. (2011). *Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonic combined with chemical pretreatments*. *Carbohydrate Polymers* 83, 1804-1811.

Chernyaev, A., Enberg, E. (2015). *The use of Microcellulose in Papermaking*. (Bachelo's thesis). Tampereen University.

Delgado-Aguilar, M., Tovar, G., Tarrés, Q., Alcalà, M., Pèlachm A., Mutjém P. (2015) *Approaching a low-cost production of cellulose nanofibers for papermaking applications*. *BioResources* 10(3):5345–5355.

Eichhorn, S. J., Dufresne A., Aranguren M., Marcovich N. E., Capadona J. R., Rowan S. J., Weder C., Thielemans W., Roman M., Renneckar S., Gindl W., Veigel S., Keckes J., Yano H., Abe K., Nogi M., Nakagaito A. N., Mangalam A., Simonsen J., Benight A. S., Bismarck A., Berglung L. A., Peijs T. (2010). *Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites*. *Journal of Materials Science*. 45:1-10.

Eriksen, O., Syverud, K., Gregersen, O. (2008) *The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper*. *Nord Pulp Pap Res J* 23:299–304.

Espinosa, E., Tarrés, Q., Delgado-Aguilar, M., González, I., Mutjé, P., Rodríguez, A. (2016) *Suitability of wheat straw mechanical pulp for the fabrication of lignocellulosic nanofibres and their application to papermaking slurries*. *Cellulose* 23:837–852.

Eyholzer, C. (2011). *Dried Nanofibrillated Cellulose and its Bionanocomposites*. (Doctoral Thesis). Luleå University of Technology, Sweden.

Fraschini, C., Chauve, G., Berre, J., Ellis, S., Méthot, M., O'Connor, B., Bouchard, J. (2014). *Critical discussion of light scattering and microscopy techniques for CNC particle sizing*. *Nordic Pulp & Paper Research* 29 (1).

- Frone, A., Panaitescu, D., Donescu, D. (2011). *Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano- fibers*. U.P.B Sci. Series B, 73, ISS.2.
- Fukuzumi H., Saito T., Iwata T., Kumamoto Y., Isogai A. (2009). *Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation*. Biomacromolecules. 10:162-165.
- Gamelas, J., Pedrosa, J., Lourenço, A., Mutjé, P., González I., Chinga-Carrasco, G., Singh G., Ferreira, P. (2015). *On the morphology of cellulose nanofibrils obtained by TEMPO mediated oxidation and mechanical treatment*. Micron 72:28–33.
- Gharehkhani, S., Sadeghinezhad, E., Newaz Kazi, S., Yarmand, H., BAdarudin, A., Reza Safaei, M., Zubir, M. (2015). *Basic effects of pulp refining on fiber properties – A review*. Carbohydrate Polymers, 115, 785-803.
- González, I., Boufi S., Pèlach M. A., Alcalá M., Vilaseca F., Mtjé P. (2012). *Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps*. 7: 5167 – 5180.
- Guimond, R., Chabot, B., Law, K. N., & Daneault, C. (2010). *The use of celulose nanofibers in papermaking*. *Journal of Paper Science and Tecnology*, 36 (1-2) 55-61.
- Habibi, Y., Lucian, A. L., Rojas, J. O. (2010). *Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self Assembly, and Applications*. Chem. Rev, 110, 3479-3500.
- Habibi, Y. (2014). *Key advances in the chemical modification of nanoceluloses*. Chem. Soc. Rev., 43, 1519.
- Habibi, Y., Lucian, L. A. (2012) *Nanocelluloses: Emerging Building Blocks for Renewable Materials, in Polysaccharide Building Blocks: A Sustainable Approach to the Development of Renewable Biomaterials*. First Edition, John Wiley & Sons, Inc, USA.
- He, M., Cho, B., Won, J. (2016). *Effect of precipitated calcium carbonate – Cellulose nanofibrils composite filler on paper properties*. Carbohydrate Polymers, 136, 820-825.
- Henriksson, M., Berglund L., Isaksson, P., Lindström, P., Nishino, T. (2008). *Cellulose Nanopaper Structures of High Toughness*. Biomacromolecules, 9, 1579–1585.
- Henriksson, M., Henriksson, G., Berglung, L., Lindström, T. (2007). *Na environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated celulose (MFC) nanofibers*. European Polymer Journal 43 3434-3441.

## Bibliografia

- Hii, C., Gregersen, ØW., Chinga-Carrasco, G., Eriksen, Ø. (2012). *The effect of MFC on the pressability and paper properties of TMP and GCC based sheets*. Nord Pulp Pap Res J 27(2):388–396.
- Hong, K. (2013). *Preparation and characterization of carboxymethyl cellulose from sugarcane bagasse*. (Bachelor thesis). University Tunku Abdul Rahman.
- Horvath, A. (2003). *Appropriate Conditions for Polyelectrolyte Titration to Determine the Charge of Cellulosic Fibers*. (Licentiate Thesis). Stockholm, Royal Institute of Technology.
- Hubbe, M., Nanko, H., McNeal, M. (2009) *Retention aid polymer interactions with cellulosic surfaces and suspensions: A review*. BioResources 4(2), 850-906.
- Hubbe, M., Rojas, O., Lucia, A., Sain, M. (2008). *Cellulosic nanocomposites – A review*. BioSources 3(3), 929-980.
- Hult, E., Iotti, M., Lenes, M. (2010). *Efficient approach to high barrier packaging using microfibrillar cellulose and shellac*. Cellulose 17:575-568.
- Ioelovich, M., Figovsky, O. (2010) *Structure and properties of nanoparticles used in paper compositions*. Mech Compos Mater 46(4):435–442.
- Isogai, A., Saito, T., Fukuzumi, H. (2011). *TEMPO-oxidized cellulose nanofibers*. Nanoscale 3:71–85.
- Josset, S., Orsolini, P., Siqueira, G., Tejado, A., Tingaut, P., Zimmermann, T., (2014). *Energy consumption of the nanofibrillation of bleached pulp, wheat Straw and recycled newspaper through a grinding process*. Nordic Pulp and Paper Research Journal 29(1), 167-175.
- Junka, K. (2014). *Modification of nanofibrillated cellulose in aqueous media*. (Doctoral dissertation). Aalto University School of Chemical Technology, Finland.
- Kangas, H., Lahtinen, P., Sneek, A., Saariaho, A-M., Laitinen, O., Hellén, E. (2014). *Characterization of fibrillated celluloses a short review and evaluation of characteristics with a combination of methods*. Nordic Pulp Pap Res J 29(1):129–143.
- Kaszuba, M., Corbett, J., Watson, F., Jones, A. (2010). *High-concentration zeta potential measurements using light-scattering techniques*. Philosophical Transactions of The Royal Society, 368, 4439-4451.

- Khalil, H., Davoudpour, Y., Islam, M., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungani, R., Jawaid, M. (2014). *Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review*. Carbohydr Polym 99:649–665.
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., Dorris A. (2011). *Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials*. Angewandte Chemie International Edition. 11:5438-5466.
- Korhonen, MHJ., Laine, J. (2014) *Flocculation and retention of fillers with nanocelluloses*. Nordic Pulp Paper Res J 29(1):119–128.
- Korhonen, M. (2015). *Flocculation/deflocculation of cellulosic materials and mineral particles by polyelectrolyte complexes and nanocelluloses. (Doctoral dissertation), Aalto University, Finland.*
- Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., Bras, J. (2012). *Microfibrillated cellulose—its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review*. Carbohydrite Polymers 90:735–764.
- Li, Q., Raj, P., Husain, F., Varanasi, S., Rainey, T., Garnier, G., Batchelor. (2016). *Engineering cellulose nanofibre suspensions to control filtration resistance and sheet permeability*. Cellulose 23:391–402.
- Liimatainen, H., Visanko, M., Sirviö, J., Hormi, O., Niinimäki, J. (2012). *Enhancement of the Nanofibrillation of Wood Cellulose through Sequential Periodate–Chlorite Oxidation*. Biomacromolecules, 13, 1592–1597.
- Lourenço, A., Gamelas, A., Ferreira, J. (2014). *Increase of the filler content in papermaking by using a silica-coated PCC filler*. Nordic Pulp & Paper Research Journal 29(2):240–245.
- Lourenço, A., Gamelas, J., Nunes, T., Amaral, J., Mutjé, P, Ferreira, P. (2017). *Influence of TEMPO-oxidised cellulose nanofibrils on the properties of filler-containing papers*. Cellulose 24:349-362.
- Mandal, A., Chakrabarty, D., (2011). *Isolation of nanocelulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization*. Carbohydrates Polimers, 86, 1291-1299.
- Medronho, B., Lindman, B. (2015). *Brief overview on cellulose dissolution/regeneration interactions and mechanisms*. Advances in Colloid and Interface Science 222, 502-508.

- Mishra, S., Thirree, J., Manent, A., Chabot, B., Daneault, C. (2011). *Ultrasound- catalyzed TEMPO- Mediated oxidation of native cellulose for the production of nanocelulose: Effect of process variables*. *BioResources* 6(1), 121-143.
- Moon, R., Pöhler, T., Tammelin, T. (2014). *Microscopic Characterization of Nanofibers and Nanocrystals*. Chapter 11, World Scientific Publishing Co. PTE. Ltd.
- Naderi, A. J., Sundström, J., Lindström. (2014). *Carboxymethylated nanofibrillated cellulose: rheological studies*. *Cellulose*, 21(5):3507–3514.
- Naderi, A., Erlandsson, J., Sundström, J., Lindström, T. (2016). *Enhancing the properties of carboxymethylated nanofibrillated cellulose by inclusion of water in the pretreatment process*. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 31(3).
- Nakagaito, A. N., Yano, H., (2004). *The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites*. *Applied Physics A – Materials Science & Processing*. 78: 547-552.
- Nasser, M.S., James, A.E. (2006). *The effect of polyacrylamide charge density and molecular weight on the flocculation and sedimentation behaviour of kaolinite suspensions*. *Separation and Purification Technology* 52 241-252.
- Nechyporchuk, O., Belgacem, M., Bras, J. (2016). *Production of cellulose nanofibrils: A review of recente advances*. *Industrial Crops and Products* 93, 2-25.
- Nygårds, S. (2011) *Nanocellulose in pigment coatings – Aspects of barrier properties and printability in offset*. Master's Thesis, Linköping University of Technology, 1-42.
- Oleksandr Nechyporchuk. *Cellulose nanofibers for the production of bionanocomposites. Chemical and Process Engineering*. Université Grenoble Alpes, 2015. English.
- Osong, S., Norgren, S., Engstrand, P. (2016). *Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review*. *Cellulose* 23:93-123.
- Pääkko, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, PT., Ikkala, O., Lindström, T. (2007). *Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels*. *Biomacromolecules* 8:1934–1941.

- Qua, H., Hornsby, R., Sharma, S., Lyons, G. (2011). *Preparation and characterisation of cellulose nanofibres*. Journal of Materials Science. 46:6029-6045.
- Raj, P., Varanasi, S., Garnier, G. (2015). *Effect of cationic polyacrylamide on the processing and properties of nanocelulose films*. Journal of Colloid and Interface Science 113-119.
- Rajput, G., Pandey, I.P., Joshi, G. (2015). *Carboxymethylation of Cassia angustifolia seed gum: Synthesis and rheological study*. Carbohydrate Polymers, 117: 494-500.
- Ramer, G., Lendl, B. (2013). *Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley and Sons.
- Rebouillat, S., Pla, F. (2013). *State of the art manufacturing and engineering of nanocellulose: A review of available data and industrial applications*. Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, 4, 165-188.
- Rodionova G., Saito T., Lenes M., Eriksen Ø., Gregersen Ø., Kuramae R., Isogai A. (2013). *TEMPO-Mediated Oxidation of Norway Spruce and Eucalyptus Pulps: Preparation and Characterization of Nanofibers and Nanofiber Dispersions*. Journal of Polymers and Environment. 21:207 – 214.
- Rodionova, G., Lenes, M. (2011). *Surface chemical modification of microfibrillated cellulose: improvement of barrier properties for packaging applications*. Cellulose 18:127-134.
- Rodionova, G., Lenes, M., (2011). *Effect of tethered and free microfibrillated cellulose (MFC) on the properties of paper composites*. Cellulose 18:127-134.
- Saeed, K., Khan, I. (2013). *Carbon nanotubes-properties and applications: a review*. Carbon Letters 14 (3), 131-144.
- Saito, T., Isogai, A. (2004). *TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions*. Biomacromolecules 5:1983–1989
- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., Isogai A. (2007). *Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose*. Biomacromolecules. 8: 2485-2491.
- Saito, T., Hirota, M., Tamura, N., Kimura, S., Fukuzimi, H., Heux, L., Isogai, A. (2009). *Individualization of Nano-Sized Plant Cellulose Fibrils by Direct Surface Carboxylation Using TEMPO Catalyst under Neutral Conditions*. Biomacromolecules, 10, 1992–1996



- Shen, J., Song, Z., Qian, X., Liu, W. (2009). *Modification of papermaking grade filler: A brief review*. *Bioresources*, 4 (3):1190-1209.
- Shinoda, R., Saito, T., Okita, Y., Isogai, A. (2012). *Relationship between Length and Degree of Polymerization of TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibrils*. *Biomacromolecules*, 13, 842–849.
- Siró, I., Plackett, D., (2010). *Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review*. *Cellulose*, 17, 459-494.
- Sjöstedt, A. (2014). *Preparation and characterization of nanoporous cellulose fibres and their use in new material concepts*. (Doctoral Thesis), KTH Royal Institute of Technology, Sweden.
- Spence K. L., Venditti R. A., Rojas O. J., Habibi Y., Pawlak J. J. (2011). *A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods*. *Cellulose*. 18:1097–1111.
- Spence, K., Venditti, R., Habibi, Y., Rojas, O., Pawlak, J. (2010) *The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: mechanical processing and physical properties*. *Bioresource Technol* 101:5961–5968.
- Su, J., Mosse, W., Sharman, S., Batchelor, W., Garnier, G. (2013). *Effect of tethered and free microfibrillated cellulose (MFC) on the properties of paper composites*. *Cellulose* 20:1925-1935.
- Syverud, K., Stenius, P. (2009). *Strength and barrier properties of MFC films*. *Cellulose* 16:75–85.
- Syverud, K., Xhanari, K., Ching-Carrasco, G., Yu, Y., Stenius, P. (2011). *Films made of cellulose nanofibrils: surface modification by adsorption of a cationic surfactant and characterization by computer-assisted electron microscopy*. *Journal of Nanoparticle Research* 13:733-782.
- Taipale, T., Österberg, M., Nykänen, A., Ruokolainen, J., Laine J. (2010). *Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength*. *Cellulose*. 17:1005-1020.
- Tarrés, Q., Sagner, E., Pèlach, M., Alcalà, M., Deslgado-Aguilar, M., Mutjé, P. (2016). *The feasibility of incorporating cellulose micro/nanofibers in papermaking processes: the relevance of enzymatic hydrolysis*. *Cellulose* 23:1433-1445.

Visanko, M. (2015). Functionalized nanocelluloses and their use in barrier and membrane thin films. (Doctoral dissertation), University of Oulu, Oulu.

Wågberg, L., Decher, G., Norgren, M., Lindström, T., Ankerfors, M., Axnäs, K. (2008). *The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes*. Langmuir 24:784–795

Wang, S., Cheng, Q. (2009). *A Novel Process to Isolate Fibrils from Cellulose Fibers by High-Intensity Ultrasonication, Part 1: Process Optimization*. Journal of Applied Polymer Science, 113, 1270-1275.

Xu, M., Xu, Mengdie., Dai, H., Wang, S., Wu, W. (2013). *The impact of synthesis conditions on the structure and properties of Di-(Stearyl-amidoethyl) Epoxypropyl ammonium chloride*. BioResources 8(3), 3347-3357.

Yan, Z., Liu, Q., Deng, Y., Ragauskas, A. (2014). *Improvement of paper strength with starch modified clay*. Polymer Science, 97, 44–50.

Zhou, M., Fu, Y., Zheng, M., Zhan, Y. (2012). *Effect of nanocellulose isolation techniques on the formation of reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite films*. Express polymer Letters. 6:794-804.



# **ANEXOS**



# **Anexo I - Preparação da Fibra**



### I.1 Determinação do teor de sólidos da pasta (TS)

A preparação da pasta iniciou-se com a determinação de TS, sendo este procedimento descrito abaixo. Sabendo este parâmetro, foi possível proceder à pesagem da pasta com exatidão tendo em conta a quantidade em base seca necessária ao longo de alguns procedimentos usados neste trabalho.

1. Retirar o saco do frigorífico e esperar 15 min antes de retirar a pasta, para que a água condensada seja absorvida pela pasta;
2. Pesar três copos de 100 mL vazios e os mesmos copos com uma determinada quantidade de pasta húmida, registando todos os valores;
3. Levar os copos à estufa a 105°C durante no mínimo 12 h;
4. Retirar as amostras da estufa, colocar diretamente no exsiccador e deixar arrefecer durante 1 h;
5. Pesar os copos que contêm a pasta seca e registar os valores;
6. O teor de sólidos é calculado através da Equação 1. Fazendo a média dos valores de TS, obtém-se o teor de sólidos médio. Uma vez que se pretende preparar porções de pasta com 30 g de fibras de celulose em base seca, pela Equação 1 é possível calcular a massa de pasta húmida que é necessário pesar para este efeito.

$$TS (\%) = \frac{m_{\text{pasta seca}(105^{\circ}\text{C})}}{m_{\text{pasta húmida}}} \times 100\% \quad (1)$$

### I.2 Desintegração da pasta no pulper

A desintegração da pasta tem como principal objetivo a quebra de ligações entre as fibras em meio líquido com a aplicação de energia mecânica, promovendo a homogeneização da pasta sem provocar alterações na morfologia da fibra. O procedimento de desintegração encontra-se descrito de seguida. Neste tratamento são desintegradas 30 g de fibras (base seca) em meio aquoso, obtendo-se posteriormente no formador, “bolos de pasta”.



**Procedimento:**

1. Sabendo previamente o teor de sólidos da pasta, pesar 30 g (base seca) num copo de 1 L;
2. Medir 1 L de água desmineralizada e adicionar à pasta. Colocar a mistura no desintegrador, adicionar mais 1 L de água e desintegrar a 1200 rotações;
3. Colocar a mistura final no formador, previamente lavado, para drenar a água. O bolo de pasta formado deve pesar cerca de 300 g. Caso não pese, colocar água desmineralizada até perfazer o peso pretendido (10% de consistência).

**I.3 Refinação da pasta no PFI**

O processo de refinação consiste em tratar mecanicamente, em meio aquoso, uma suspensão de fibras, promovendo a redução do seu comprimento e o aumento do potencial de ligação entre elas. A pasta é refinada no PFI, através de um rolo de aço inoxidável com barras (rotor) e um disco giratório. Neste tratamento usaram-se 30 g de fibras (base seca) com 10% de consistência, aplicando-se em todos os bolos de pasta 4000 rotações.

**Anexo II - Reação de Oxidação  
mediada por TEMPO - Metodologia**



## Procedimento

Para a realização das reações de oxidação mediada por TEMPO foi necessário determinar as quantidades de reagentes a usar. Segundo a metodologia reportada por Saito *et al.* (2007), aplica-se 0.1 g NaBr/g fibra, 0.016 g TEMPO (radical)/g fibra. Em relação ao NaClO decidiu-se testar 3 e 9 mmol/g fibra. Foi calculada a massa de solução de NaClO a adicionar nas duas reações, tendo em conta que se adicionaram 30 g de fibra em base seca.

### II.1 Determinação da quantidade de solução de NaClO (g) a usar.

#### ✓ Dados

Solução de NaClO com 7.6 % (v/v) de cloro ativo.

$$\rho_{\text{NaClO}, 25^\circ\text{C}} = 1.206 \text{ g/mL}$$

$$M(\text{NaClO}) = 74.44 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Cl}_2) = 70.92 \text{ g/mol}$$

#### ✓ Cálculo da quantidade de NaClO presente na embalagem:

Tendo em conta a estequiometria da reação, 1 mol NaClO : 1 mol Cl<sub>2</sub>

$$m(g_{\text{NaClO}}) = \frac{7.6 \times M\left(\frac{g_{\text{NaClO}}}{\text{mol}}\right)}{M\left(\frac{g_{\text{Cl}_2}}{\text{mol}}\right)} = 7.97 \text{ g NaClO}$$

$$\% \text{ NaClO} = \frac{m(g_{\text{NaClO}})}{120.6} \times 100\% = 6.61 \frac{g_{\text{NaClO}}}{100 g_{\text{solução}}}$$

- Para a reação com 3 mmol/ g de fibra de NaClO:

$$m(g_{\text{NaClO}}) = n(\text{mol}) \times M\left(\frac{g_{\text{NaClO}}}{\text{mol}}\right) = 0.223 \text{ g NaClO}$$

$$\frac{m(g_{\text{Solução NaClO}})}{g_{\text{Fibra}}} = \frac{m(g_{\text{NaClO}})}{\% \text{ NaClO}} = 3.37 \frac{g_{\text{Solução NaClO}}}{g_{\text{Fibra}}}$$

Para 30 g de fibra em base seca a quantidade de NaClO usada foi:

$$m(\text{NaClO}) = 101.2 \text{ g solução de NaClO}$$

- Para a reação com 9 mmol/ g de fibra de NaClO:

$$m(g_{\text{NaClO}}) = n(\text{mol}) \times M\left(\frac{g_{\text{NaClO}}}{\text{mol}}\right) = 0.669 \text{ g NaClO}$$

$$\frac{m(g_{\text{Solução NaClO}})}{g_{\text{Fibra}}} = \frac{m(g_{\text{NaClO}})}{\% \text{ NaClO}} = 10.12 \frac{g_{\text{Solução NaClO}}}{g_{\text{Fibra}}}$$

Para 30 g de fibra em base seca a quantidade de NaClO usada foi:

$$m(\text{NaClO}) = 303.6 \text{ g solução de NaClO}$$

## II.2 Oxidação mediada por TEMPO.

1. Preparar previamente uma solução de NaOH (0.1 M) e pesar 0.48 g de TEMPO, 3 g de NaBr e 101.2 g de uma solução de NaClO (Reação T-0P3L);
2. Num copo de 5 L, adicionar 1 L de água destilada e os reagentes NaBr e TEMPO e com agitação mecânica dissolvem-se os reagentes;
3. Adicionar mais 2 L de água (1% de consistência) e as 30 g de pasta, deixando sobre agitação durante 15 min, até se obter uma suspensão homogênea;
4. De seguida colocar o medidor do pH e proceder à adição de porções de NaClO, de modo a que o pH se mantenha no valor 10;
5. Adicionado todo o NaClO, iniciar a adição de NaOH (0.1 M) com o auxílio de uma pipeta de *Pasteur*, mantendo o pH no valor 10;
6. Controlar a reação durante 2 h, sendo que no final deste tempo a reação já se encontra praticamente terminada e o pH constante;
7. Lavar as fibras oxidadas com água destilada numa rede fina e medir a condutividade. A lavagem termina quando a condutividade da água de lavagem se aproxima do valor da condutividade da água destilada (Figura II.1).

**Nota:** Na reação T-0P9L usa-se o mesmo procedimento. Apenas difere a quantidade da solução de NaClO (303.6 g).



**Figura II.1** Fases da reação de oxidação mediada por TEMPO (da esquerda para a direita, a primeira imagem corresponde a fase após a adição da solução de NaClO, a segunda corresponde ao fim da reação, onde o NaClO foi consumido. Já a ultima imagem corresponde às fibras oxidadas após a lavagem).



# **Anexo III - Reação de Carboximetilação - Metodologia**





## Procedimento

Na reação de carboximetilação aplicou-se a metodologia reportada por Wågberg *et al.* (2008), que usou 110 g de fibra em base seca. Para a realização deste trabalho, com 30 g de fibra em base seca, foi necessário ajustar as quantidades de reagentes, tendo-se realizado várias iterações. Para melhor compreensão desta metodologia, será apresentado em primeiro lugar o procedimento publicado por Wågberg *et al.* (2008). Posteriormente, na Tabela III.1, apresentam-se as quantidades de reagentes e solventes orgânicos usados em cada experiência, fazendo-se também referência às modificações realizadas em cada uma.

➤ Procedimento de Wågberg *et al.* (2008) para 110 g de fibra (base seca):

1. Desintegrar 110 g de fibra, preparando cerca de 30 g em 2 L de água (10 000 revoluções);
2. Trocar o solvente das fibras para etanol ( $C_2H_6O$ ) com um passo intermédio de filtração. Adicionar 1 L de  $C_2H_6O$  para 110 g de fibra e repetir quatro vezes;
3. Impregnar as fibras durante 30 min numa solução constituída por 10 g de ácido monocloroacético (MCA,  $ClCH_2CO_2H$ ) e 500 mL de isopropanol ( $C_3H_8O$ );
4. Adicionar porções de fibra a um sistema constituído por 16.2 g de hidróxido de sódio (NaOH), 500 mL de metanol ( $CH_3OH$ ) e 2 L de  $C_3H_8O$ , que foi previamente aquecido abaixo da temperatura de ebulição. A reação ocorre durante 1 h num balão de 5 L equipado com um condensador;
5. Seguem-se os passos de filtração e lavagem: 1) lavar com 20 L de água destilada, 2) depois lavar com 2 L de uma solução de ácido acético ( $CH_3COOH$ , 0.1 M), 3) lavar as fibras com 10 L de água destilada;
6. Impregnar as fibras em 2 L de uma solução de bicarbonato de sódio ( $NaHCO_3$ , 4% w/v) durante 60 min, convertendo os grupos carboxílicos à forma sódio;
7. Por último, lavar as fibras com 15 L de água e drenar no funil de *Buchner*.

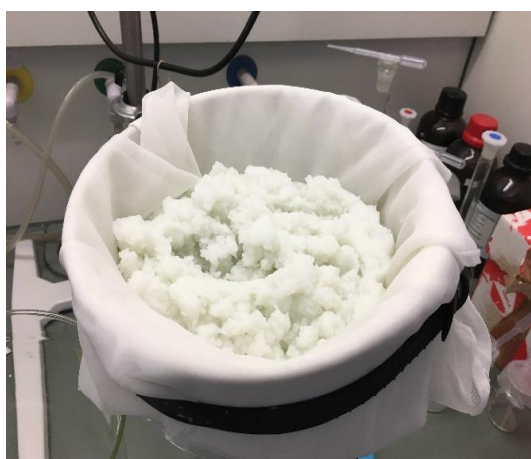
Na Tabela III.1 seguinte encontram-se as quantidades usadas de reagentes e solventes orgânicos para 30 g de fibra (base seca). É de salientar que, em todas as experiências, não se variaram as quantidades das soluções de etanol, bicarbonato de sódio e ácido acético tendo-se usado sempre 1000 mL ( $4 \times 250$  mL), 545 mL (4% w/v) e 500 mL (0.1 M), respetivamente.

**Tabela III.1** Resumo das quantidades de reagentes e solventes orgânicos usadas em cada reação.

Amostra	Experiência	Fibras (g)	MCA (g)	NaOH (g)	Metanol (mL)	Isopropanol (mL)	Razão NaOH/MCA
C-0P9L	1	30	2.73	4.42	136	681	1.62
2C-0P9L	2	30	2.73	4.42	136	681	1.62
3C-0P27L	3	30	8.16	6.63	204	1226	0.813
4C-0P91L	4	30	27.3	6.63	204	1226	0.242
5C-0P54L	5	30	16.42	26.58	204	1226	1.62

Na experiência 1 (C-0P9L), para além de ter sido necessária a adaptação das quantidades de reagentes, a reação realizou-se sempre num copo de 2 L, já que não foi possível obter um balão de 5 L equipado com um condensador. Durante esta reação detetaram-se problemas na agitação do sistema reacional, concluindo-se que as fibras não foram tratadas de forma homogénea.

Assim, as fibras não apresentaram qualquer diferença tendo o aspeto da pasta inicial (Figura III.1) após a realização de todo o procedimento. Embora não se tenha aplicado o tratamento mecânico, pois poderia causar problemas de entupimento no homogeneizador de alta pressão, realizaram-se titulações condutimétricas para determinar o teor de grupos carboxílicos. Obteve-se uma concentração média de grupos carboxílicos de cerca de 0.073 mmol/g, confirmando-se que o pré-tratamento não provocou qualquer modificação na superfície das fibras.

**Figura III.1** Resultado da reação C-0P9L.

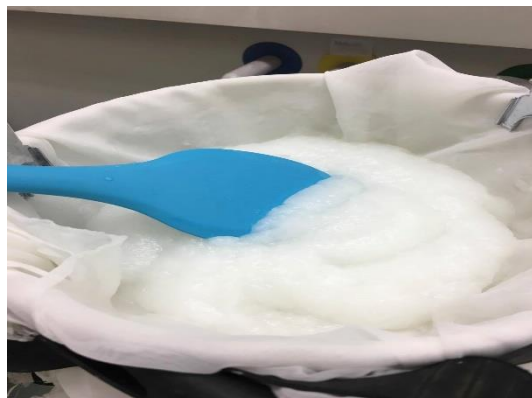
Decidiu-se realizar uma segunda experiência (2C-0P9L), onde foram feitas algumas alterações. Não se procedeu à desintegração das fibras, visto que a pasta usada é previamente preparada

(Anexo I), realizando-se apenas uma filtração para retirar o excesso de água. As impregnações em MCA/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O e em NaHCO<sub>3</sub> foram feitas com agitação mecânica. Já a troca de solvente para C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O ocorreu num copo de vidro com a ajuda de uma espátula, obtendo-se um sistema homogêneo após a agitação. Posteriormente as fibras foram filtradas num funil de *Buchner*. Também se aumentou o tempo de reação para 3 h. Realizado todo o procedimento, verificou-se que a segunda tentativa produziu melhores resultados que a primeira (Figura III.2). No entanto, a fase de impregnação em MCA/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O alongou-se por mais 38 min (sem agitação), visto que o NaOH não se encontrava dissolvido. Assim, achou-se importante dissolver totalmente o NaOH antes de se adicionar as fibras ao sistema CH<sub>3</sub>OH/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O/ NaOH.



**Figura III.2** Resultado da reação 2C-0P9L.

Uma vez que a segunda experiência produziu bons resultados, decidiu-se realizar uma terceira (3C-0P27L), com o objetivo de aumentar a concentração de grupos carboxílicos. Deste modo, foram feitas algumas alterações: moer o NaOH para facilitar a dissolução nos solventes orgânicos e aumentar cerca de 3 e 1.5 vezes as quantidades dos reagentes e dos solventes orgânicos na fase da impregnação em MCA e da reação, respetivamente. O aumento da quantidade dos solventes orgânicos foi feito para promover uma melhor agitação. Uma vez que se pretendeu aumentar o teor de grupos carboxílicos, triplicou-se a quantidade de MCA. As restantes condições foram mantidas. Realizado todo o procedimento, concluiu-se que a terceira experiência também produziu resultados promissores. (Figura III.3).



**Figura III.3** Resultado da reação 3C-0P27L.

Apesar de se ter conseguido aumentar o teor de grupos carboxílicos, realizou-se uma quarta (4C-0P91L) experiência, onde se aumentou dez vezes a quantidade de MCA (em relação à 2C-0P9L), pois segundo a literatura, o teor de grupos carboxílicos são teoricamente proporcionais à quantidade de MCA adicionado (Horvath, 2003). As restantes quantidades foram mantidas.

O resultado obtido nesta reação, após realizado todo o procedimento, não foi o esperado, não se verificando alterações no aspeto da pasta. No entanto, realizaram-se titulações condutimétricas para avaliar o teor de grupos carboxílicos, confirmando-se um valor médio relativamente baixo de grupos carboxílicos, demonstrando que o pré-tratamento não foi eficiente. Optou-se por não se aplicar o tratamento mecânico nas fibras no homogeneizador de alta pressão (HPH). Nesta reação seria de esperar uma concentração superior de grupos carboxílicos, quando comparado por exemplo com a reação 2C-0P9L, visto que se aumentou dez vezes a quantidade de MCA. Concluiu-se então que esse aumento, por si só, não promove o aumento de grupos carboxílicos. A reação de carboximetilação ocorre em condições alcalinas e visto que se aumentou cerca de dez vezes a quantidade de MCA, a quantidade de NaOH usado também devia ter sido superior.



**Figura III.4** Resultado da reação 4C-0P91L.

Assim, como se pode observar na Tabela III.1, para a quinta experiência decidiu-se aumentar as quantidades de MCA e NaOH, de modo a obter-se a mesma razão NaOH/MCA (comparando com a experiência 2C-0P9L). As restantes condições foram mantidas. Realizado todo o procedimento, não foi possível determinar as características da amostra. No entanto, foi possível observar que o pré-tratamento foi eficaz, mas não foi de encontro aos objetivos pretendidos (Figura III.4). As 3 h de reação combinadas com elevadas quantidades de MCA e NaOH, fizeram com que as fibras de celulose provavelmente tivessem um grau de substituição elevado, acabando por se dissolverem, passando assim pelos poros da rede durante o processo de lavagem com água destilada.



**Figura III.5** Resultado da reação 5C-0P54L.



# **Anexo IV - Hidrólise Enzimática – Metodologia**





**Procedimento:**

1. Num funil de *Büchner* filtrar 30 g de fibra (base seca) para retirar o excesso de água e registrar o peso final da pasta;
2. Preparar uma solução tampão de citrato de sódio (1 M), usando água ultrapura e NaOH (*pellets*) de forma a ajustar o pH para 4.8;
3. Colocar as fibras num copo de 2 L e adicionar 700 mL para facilitar posteriormente a agitação mecânica das fibras com a solução tampão;
4. Num banho previamente aquecido a 60 °C, colocar o copo com as fibras e adicionar a solução tampão, ajustando o pH das fibras para 5.5;
5. Misturar bem as fibras com a solução tampão agitando mecanicamente. Adicionar água destilada previamente aquecida e com o pH ajustado a 5.5, perfazendo uma consistência de cerca de 3%;
6. Quando o sistema estiver a 55 °C, iniciar a reação adicionando a dose de enzima *Serzym 50* pretendida (g enzima/ton de pasta);
7. Ao fim de 30 min adicionar 2 mL de uma solução de NaClO (2 ppm) e colocar o copo num banho de gelo, de modo a terminar a reação. Registrar o pH após o termino da reação.

Encontram-se de seguida apresentados os cálculos realizados para a preparação da solução de enzima. Também foram realizadas várias experiências encontrando-se resumidas na Tabela IV.1 as condições aplicadas.

### **Preparação da solução de enzima *Serzym 50***

1º Experiência 20 g enzima/ton de pasta:

1. Calcular a quantidade de enzima para 30 g de fibras (base seca), tendo em conta que para 1 ton de pasta se usam 20 g de enzima. Assim são necessárias cerca de  $6 \times 10^{-4}$  g de enzima para 30g pasta;
2. Sabendo que a massa volúmica da enzima é  $1.11 \text{ g/cm}^3$ , calcular o volume que se deve adicionar 0.5 mL de enzima para um balão de 1000 mL;
3. Num balão de 100 mL, com 75 % de solução tampão e 25 % de água ultrapura, adicionar 50  $\mu\text{L}$  enzima. Adicionar 1 mL da solução de enzima às 30 g de fibra para iniciar a reação.

2º Experiência 100 g enzima/ton de pasta:

1. Calcular a quantidade de enzima para 30 g de fibras (base seca), tendo em conta que para 1 ton de pasta se usam 100 g de enzima. Assim são necessárias cerca de  $3 \times 10^{-3}$  g de enzima para 30g pasta;
2. Tendo em conta a massa volúmica, calcular o volume de enzima a adicionar a um balão de 1000 mL (3 mL);
3. Repetir a mesma a etapa realizada no procedimento anterior, adicionando neste caso 300  $\mu\text{L}$  num balão de 100 mL.

Tendo em conta que se realizaram mais experiências (400 e 800 g enzima/ton pasta), foi apenas necessário aumentar a quantidade de solução de enzima *Serzym 50* a adicionar às fibras no momento da reação.

**Tabela IV.1** Resumo das quantidades de enzima e condições usadas nas respectivas reações de hidrólise enzimática.

<b>Amostra</b>	<b>Experiência</b>	<b>Fibras (g)</b>	<b>Quantidade de enzima adicionada (g enz/ton pasta)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Consistência (%)</b>	<b>Tempo de reação (min)</b>	<b>pH do sistema reacional</b>
E-0P20L	1	30	20	55	3	30	5.5
E-0P100L	2	30	100	55	3	30	5.5
E-0P400L	3	30	400	55	3	30	5.5
E-0P800L	4	30	800	55	3	30	5.5



# **Anexo V - Caracterização das CNE/CME**



### V.1 Determinação da consistência

1. Pesar previamente duas placas de *petri* de vidro e os respectivos com uma dada quantidade de amostra;
2. Levar as placas à estufa (*Scientific Series 9000*) no mínimo 12 h;
3. Retirar as amostras da estufa, que posteriormente são colocadas no exsicador para arrefecer;
4. Pesar as amostras, registrar os valores e pela Equação 2, determinar a consistência (*DC – Dry content*):

$$DC (\%) = \frac{m_{\text{amostra seca}(105^{\circ}\text{C})}}{m_{\text{gel de CNF}}} \times 100\% \quad (2)$$

### V.2 Concentração de grupos carboxílicos (Metodologia com NaCl)

1. Pesar 0.1 g de amostra (base seca), para posterior diluição até perfazer uma massa de suspensão de cerca de 45 g;
2. Após 30 min de agitação adicionar 7 mL de uma solução de NaCl (0.01 M), continuando a agitação por mais 30 min;
3. Adicionar gotas de uma solução de HCl (0.1 M) ajustando o valor do pH da suspensão para 3;
4. Registrar valores da condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) após cada adição de 0.5 mL de uma solução de NaOH (0.1 M).
5. Construir o gráfico da condutividade em função do volume adicionado de uma solução de NaOH (Figura IV.2.1).



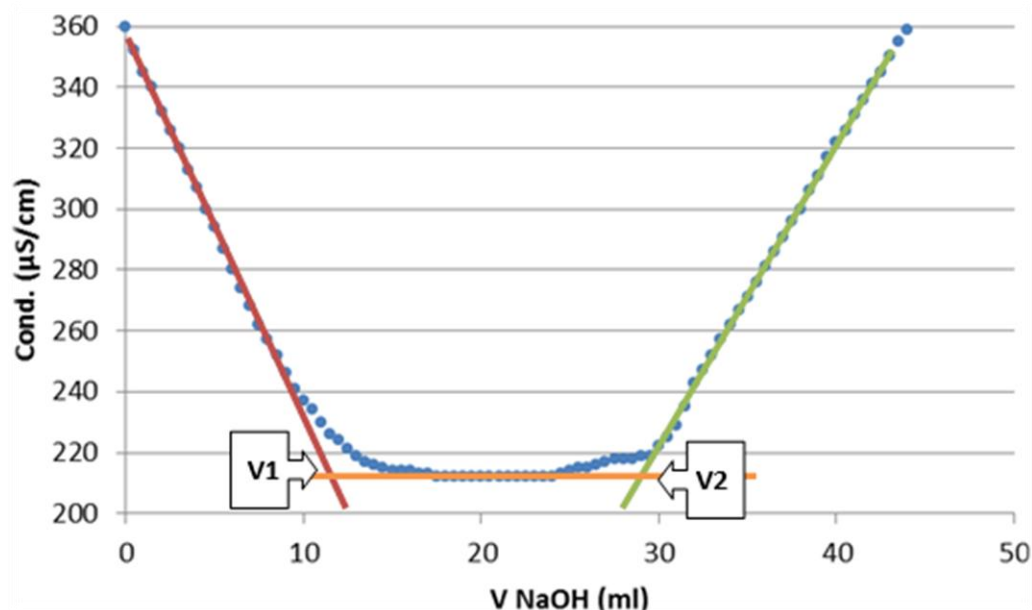


Figura V.2.1 Exemplo do gráfico de uma titulação condutimétrica.

6. Calcular a concentração de grupos carboxílicos através da Equação 3:

$$C_{\text{COOH}} = \frac{V_2 - V_1}{m} \times [\text{NaOH}] \quad (3)$$

onde,

$C_{\text{COOH}}$  - Concentração de grupos carboxílicos em base seca (mmol/ g)

$V_2 - V_1$  - Volume de NaOH adicionado entre os pontos de equivalência (mL)

$m$  - Massa de amostra em base seca (g)

$[\text{NaOH}]$  - Concentração de NaOH (mmol/ g)

Os volumes  $V_1$  e  $V_2$  são obtidos através da intersecção das retas de ajuste linear da descida e da subida do gráfico (linha vermelha e verde, respetivamente), com a linha traçada a horizontal (linha laranja).

### V.3 Rendimento de produção

1. Pesarm uma certa quantidade de amostra e diluir até uma consistência real de 0.2% (90 mL);
2. Agitar a suspensão durante 1 h;
3. Pesarm dois tubos de *falcon* vazios e após colocar a suspensão nos tubos (40 mL), registarm os valores para obter a massa de suspensão efetiva;
4. Centrifugar a 9000 rpm durante 30 min (*Hettich Universal 32*);

5. Retirar o sobrenadante dos tubos de *falcon* com o auxílio de uma pipeta de *Pasteur* e colocar num recipiente;
6. Colocar os tubos de *falcon* na estufa a 105°C no mínimo 12 h;
7. Retirar os tubos de *falcon* da estufa, colocar no exsiccador para arrefecer;
8. Pesquisar os tubos e calcular o rendimento pela Equação 4:

$$\text{Rendimento (\%)} = \left(1 - \left(\frac{\text{massa de sedimento seco}}{\text{massa de suspensão} \times 0.2\%}\right)\right) \times 100\% \quad (4)$$

#### V.4 Determinação do Grau de polimerização (DP)

Para proceder à determinação do DP, calcula-se previamente viscosidade intrínseca para cada uma das CNF através dos tempos de escoamento do viscosímetro. O procedimento descrito de seguida (ISO 5351).

1. Colocar cerca de 25 g de gel de CNF num frasco e algumas esferas de vidro e pedaços de cobre. Agitar durante 20 min;
2. Adicionar cerca de 25 mL de uma solução de CED, colocar a tampa de borracha perfurada, homogeneizar e expulsar o ar (colocar mais 1 colher de bolas/cobre se for necessário). Fechar o tubo flexível com uma mola;
3. Colocar o frasco no agitador mecânico rotativo durante 25-30 min;
4. Colocar os frascos num banho termostático durante 5 min;
5. Passar previamente 1 ou 2 vezes a solução no viscosímetro para lavar o capilar. Voltar a aspirar a solução e iniciar a medição, determinando tempo de escoamento entre as duas marcas. Efetuar pelo menos duas medições que sejam concordantes;
6. Calcular o tempo médio de escoamento para posterior determinação da viscosidade relativa  $\eta/\eta_0$ ;
7. Obter o valor do produto de  $c[\eta]$  usando as tabelas fornecidas. Por último, calcular o valor da viscosidade da amostra ( $\eta$ ).
8. Calcular o grau de polimerização através da equação de *Mark-Houwink*.

$$\eta = 0.42DP \quad DP < 950 \quad (5)$$

$$\eta = 2.28DP^{0.76} \quad DP > 950 \quad (6)$$



## **Anexo VI - Produção de folhas**



### VI.1 Preparação dos aditivos

#### **A) Preparação do PCC**

Durante a preparação da suspensão de PCC, é importante manter a mesma velocidade de agitação e usar a mesma barra magnética entre diferentes ensaios, garantindo a respetiva homogeneidade. De modo a preparar uma suspensão com 1% de concentração seguiu-se o procedimento descrito:

1. Pesar a quantidade necessária para a produção de folhas e diluir em água desmineralizada;
2. Agitar a suspensão com barra magnética durante 20 min;
3. Levar aos ultrassons durante 15 min e manter a agitação por mais 20 min;
4. Manter a suspensão sempre em agitação durante a utilização.

#### **B) Preparação da suspensão de amido catiónico + ASA**

1. Pesar previamente um copo de 1000 mL com barra magnética ( $M_{\text{copo}}$ ) e pesar 20 g de amido catiónico;
2. Juntar 800 mL de água desmineralizada previamente aquecida a 60°C, de modo a facilitar a agitação e evitar a formação de um gel;
3. Aquecer a suspensão até aos 78°C, adicionar 10  $\mu\text{L}$  da enzima  $\alpha$ -amilase dando início ao processo de hidrólise, mantendo sempre uma forte agitação. Prolongar o aquecimento durante 5 min até aos 80°C;
4. Terminar a reação enzimática adicionando 3,3 mL de sulfato de zinco, mantendo sempre a suspensão em agitação;
5. Prolongar o aquecimento até aos 90-92°C. Manter a agitação e esta temperatura durante 15 min, promovendo o cozimento do amido;
6. Arrefecer até aos 80°C e adicionar 2 g de ASA;
7. Manter a temperatura da suspensão entre os 60°C-70°C.

Deve manter-se sempre o copo tapado, pois pode ocorrer evaporação da água, alterando assim a concentração da suspensão amido. Antes da primeira utilização o copo deve ser pesado ( $M_{\text{total}}$ ), para saber a concentração em massa exata de amido presente (Equação 7). Durante a produção de folhas, a concentração de amido varia, assim pela Equação 8 determina-se a quantidade exata que se deve retirar da suspensão antes de se proceder a formação da folha.

$$\text{Concentração} \left( \frac{g_{\text{amido}}}{g_{\text{suspensão}}} \right) = \frac{20 \text{ g}}{M_{\text{Total}} - M_{\text{copo}}} \quad (7)$$

$$\text{Quantidade suspensão a adicionar} = \frac{0.0158 \times (M_{\text{Total}} - M_{\text{copo}})}{(20 - (N^{\circ} \text{ de adições} \times 0.0158))} \quad (8)$$

### C) Preparação do Percol – Poliacrilamida Catiônica

1. Pesar 0.1 g de Percol num copo de 500 mL previamente pesado;
2. Adicionar cerca de 100 mL de água desmineralizada previamente aquecida a 40°C;
3. Dissolver sobre forte agitação o Percol e adicionar água até perfazer 400 g de solução.

### D) Preparação das CNF/CMF

1. Saber previamente a consistência das CNF/CMF e pesar 0.3 g (base seca);
2. Diluir a respetiva suspensão, de modo a obter uma consistência de 0.2%;
3. Agitar durante 1 h.

### E) Preparação da suspensão de PCC+CNF/CMF

Segundo a literatura, a adição dos aditivos na produção de folhas pode ser realizada por várias metodologias, sendo que as mais comuns são: 1) preparar uma suspensão com as CNF/CMF e o *filler* (PCC) e adicionar a mistura à suspensão de fibras, 2) adicionar todos os componentes ao mesmo tempo e 3) adicionar as CNF/CMF à mistura de fibras com o *filler*. De acordo com Lourenço et al. (2007), a primeira metodologia apresentou melhores resultados, havendo melhorias nas propriedades mecânicas do papel e na retenção de *fillers*.

Assim, de modo a preparar a suspensão de PCC e CNF/CMF:

1. Preparar uma suspensão de PCC + CNF/CMF com uma razão de 10:1 (w/w);
2. Agitar suspensão durante 20 min, aplicar 15 min de ultrassons e agitar durante mais 20 min

### F) Preparação da fibra

1. Saber previamente o TS de sólidos da pasta e pesar 30 g de fibra (base seca) num copo de 1000 mL;
2. Adicionar 1 L de água desmineralizada à pasta e verter diretamente no desintegrador;

3. Lavar o copo com mais 1 L e desintegrar a pasta a 1200 rpm;
4. Diluir a fibra desintegrada num balde com um volume de 8 L.

### VI.2 Produção de folhas

A etapa de produção de folhas iniciou-se com a determinação da consistência, produzindo-se folhas só com fibras de celulose. De seguida, foi possível iniciar a formação de folhas com os restantes aditivos. Neste caso, foram produzidas gamas de folhas constituídas por amido, ASA, Percol e PCC. Gamas de folhas com os aditivos referidos anteriormente e nanocelulose também foram produzidas, para posteriormente se proceder à realização dos testes físicos.

#### **A) Folhas só com fibra (Determinação da consistência)**

1. Homogeneizar a suspensão de fibras previamente desintegrada;
2. Pesear num copo cerca de 500 g de suspensão e registar o peso ( $M_{\text{suspensão}}$ );
3. Produzir uma folha com a suspensão do copo. Encher o formador de água e antes de chegar ao sensor, colocar a suspensão de fibras. Lavar o copo e colocar rapidamente a água de lavagem no formador;
4. Após o processo de agitação, decantação e drenagem, levantar o formador e colocar 3 mata-borrões em cima da folha de pasta e uma chapa metálica para posterior aplicação de pressão;
5. Colocar a folha de pasta com 1 mata-borrão na esmaltadeira para proceder à secagem;
6. Ao final de algum tempo, retirar o mata-borrão, verificar se está completamente seca, usando um disco metálico;
7. Colocar a folha rapidamente dentro de um copo de plástico, para posterior pesagem. Registar o valor ( $M_{\text{folhaseca}}$ );
8. Repetir este procedimento para produzir mais duas folhas só com fibra;
9. Através dos valores registados e da Equação 9, calcular a quantidade de suspensão de fibras que se deve pesar para a formação de folhas que serão usadas nos ensaios físicos, tendo em conta que, para produzir folhas com e sem CNF/CMF é necessário 1.053 g e 1.102 g de fibras respetivamente. No caso das folhas com CNFCMF:



$$\text{Quantidade a pesar (g)} = \frac{1.053 \times M_{\text{suspensão(médio)}}}{M_{\text{folhaseca(médio)}}} \pm 1 \text{ g} \quad (9)$$

### **B) Folhas para ensaios físicos**

1. Encher o formador com água até cerca de  $\frac{3}{4}$  da altura;
2. Pesar num copo de 500 mL, uma dada quantidade de suspensão de fibras previamente calculada de acordo com o objetivo (Equação 9,- Folha sem ou com CNF/CMF), colocando-a sob agitação magnética;
3. Adicionar a suspensão de PCC (Folhas sem CNF/CMF) ou PCC + CNF/CMF (Folhas com CNF) às fibras;
4. Ao final de 2 min adicionar a suspensão de amido + ASA (previamente pesado de acordo com a Equação 8) com a auxílio de uma micropipeta;
5. Adicionar o Percol com uma micropipeta ao final de 4 min e 25 seg. Ao final de 5 seg. retirar a barra magnética, colocar a mistura no formador e lavar o copo, colocando também a água de lavagem;
6. Após a agitação, decantação e drenagem, abrir o formador e colocar 2 mata-borrões, sendo que o mata-borrão que contacta com a folha tem de ser novo;
7. Colocar posteriormente uma chapa metálica e aplicar pressão;
8. Abrir o formador, retirar a chapa metálica e o mata borrão superior. Colocar o conjunto folha + mata-borrão na máquina de prensagem;
9. Repetir este procedimento para a formação das restantes folhas;
10. Formadas as folhas, proceder à prensagem das mesmas;

À medida que se vão formando as gamas de folhas, estas são colocadas na prensa, para posterior prensagem, de acordo com o seguinte procedimento:

1. Colocar 2 mata-borrões velhos usados, mas em bom estado na base do equipamento, seguido do conjunto mata-borrão + folha de pasta;
2. Limpar previamente um disco metálico, colocar em cima da folha e terminar com outro mata-borrão;
3. Repetir estes passos para as restantes folhas, terminando a pilha com dois mata-borrões-velhos. Colocar a placa superior da prensa em cima da pilha e apertar em cruz;
4. O primeiro ciclo de prensagem demora 5 min;
5. Terminado o primeiro ciclo de prensagem, retirar a pilha da prensa. Voltar a colocar 2 mata-borrões velhos na base e colocar o conjunto disco metálico + folha, seguido

de um mata-borrão novo. Fazer este procedimento para as restantes folhas, terminando a pilha com 2 mata-borrões velhos;

6. Prensar novamente as folhas durante 2 min (segundo ciclo de prensagem);
7. Colocar os discos metálicos e as folhas nos anéis de secagem da sala condicionada;
8. No final da secagem (2h no mínimo), separar as folhas do respetivo disco para dar início à caracterização.

### VI.2 Retenção de fillers (Calcinação a 525°C)

1. Numerar e pesar, numa balança analítica, os cadinhos previamente lavados e secos na estufa durante 5 h a 105°C;
2. Colocar a amostra nos cadinhos em duplicado, registando a massa de cadinho e papel. Levar à estufa a 105°C pelo menos 5 h, mas preferencialmente durante a noite (16 h);
3. Retirar os cadinhos da estufa e colocar no exsicador. Quando arrefecerem totalmente (1 h) pesar os cadinhos e registar os respetivos valores;
4. Determinar a massa de amostra seca e colocar na mufla (*Nabertherm P330*) os cadinhos tapados a 525°C durante 16 h. Após 1 h a 525°C retirar cuidadosamente as tampas;
5. Ao fim das 16 h, retirar os cadinhos da mufla e colocar no exsicador até arrefecerem (3 h). Pesar os cadinhos e registar os respetivos valores, que correspondem à massa de cadinho e cinzas. Recorrendo à Equação 8, calcula-se o conteúdo de fillers presente na respetiva amostra:

$$\text{Teor de filler efetivo(\%)} = \frac{\text{Peso}_{525^{\circ}\text{C}}}{\text{Peso}_{100^{\circ}\text{C}}} \times 100\% \quad (10)$$

6. Calcular a percentagem de retenção de acordo com a Equação 9:

$$\text{Retenção de PCC (\%)} = \frac{\text{Teor de filler}}{\text{PCC adicionado}} \times 100\% \quad (11)$$



**Anexo VII - Apresentação dos  
resultados obtidos ao longo do  
trabalho**



**Tabela VII.1** Designação das amostras após a aplicação do pré-tratamento e após homogeneização das amostras.

Designação das Amostras		Significado
<b>Oxidação mediada por TEMPO</b>	T-0P3L	T-2P3L
	T-0P9L	T-2P9L
	T- Oxidação mediada por TEMPO;	
	0P- zero passagens do HPH; 3L e 9L- Quantidade de NaClO adicionado (mmol/g de fibra); 2P- 2 passagens no HPH.	
<b>Carboximetilação</b>	2C-0P9L	2C-2P9L
	3C-0P27L	3C-2P27L
	C- Reação de Carboximetilação;	
	0P- zero passagens no HPH; 9L e 27L- Razão entre a quantidade de MCA adicionado e as 30 g de fibras, multiplicado por 100%; 2P - 2 passagens no HPH.	
<b>Hidrólise Enzimática</b>	E-0P400L	E-2P400L
	E-0P800L	E-2P800L
	E- Hidrólise Enzimática;	
	0P- zero passagens no HPH; 400L e 800L- g de enzima/ton de pasta; 2P - 2 passagens no HPH.	

**Tabela VII.2** Consistências das amostras após a aplicação dos diferentes pré-tratamentos.

	Consistência (%)
<b>T-0P3L</b>	3.91 ± 0.06
<b>T-0P9L</b>	3.42 ± 0.01
<b>2C-0P9L</b>	6.21 ± 0.13
<b>3C-0P27L</b>	5.34 ± 0.08
<b>E-0P400L</b>	4.97 ± .56
<b>E-0P800L</b>	3.57 ± 0.04

Anexo VII - Apresentação dos resultados obtidos ao longo do trabalho

**Tabela VII.3** Consistências das CNF/CMF após a aplicação o tratamento mecânico.

<b>Amostras</b>	<b>Consistência (%)</b>
T-2P3L	0.83 ± 0.01
T-2P9L	0.77 ± 0.01
2C-2P9L	0.81 ± 0
3C-2P27L	0.77 ± 0
E-2P400L	1.05 ± 0.01
E-2P800L	0.97 ± 0.01

**Tabela VII.4** Teor de carboxílicos das amostras após a aplicação do pré-tratamento.

	<b>Medição 1 (mmol/g)</b>	<b>Medição 2 (mmol/g)</b>	<b>Medição 3 (mmol/g)</b>
<b>T-0P3L</b>	0.84	0.76	0.93
<b>T-0P9L</b>	1.22	1.19	1.10
<b>2C-0P9L</b>	0.47	0.43	0.44
<b>3C-0P27L</b>	0.75	0.74	0.75
<b>E-0P400L</b>	0.30	0.25	0.24
<b>E-0P800L</b>	0.36	0.30	0.24

**Tabela VII.5** Teor de carboxílicos das CNF/CMF após a aplicação o tratamento mecânico.

	<b>Medição 1 (mmol/g)</b>	<b>Medição 2 (mmol/g)</b>	<b>Medição 3 (mmol/g)</b>
<b>T-2P3L</b>	1.10	1.10	1.02
<b>T-2P9L</b>	1.55	1.45	1.49
<b>2C-2P9L</b>	0.44	0.38	0.39
<b>3C-2P27L</b>	0.45	0.44	0.39
<b>E-2P400L</b>	0.38	0.41	0.42
<b>E-2P800L</b>	0.31	0.38	0.35

**Tabela VII.6** Potencial zeta das amostras após a aplicação do pré-tratamento.

	<b>Medição 1 (mV)</b>	<b>Medição 2 (mV)</b>	<b>Medição 3(mV)</b>
<b>T-0P3L</b>	-34.8	-42.5	-41.2
<b>T-0P9L</b>	-37.5	-41.4	-37.1
<b>2C-0P9L</b>	-34.5	-34.4	-33.6
<b>3C-0P27L</b>	-32.1	-36.4	-33.7
<b>E-0P400L</b>	-13.7	-13.4	-9.55
<b>E-0P800L</b>	-18.1	-18.8	-21.1

**Tabela VII.7** Potencial zeta das CNF/CMF após a aplicação o tratamento mecânico.

	<b>Medição 1 (mV)</b>	<b>Medição 2 (mV)</b>	<b>Medição 3 (mV)</b>
<b>T-2P3L</b>	-73.1	-80.1	-82.6
<b>T-2P9L</b>	-82.4	-70.8	-92.6
<b>2C-2P9L</b>	-49.4	-51.2	-44.1
<b>3C-2P27L</b>	-47.5	-47.5	-48.5
<b>E-2P400L</b>	-26.2	-25.9	-27.5
<b>E-2P800L</b>	-18.9	-27.4	-29.7

**Tabela VII.8** Rendimento das amostras após a aplicação do pré-tratamento.

	<b>Medição 1 (%)</b>	<b>Medição 2 (%)</b>
<b>T-0P3L</b>	15.96	18.90
<b>T-0P9L</b>	26.75	25.91
<b>2C-0P9L</b>	20.71	23.43
<b>3C-0P27L</b>	26.00	28.27
<b>E-0P400L</b>	8.6	8.4
<b>E-0P800L</b>	7.3	9.7

**Tabela VII.9** Rendimento das CMF/CMF após a aplicação do tratamento mecânico.

	<b>Medição 1 (%)</b>	<b>Medição 2 (%)</b>
<b>T-2P3L</b>	88.37	87.82
<b>T-2P9L</b>	98.74	98.74
<b>2C-2P9L</b>	72.13	72.08
<b>3C-2P27L</b>	77.11	74.22
<b>E-2P400L</b>	19.91	23.41
<b>E-2P800L</b>	34.13	32.20



Anexo VII - Apresentação dos resultados obtidos ao longo do trabalho

**Tabela VII.10** Tabelas com os picos e intensidades das distribuições de tamanho das amostras após o pré-tratamento de oxidação mediada por TEMPO.

		1° Pico (nm)	2° Pico (nm)
T-0P3L	1° Medição	68.54 (100%)	-
	2° Medição	197.9 (81.9%)	5199 (18.1%)
	3° Medição	160.6 (98.9%)	9.011 (1.1%)
T-0P9L	1° Medição	276.3 (100%)	-
	2° Medição	260.2 (100%)	-
	3° Medição	246.6 (96.6%)	5176 (3.45%)

**Tabela VII.11** Tabelas com os picos e intensidades das distribuições de tamanho das amostras após o pré-tratamento de carboximetilação.

		1° Pico (nm)	2° Pico (nm)
2C-0P9L	1° Medição	221.1 (100%)	-
	2° Medição	164.8 (100%)	5084 (6.3%)
	3° Medição	151.9 (100%)	5105 (7.3%)
3C-0P27L	1° Medição	142.1 (100%)	-
	2° Medição	182.8 (100%)	-
	3° Medição	151.7 (100%)	-

**Tabela VII.12** Tabelas com os picos e intensidades das distribuições de tamanho das amostras após o pré-tratamento de hidrólise enzimática.

		1° Pico (nm)	2° Pico (nm)	3° Pico
E-0P400L	1° Medição	263.2 (55.6%)	3211 (44.1%)	-
	2° Medição	2362 (50.9%)	205.6 (49.1%)	-
	3° Medição	281.6 (60.5%)	3305 (39.5%)	-
E-0P800L	1° Medição	435.6 (87.9%)	4757 (12.1%)	-
	2° Medição	481.3 (100%)	-	-
	3° Medição	291.8 (83.7%)	47.37 (8.2%)	1261 (8.1%)

**Tabela VII.13** Tabelas com os picos e intensidades das distribuições de tamanho das CNF TEMPO após o tratamento mecânico.

		<b>1° Pico (nm)</b>	<b>2° Pico (nm)</b>
<b>T-2P3L</b>	1° Medição	191.7 (76.6%)	19.06 (23.4%)
	2° Medição	206.7 (100%)	-
	3° Medição	4419 (74.9%)	161.3 (25.1%)
<b>T-2P9L</b>	1° Medição	255.5 (81.9%)	24.24 (18.1%)
	2° Medição	303.9 (79.2%)	31.97 (20.8%)
	3° Medição	276.6 (80.8%)	29.87 (19.2%)

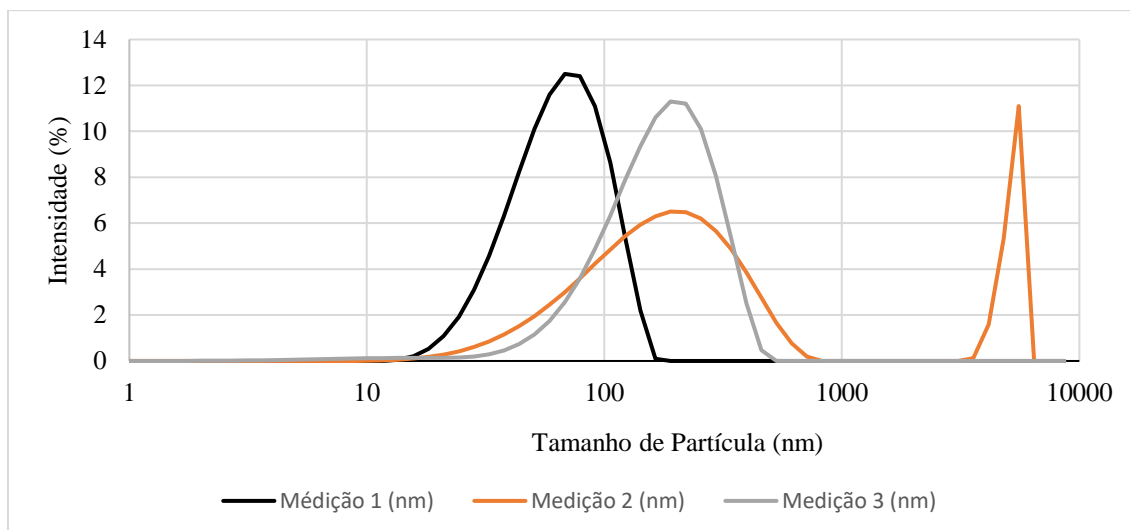
**Tabela VII.14** Tabelas com os picos e intensidades das distribuições de tamanho das CNF carboximetiladas após o tratamento mecânico.

		<b>1° Pico (nm)</b>	<b>2° Pico (nm)</b>	<b>3° Pico (nm)</b>
<b>2C-2P9L</b>	1° Medição	244.5 (84%)	40.48 (14.5%)	2.157 (1.4%)
	2° Medição	288.9 (81.75%)	69.14 (615.7%)	6.322 (2.6%)
	3° Medição	259.7 (100%)	-	-
<b>3C-2P27L</b>	1° Medição	312.6 (86.4%)	4824 (13.6%)	-
	2° Medição	308.8 (92.1%)	5228 (7.9%)	-
	3° Medição	344.3 (90.6%)	4860 (9.4%)	-

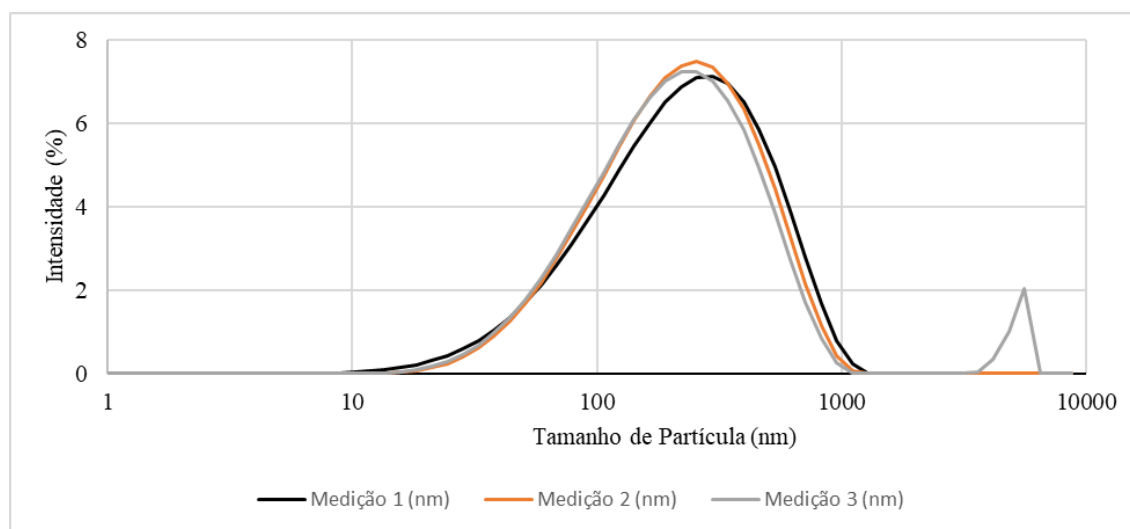
**Tabela VII.15** Tabelas com os picos e intensidades das distribuições de tamanho das CMF enzimáticas após o tratamento mecânico.

		<b>1° Pico (nm)</b>	<b>2° Pico (nm)</b>	<b>3° Medição</b>
<b>E-2P400L</b>	285.2 (97%)	5386 (3%)	5386 (3%)	-
	381.6 (97.1)	5074 (2.7%)	5074 (2.7%)	4.218 (0.3%)
	33.8 (98.1%)	5150 (1.9%)	5220 (1.9%)	-
<b>E-2P800L</b>	1° Medição	297.3 (100%)	-	-
	2° Medição	312.7 (100%)	-	-
	3° Medição	287 (100%)	-	-

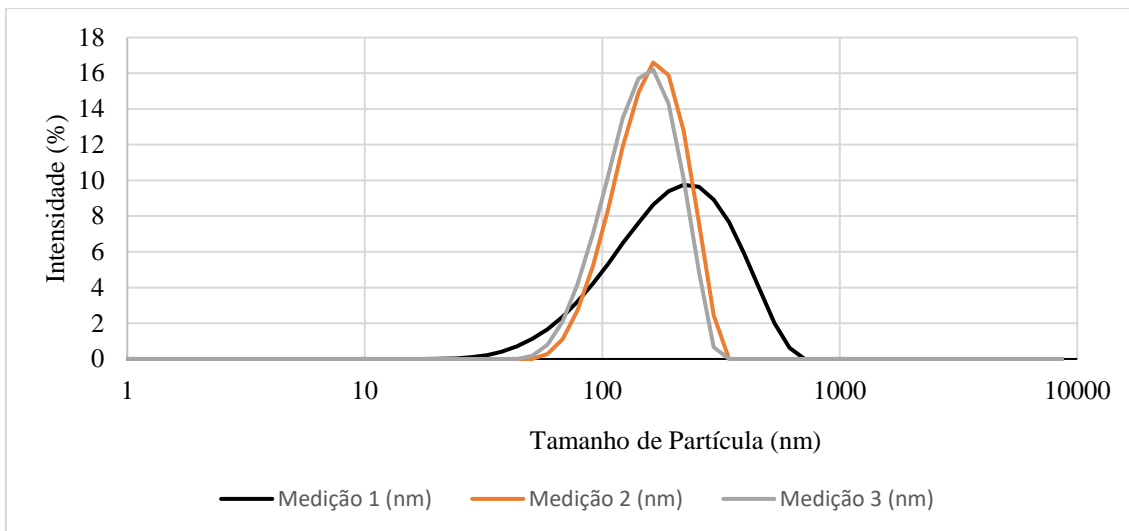
Anexo VII - Apresentação dos resultados obtidos ao longo do trabalho



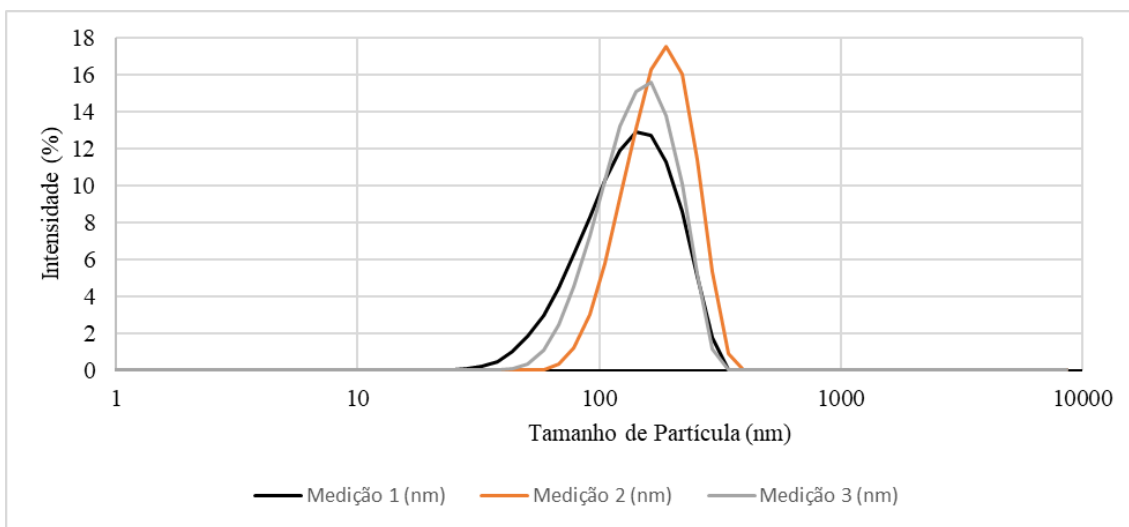
**Figura VII.1** Distribuição Fracional tamanhos obtida para a amostra T-0P3L.



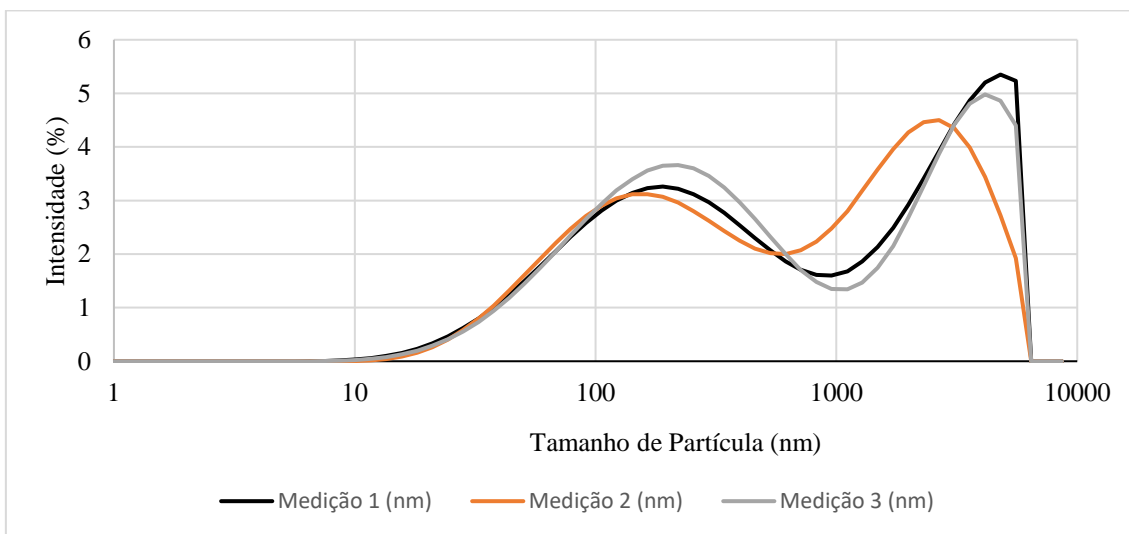
**Figura VII.2** Distribuição Fracional de tamanhos obtida para a amostra T-0P9L.



**Figura VII.3** Distribuição Fracional de tamanhos obtida para a amostra 2C-0P9L.

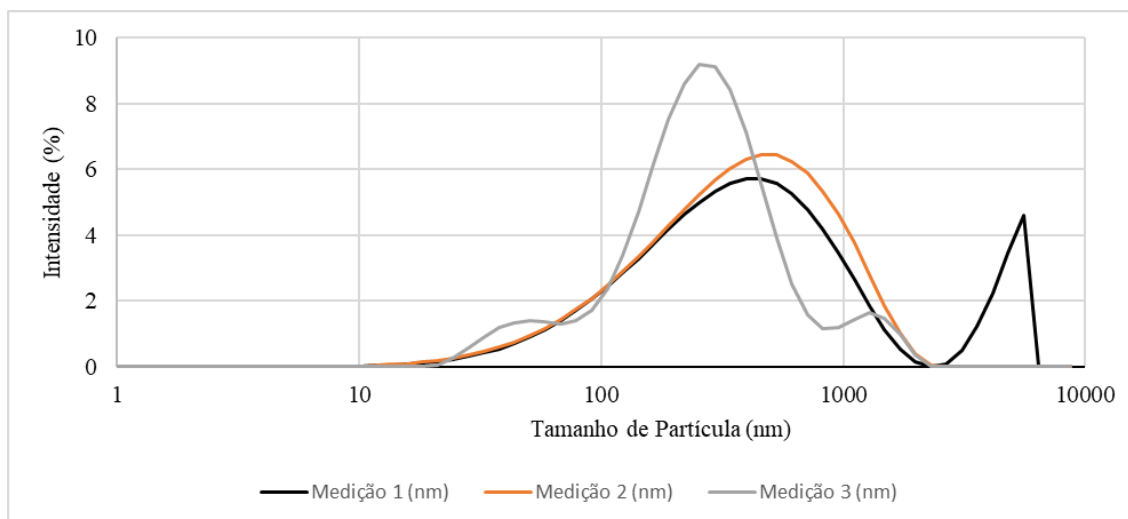


**Figura VII.4** Distribuição de tamanhos obtida para a amostra 3C-0P27L.

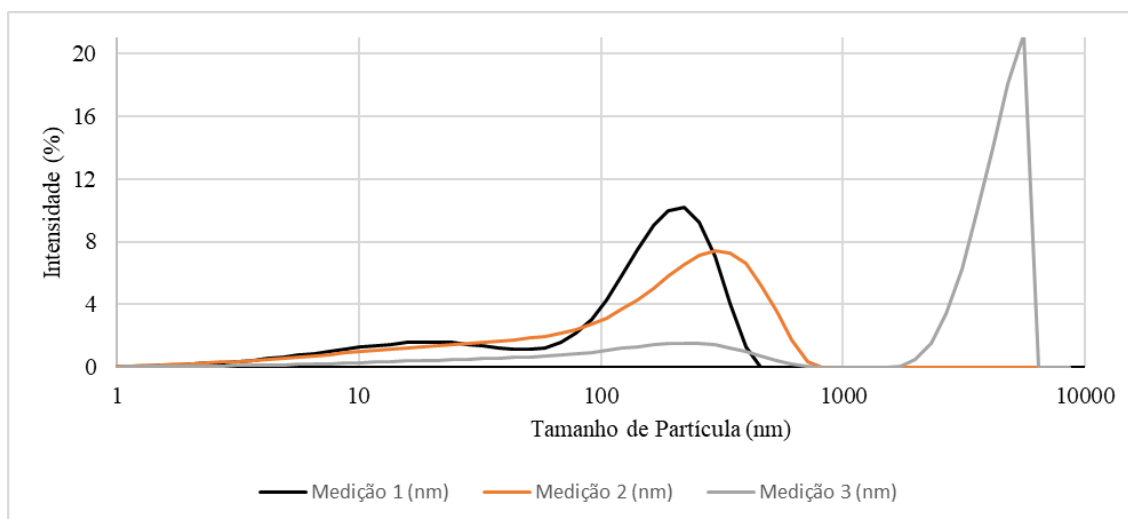


**Figura VII.5** Distribuição Fracional de tamanhos obtida para a amostra E-0P400L.

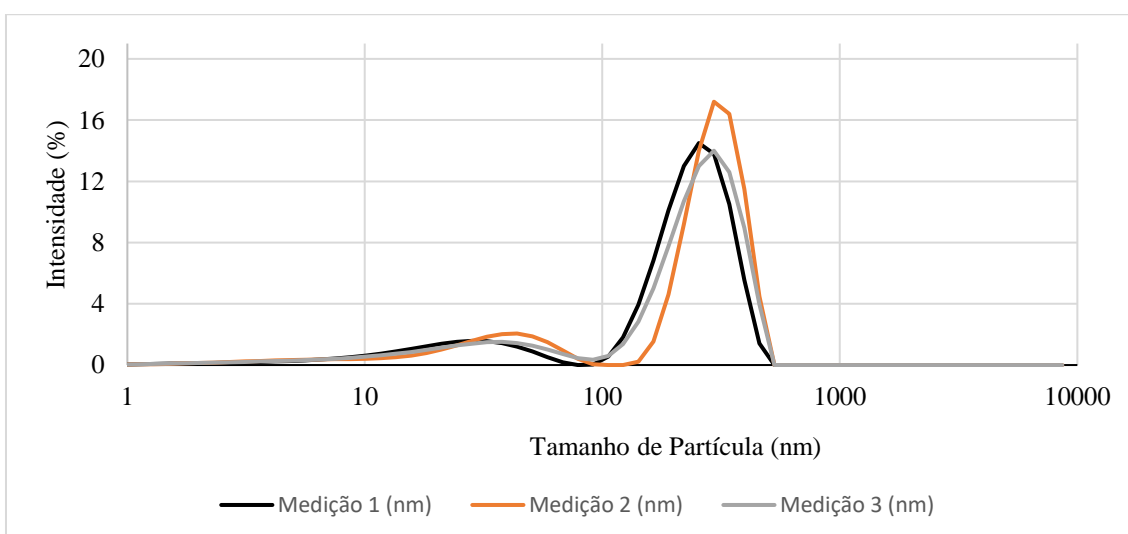
Anexo VII - Apresentação dos resultados obtidos ao longo do trabalho



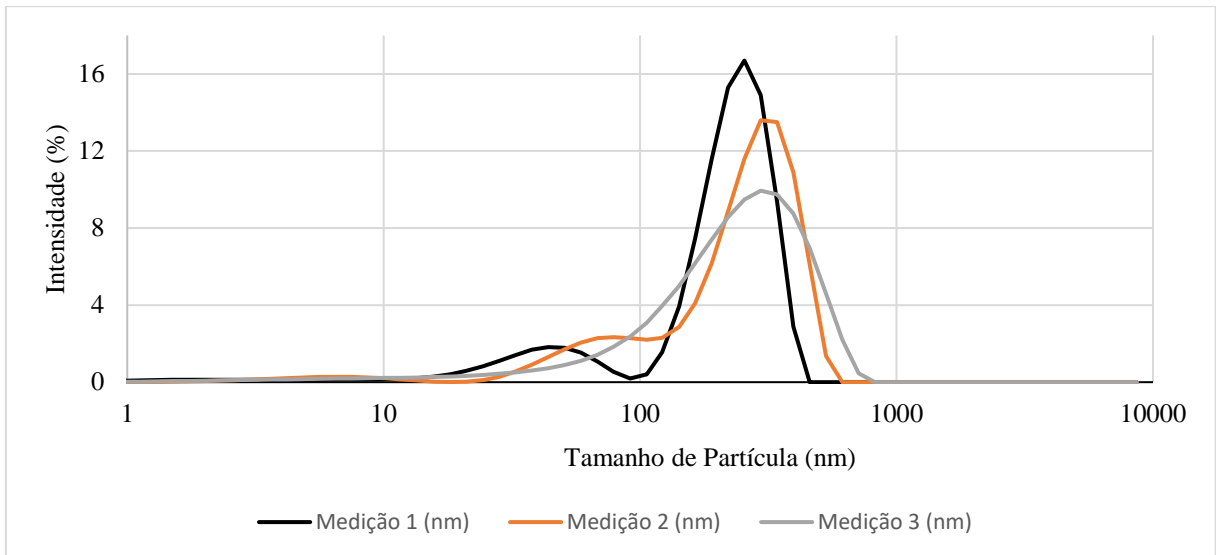
**Figura VII.6** Distribuição Fracional de tamanhos obtida para a amostra E-0P800L.



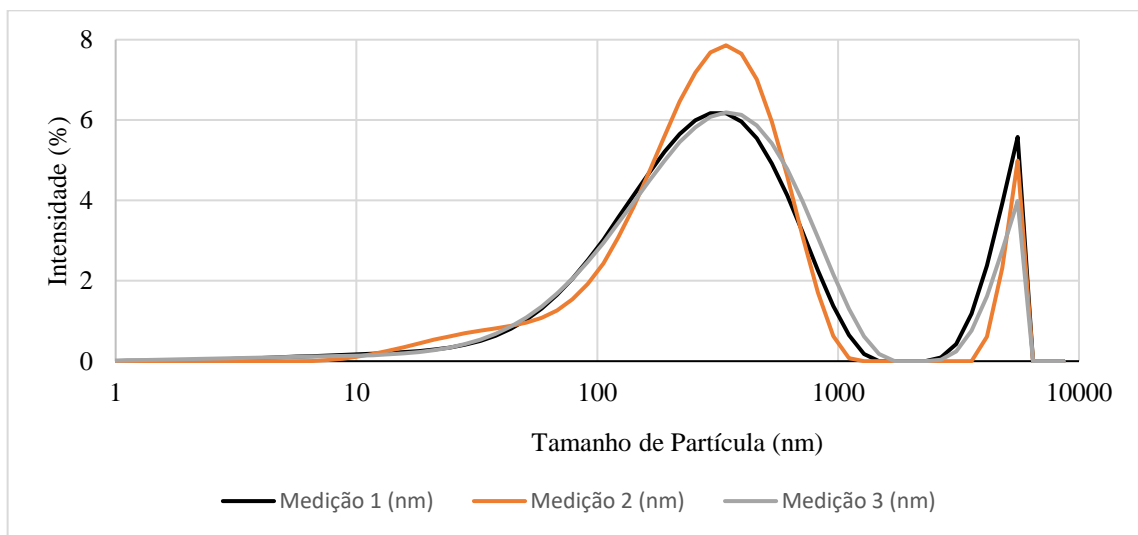
**Figura VII.7** Distribuição Fracional de tamanhos obtida para a CNF T-2P3L.



**Figura VII.8** Distribuição Fracional de tamanhos obtida para a CNF T-2P9L.

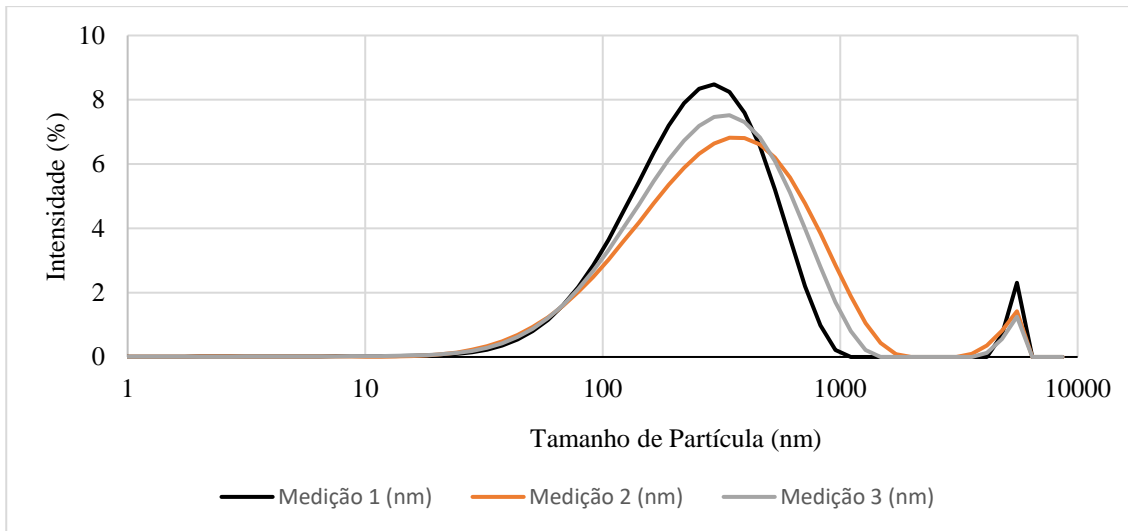


**Figura VII.9** Distribuição Fracional de tamanhos obtida para a CNF 2C-2P9L.

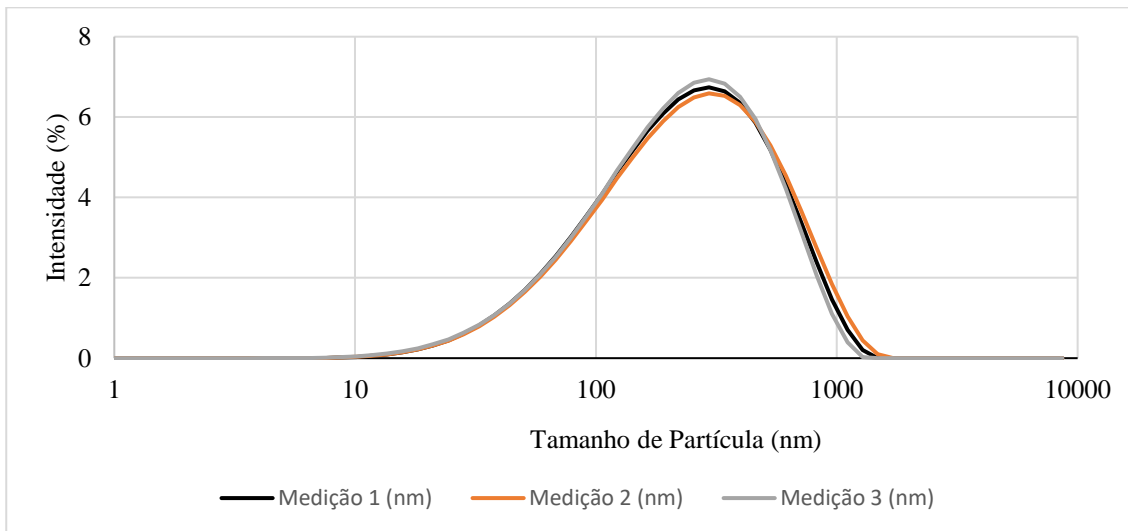


**Figura VII.10** Distribuição Fracional de tamanhos obtida para a CNF 3C-2P27L.

Anexo VII - Apresentação dos resultados obtidos ao longo do trabalho



**Figura VII.11** Distribuição Fracional de tamanhos obtida para a CMF E-2P400L.



**Figura VII.12** Distribuição Fracional de tamanhos obtida para a CMF E-2P800L.

Anexo VII - Apresentação dos resultados obtidos ao longo do trabalho

**Tabela VII.15** Apresentação de todos dos resultados dos ensaios físico-mecânicos realizados às folhas sem CPAM para os diferentes tipos de CNF/CMF, bem como a respetiva retenção de PCC e teor de *filler* efetivo.

	Ref (Fibra+PCC)		Média	T-2P3L	T-2P9L		Média	2C-2P9L		Média	3C-2P27L		Média	E-2P400L	E-2P800L
	Ensaio 1	Réplica 1		Ensaio 1	Ensaio 1	Réplica 1		Ensaio 1	Réplica 1		Ensaio 1	Réplica 1		Ensaio 1	Ensaio 1
<b>Teor de filler efetivo (%)</b>	22,3	18,11	20,21	25,67	26,52	25,0	25,77	26,5	24,4	25,44	29,75	26,86	28,31	19,74	17,15
<b>Retenção (%)</b>	74,4	60,4	67,40	85,6	88,4	83,4	85,90	88,2	81,4	84,80	99,2	89,5	94,35	65,13	56,61
<b>Gramagem g m<sup>-2</sup></b>	75,52	71,13	73,33	78,15	67,88	78,89	73,39	81,42	78,59	80,00	84,25	82,78	83,52	73,32	72,39
<b>Massa Volúmica g cm<sup>-3</sup></b>	0,62	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,65	0,65	0,64	0,64	0,63	0,65	0,64	0,67	0,67
<b>Índice de Mão cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></b>	1,62	1,61	1,61	1,58	1,57	1,51	1,54	1,54	1,57	1,55	1,59	1,54	1,56	1,50	1,48
<b>Índice de Rebentamento kPa m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></b>	2,29	2,12	2,21	1,70	2,67	2,32	2,50	2,55	2,30	2,43	2,07	2,63	2,35	2,68	2,79
<b>Índice de Tração N m g<sup>-1</sup></b>	34,56	34,12	34,34	27,05	39,39	33,42	36,40	35,79	28,88	32,34	31,75	35,78	33,76	40,85	41,83
<b>Extensão (%)</b>	3,06	3,05	3,05	2,87	3,18	3,59	3,39	3,37	2,13	2,75	3,03	3,09	3,06	3,54	3,65
<b>Tensile Stiffness kN m<sup>-1</sup></b>	457,95	436,38	447,16	450,53	469,69	457,60	463,64	490,10	442,94	466,52	487,03	475,10	481,07	502,29	504,81
<b>Índice de T.E.A J g<sup>-1</sup></b>	0,78	0,74	0,76	0,57	0,91	0,89	0,90	0,94	0,43	0,69	0,67	0,86	0,76	1,04	1,15
<b>Índice de Rasgamento mN m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></b>	5,50	5,30	5,40	4,64	5,43	5,08	5,43	6,04	6,87	6,45	4,96	3,56	4,26	5,96	6,22
<b>CEDL m<sup>2</sup> kg<sup>-1</sup></b>	62,43	57,98	60,21	68,32	53,86	68,88	61,37	65,54	62,77	64,16	94,73	66,18	80,46	59,07	59,46
<b>Opacidade (%)</b>	87,98	86,58	87,28	89,28	84,31	90,05	87,18	89,65	89,10	89,38	91,00	90,50	90,75	86,89	86,77
<b>Brancura R457 (%)</b>	88,69	88,67	88,68	89,69	88,17	90,37	89,27	89,34	89,45	89,39	89,85	89,78	89,81	89,29	88,97
<b>Ligações Internas, Scott J m<sup>-2</sup></b>	215,25	204,75	210,00	197,40	186,90	253,17	220,03	224,07	282,45	253,26	248,22	248,85	248,54	314,30	325,8
<b>Resistência ao ar Gurley, s 100 mL<sup>-1</sup></b>	3,00	2,94	2,97	17,11	17,10	36,67	26,88	30,98	36,05	33,52	25,79	63,93	44,86	6,80	11,28
<b>Rugosidade ar de Bendtsen FL, mL min<sup>-1</sup></b>	157,13	138,83	147,98	152,83	116,25	76,50	96,38	94,17	128,43	111,30	105,50	85,50	95,50	116,25	109,63



Anexo VII - Apresentação dos resultados obtidos ao longo do trabalho

**Tabela VII.16** Apresentação dos resultados dos ensaios físico-mecânicos realizados às folhas com CPAM para os diferentes tipos de CNF/CMF, bem como a respetiva retenção de PCC e teor de *filler* efetivo.

	Ref (Fibra+PCC)		Média	T-2P3L	T-2P9L	2C-2P9L		Média	3C-2P27L		Média	E-2P400L	E-2P800L
	Ensaio 1	Réplica 1				Ensaio 1	Réplica 1		Ensaio 1	Réplica 1			
Teor de filler efetivo (%)	23,66	27,21	25,44	27,12	15,57	27,74	29,6	28,67	28,61	25,8	27,21	25,54	24,94
Retenção (%)	78,88	90,7	84,79	89,29	51,06	92,45	98,68	95,57	94,21	85,9	90,06	84,27	82,3
Gramagem g m <sup>-2</sup>	80,3	80,93	80,62	80,70	68,00	84,53	86,09	85,31	86,01	81,10	83,55	80,18	80,08
Massa Volúmica g cm <sup>-3</sup>	0,6	0,47	0,54	0,63	0,64	0,60	0,64	0,62	0,62	0,65	0,63	0,64	0,63
Índice de Mão cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	1,66	2,11	1,88	1,58	1,55	1,68	1,57	1,62	1,61	1,53	1,57	1,56	1,58
Índice de Rebentamento kPa m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	1,41	1,61	1,51	1,35	2,23	1,15	2,00	1,57	1,38	2,10	1,74	1,80	1,73
Índice de Tração N m g <sup>-1</sup>	24	24,95	24,47	26,04	36,60	23,93	30,52	27,23	26,35	33,70	30,02	28,86	27,98
Extensão (%)	2,5	2,52	2,51	2,07	2,45	1,58	3,21	2,39	2,00	2,80	2,40	3,08	2,80
Tensile Stiffness kN m <sup>-1</sup>	398	403	400,64	452	487	462	449	455,46	472	450	461,13	442,86	440,00
Índice de T.E.A J g <sup>-1</sup>	0,4	0,44	0,42	0,40	0,59	0,28	0,70	0,49	0,38	0,70	0,54	0,69	0,66
Índice de Rasgamento mN m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	4,3	4,57	4,44	4,47	5,93	4,91	5,50	5,20	4,77	3,40	4,09	4,70	4,50
CEDL m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup>	63	64,97	63,98	71,23	54,92	66,25	70,54	68,40	69,15	62,00	65,58	66,52	69,57
Opacidade (%)	89,7	89,56	89,63	90,28	84,93	90,33	91,74	91,03	91,10	90,00	90,55	89,53	89,82
Brancura R457 (%)	88,7	89,58	89,14	89,88	88,07	89,19	89,92	89,55	89,62	88,10	88,86	89,73	90,26
Ligações Internas, Scott J m <sup>-2</sup>	193	187,95	190,48	232,17	330,00	237,30	202,65	219,98	232,05	235,00	233,53	202,65	194,83
Resistência ao ar, Gurley s 100 mL <sup>-1</sup>	2,00	1,90	1,95	25,78	30,863	21,60	33,46	27,53	20,95	33,50	27,23	4,04	5,15
Rugosidade ar de Bendtsen FL, mL min <sup>-1</sup>	274	257,14	265,57	188,60	113,20	605,00	93,25	349,13	473,0	274,0	373,50	190,25	175,63