



Tiago Filipe Gomes Nunes

# PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE

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

Fevereiro de 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Tiago Filipe Gomes Nunes

# **Produção, Caracterização e Aplicação de Nanofibras de Celulose**

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

## **Supervisores:**

Professor Doutor Paulo Jorge Tavares Ferreira

Professor Doutor Pere Mutjé Pujol

## **Instituições:**

Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade de Coimbra

Laboratório de Engenharia Papeleira e Materiais Poliméricos da Escola Politécnica Superior  
da Universidade de Girona

Coimbra, 2014

This work was partially funded by FCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia, in the framework of the Project PTDC/EQU-EQU/120578/2010, and by FEDER – Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional, through the program COMPETE (Programa Operacional Fatores de Competitividade) (FCOMP-01-0124-FEDER-020483).

Este trabalho foi parcialmente financiado pela FCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia, no âmbito do Projeto PTDC/EQU-EQU/120578/2010, e pelo FEDER – Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional, através do COMPETE (Programa Operacional Fatores de Competitividade) (FCOMP-01-0124-FEDER-020483).



*“Es necesario alternar la reflexión y la acción,  
que se completan y corrigen la una con la otra.  
También para avanzar se necesitan las dos piernas:  
la acción y la reflexión.”*

Antoni Gaudí



## **Agradecimentos**

Chegado o fim deste percurso, não seria possível realizar o trabalho que agora apresento sem a colaboração de várias pessoas às quais pretendo dirigir os meus mais sinceros agradecimentos.

Em primeiro lugar agradeço ao Professor Doutor Paulo Ferreira pela orientação, dedicação, empenho, disponibilidade, esforço e acima de tudo pelo desafio que me propôs, tendo desde logo confiado em mim para contribuir com o meu esforço para o trabalho do seu grupo de investigação, nesta área pela qual desde sempre manifestei o meu maior interesse. O rigor que sempre me transmitiu e incutiu acompanhar-me-á para sempre na minha carreira profissional.

Ao Professor Doutor Pere Mutjé, pelo inigualável acolhimento na sua cidade e na sua equipa de trabalho, orientação prática e disponibilidade em me aceitar como seu orientando. Agradeço a total disponibilidade para utilizar os seus laboratórios, a preocupação constante em acompanhar o meu trabalho, a confiança depositada em mim, a sua partilha de experiência traduzida em conhecimento e por se preocupar com o meu bem-estar.

Também às outras pessoas que me ensinaram, orientaram e ajudaram neste trabalho. Nelas destaco o Dr. José Gamelas, a Ana Filipa, o Jorge Pedrosa, o Israel González, o Marc Clarà, a Ana Maria Jiménez e a Asmae Sfanji pela disponibilidade constante, partilha, discussão e afável integração nos respetivos grupos de investigação. Foi convosco que iniciei esta caminhada e a quem devo as orientações mais primitivas, mas não menos importantes. De modo geral, ao *staff* do LEPAMAP por todo o apoio durante a minha estadia em Girona.

À minha família, em especial aos meus pais e irmão pelo apoio de sempre e para sempre incondicional, pela preocupação, carinho e amizade. A eles devo quem sou na minha mais pura existência. Dedico-lhes este trabalho pelo esforço realizado ao longo dos tempos e pelo orgulho que têm em mim.

À Kátia Pereira, o mais sincero e sentido obrigado por tudo o que representa na minha vida e pela ajuda interminável que me tem prestado. O seu nome é a palavra-chave omitida deste trabalho.

À Imma Cunill, ao Luis Font e à Núria Font por me terem acolhido na própria casa como se um familiar próximo se tratasse. Agradeço todo o conforto e bem-estar que me proporcionaram.

Aos *Chipotles* pelo apoio e forte amizade dados desde o primeiro dia. Obrigado por me resgatarem do laboratório vezes sem conta. A vida convosco foi certamente mais picante.

Aos meus amigos agradeço o apoio, os desabafos nos momentos de frustração e a compreensão pela marcada ausência dos últimos tempos. Um registo especial ao João Bernardo pela sincera amizade e pelo acompanhamento afincado nesta fase final.

*A todos, que de uma ou outra forma deram o seu apoio, o meu muito obrigado!*



## Resumo

A procura pela excelência na indústria da pasta e do papel é cada vez maior, visto que o mercado internacional se tem tornado cada vez mais competitivo. Este facto requer uma atenção minuciosa às melhores técnicas disponíveis bem como à investigação de novos materiais e processos capazes de proporcionar vantagem sobre a concorrência. Sabendo que o PCC é um aditivo importante na estrutura do papel, uma vez que é substancialmente mais económico que as fibras, seria importante conseguir aumentar a percentagem deste material na folha sem com isso perder propriedades mecânicas. Neste sentido, viu-se na nanotecnologia uma possibilidade de obter vantagem económica quanto à produção de papel através da incorporação de um novo material, as nanofibras de celulose (NFC) ou celulose nanofibrilar.

A celulose nanofibrilar é um material que tem vindo a despertar muito interesse ao longo da última década devido às suas propriedades únicas, associadas à dimensão nanométrica. Tais propriedades, como elevadas cristalinidade, rigidez (módulo de *Young*), resistência à tração, superfície específica e transparência, bem como a sua abundância e o facto de ser um material biodegradável e renovável têm conduzido a imensos estudos de aplicação como material de reforço nas mais diversas áreas, como por exemplo eletrónica, alimentar, têxtil, medicina e espacial. Todavia, a aplicação deste novo material na indústria do papel é ainda muito reduzida, quando comparada com as restantes áreas mencionadas.

O presente trabalho consistiu na produção e caracterização de NFC produzidas a partir de pastas *kraft* de *Eucalyptus globulus* branqueado para posterior aplicação em folhas de papel produzidas em laboratório com o objetivo de avaliar a influência das NFC na drenabilidade, na retenção de cargas minerais e na resistência à tração das folhas. As NFC foram produzidas por oxidação prévia das fibras, seguida de homogeneização mecânica a alta pressão. Diferentes condições de operação deram origem a diferentes amostras de NFC e, por isso, foi feita a sua caracterização para selecionar a mais promissora para aplicar na produção de papel. A NFC selecionada foi obtida por oxidação com 6 mmol de hipoclorito de sódio (NaClO) e homogeneizada com 10 passagens no homogeneizador por ser a que correspondeu a um elevado rendimento de produção (80%), elevada concentração de grupos carboxílicos (1,109 mmol/g de celulose), baixo grau de polimerização (158) e reduzido tamanho (obtido PCS - *Photon Correlation Spectroscopy*) com uma moda de distribuição de 51,8 nm.

As folhas foram produzidas com uma pasta *kraft* de eucalipto branqueada, carbonato de cálcio precipitado (PCC), NFC e amido e poliacrilamida catiónicos. Através de testes de resistência à tração, de drenabilidade e de retenção de cargas minerais foram avaliadas as influências do grau de refinação da fibra, do teor de PCC e do teor de NFC.

Concluiu-se, confirmando outros estudos já publicados, que a presença das NFC faz diminuir a drenabilidade e aumentar a resistência mecânica dos papéis produzidos. Constatou-se ainda que com as fibras, as NFC e os aditivos usados, se consegue na presença de cargas reduzir o grau de refinação necessário para atingir um determinado valor de drenabilidade ( $^{\circ}$ SR) aumentando sensivelmente na mesma proporção o teor de NFC.

O mesmo não acontece com o índice de tração e o comprimento de rutura, tendo-se concluído que é sempre necessário refinar as fibras, embora com a incorporação de NFC a energia de refinação necessária seja menor para atingir um determinado nível de resistência. Para graus de refinação de fibras mais baixos, as NFC assumem uma maior influência nas propriedades de resistência mecânica.

Por outro lado, para o mesmo grau de refinação, o índice de tração é maior para percentagens de NFC mais elevadas na gama de incorporação estudada. O aumento do índice de tração com o aumento do grau de refinação é mais acentuado para percentagens de NFC maiores.

A adição de NFC ajuda na retenção de PCC e permite obter retenções deste componente muito elevadas, algumas perto dos 100%. Porém, mesmo na presença de NFC, o aumento do teor de PCC faz diminuir as propriedades mecânicas das folhas.

A realização da maioria dos ensaios decorreu na Universidade de Girona, no LEPAMAP (*Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers*), ao abrigo do programa Estágio ERASMUS, e a parte de caracterização biométrica das NFC decorreu na Universidade de Coimbra.

**Palavras-chave:** Oxidação TEMPO; Homogeneização; Nanocelulose; Caracterização; Produção de papel

## **Abstract**

The search for excellence in the pulp and paper industry is increasing because the international market has become much more competitive. This requires a meticulous attention to the best available techniques as well as the research for new materials and processes that increase competitiveness. Knowing that PCC is an important additive in the paper structure, namely because it is substantially cheaper than fibres, it is important to be able to increase the percentage of this material without losing mechanical properties. In this context, nanotechnology presents a chance to get economic advantage on paper production through the incorporation of a new material, the nanofibrillated cellulose (NFC).

The nanofibrillated cellulose is a material that has gained much interest over the last decade due to their unique properties, associated to the nanometer scale. Properties such as high crystallinity, rigidity (Young's modulus), tensile strength, specific surface area and transparency as well as their abundance, and the fact that it is a biodegradable and renewable material have led to many application studies as a reinforcing material in several areas, such as electronics, food, textile, medicine and aeronautics. However the application of this new material in the paper industry is still very small compared with the other mentioned areas.

The present work consisted in the production and characterization of NFC produced from bleached kraft pulp from *Eucalyptus globulus* and aiming at its application on the production of laboratory paper handsheets with the objective of evaluating the influence of NFC on drainability, retention of mineral fillers and tensile strength of those handsheets. NFC were produced by oxidation of the fibres followed by mechanical homogenization at high pressure. Different operating conditions gave rise to different NFC samples and therefore they were characterized in order to select the most promising for paper production. The selected NFC was obtained by oxidation with 6 mmol of sodium hypochlorite (NaClO) and homogenization with 10 passages in the homogenizer because it corresponded to an high production yield (80%), an high carboxyl groups concentration (1.109 mmol / g cellulose), a low degree of polymerization (158) and a reduced size (obtained by PCS - *Photon Correlation Spectroscopy*) with a distribution mode of 51.8 nm.

The handsheets were produced with a bleached eucalyptus kraft pulp, precipitated calcium carbonate (PCC), NFC, cationic polyacrylamide and cationic starch. Through tensile strength, drainability and PCC retention tests, the influences of the degree of fibres refining, the PCC content and the NFC content were evaluated.

It was concluded, in agreement with other published studies, that the presence of NFC decreases drainability and increases the mechanical strength of the produced paper. Besides, with the fibres, NFC and fillers used, it was verified that, in the presence of PCC is possible to reduce the refining energy of fibres in the same ratio than the increase of the amount of NFC, for the same value of drainability ( $^{\circ}\text{SR}$ ).

This does not happen with the tensile index and breaking length and it is always necessary to refine the fibres although the incorporation of NFC decreases the refining energy required. The NFC influence on the strength properties is higher for the smaller fibre refining degree.

For the same degree of refining, the tensile index is higher for the higher percentages of NFC. The increasing of tensile with refining is more pronounced for the larger amounts of NFC.

The addition of NFC improve the retention of PCC and allows to obtain very high retentions of this component, near to 100%. However even in the presence of NFC, increasing the PCC content decreases the mechanical properties of the handsheets.

The realization of most trials took place in LEPAMAP (*Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers*) at the University of Girona, under the ERASMUS Placements Program and the biometric characterization of NFC was carried out at University of Coimbra.

**Keywords:** TEMPO oxidation; Homogenization; Nanocellulose; Characterization; Papermaking

## Índice

<b>Resumo .....</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>ix</b>
<b>Índice .....</b>	<b>xi</b>
<b>Índice de Figuras .....</b>	<b>xv</b>
<b>Índice de Tabelas .....</b>	<b>xvii</b>
<b>Lista de Abreviaturas e Símbolos .....</b>	<b>xix</b>
<b>I. Introdução.....</b>	<b>1</b>
I.1 – Motivação e Objetivos.....	1
I.2 – Nanotecnologia.....	2
I.3 – Celulose .....	2
I.3.1 – Estrutura hierárquica .....	3
I.3.2 – Terminologia .....	4
I.4 – A Nanocelulose .....	5
I.4.1 – Matérias-primas.....	5
I.4.2 – Métodos de produção .....	6
I.4.2.1 – Métodos Biológicos .....	7
I.4.2.2 – Métodos Químicos.....	8
I.4.2.3 – Métodos Mecânicos .....	10
I.4.2.4 – Métodos Combinados .....	12
I.4.3 – Propriedades e Potencialidades de aplicação .....	14
I.4.4 – Caracterização .....	16
<b>II. Materiais e Métodos .....</b>	<b>21</b>
II.1 – Materiais.....	21
II.2 – Preparação da fibra.....	22
II.2.1 – Desintegração .....	22
II.2.2 – Determinação da consistência.....	23

II.2.3 – Desfibrilação.....	23
II.2.3.1 – Refinação mecânica .....	23
II.2.3.2 – Refinação enzimática.....	24
II.2.4 – Preparação de fibras de palma .....	25
II.3 – Produção de NFC.....	25
II.3.1 – Oxidação mediada por TEMPO .....	26
II.3.2 – Homogeneização das fibras .....	26
II.4 – Caracterização de NFC.....	28
II.4.1 – Rendimento da produção de NFC .....	28
II.4.2 – Grau de polimerização.....	28
II.4.3 – Grupos carboxílicos.....	29
II.4.4 – Distribuição de tamanhos .....	29
II.4.5 – Área Superficial Específica .....	30
II.5 – Produção de folhas.....	32
II.6 – Caracterização das folhas .....	35
II.6.1 – Biometria das fibras.....	35
II.6.2 – Drenabilidade.....	36
II.6.3 – Retenção de cargas minerais.....	38
II.6.3.1 – Calcinação a 525°C .....	38
II.6.3.2 – Incineração a 925°C .....	38
II.6.4 – Resistência à tração .....	39
<b>III. Resultados e Discussão .....</b>	<b>41</b>
III.1 – Caracterização da fibra.....	41
III.2 – Caracterização das NFC .....	43
III.2.1 – Grau de polimerização .....	43
III.2.2 – Concentração de grupos carboxílicos.....	44
III.2.3 – Rendimento do processo de produção de NFC .....	45
III.2.4 – Tamanho das NFC medido por PCS .....	47
III.2.5 – Área superficial específica por BET .....	49
III.2.6 – Seleção da NFC.....	50
III.3 – Produção de folhas .....	51
III.3.1 – Ensaios preliminares .....	51

---

III.3.2 – Influência do grau de refinação da fibra e do teor de NFC.....	53
III.3.3 – Influência do teor de PCC.....	59
<b>IV. Conclusões.....</b>	<b>61</b>
<b>V. Bibliografia .....</b>	<b>65</b>
<b>VI. Netgrafia.....</b>	<b>71</b>
<b>VII. Anexos .....</b>	<b>73</b>





## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> - Estrutura hierárquica da celulose.....	4
<b>Figura 2</b> - Representação das técnicas para produção de NFC em métodos Bottom-up e Top-down.....	6
<b>Figura 3</b> - Mecanismo de oxidação das fibras de celulose para pH alcalino de 10.....	9
<b>Figura 4</b> - Mecanismo de produção de NFC por electrospinning, mostrando o início da instabilidade.....	11
<b>Figura 5</b> - Resumo esquemático do trabalho desenvolvido.....	21
<b>Figura 6</b> - Pulper de 2 litros para desintegração de fibra.....	22
<b>Figura 7</b> - Equipamento de termogravimetria para determinar a secura da amostra.....	23
<b>Figura 8</b> - Moinho PFI para refinação das fibras.....	24
<b>Figura 9</b> - Biorreator a condições PTN.....	24
<b>Figura 10</b> - Homogeneizador mecânico GEA Niro Soavi.....	27
<b>Figura 11</b> - Malvern Zetasizer Nano ZS utilizado na determinação da distribuição de tamanhos das NFC's. ....	30
<b>Figura 12</b> - Coluna de formação de folhas e secador. ....	32
<b>Figura 13</b> - Esquema ilustrativo da determinação das quantidades de cada constituinte para a formação da folha (3% de NFC e 20% (nominal) de cargas).....	33
<b>Figura 14</b> - Equipamento MORFI® para caracterização biométrica das fibras.....	36
<b>Figura 15</b> - Aparelho de análise da drenabilidade pelo método Schopper-Riegler.....	37
<b>Figura 16</b> - Incineradora laboratorial para determinação do teor de PCC retido nas folhas. ...	39
<b>Figura 17</b> - Dinamómetro Hounsfield para determinar resistência à tração.....	40
<b>Figura 18</b> - Resumo do trabalho apresentado no capítulo 3. ....	41
<b>Figura 19</b> - Efeito da oxidação das fibras de eucalipto no grau de polimerização das cadeias de celulose. ....	44
<b>Figura 20</b> - Concentração de grupos carboxílicos e aldeídos obtidos para cada grau de oxidação estudado.....	45
<b>Figura 21</b> - Rendimento da celulose nanofibrilada após 10 e 15 passagens no homogeneizador.....	46
<b>Figura 22</b> - Influência do número de passagens das nanofibras no homogeneizador quanto ao seu tamanho, medido em número. ....	48
<b>Figura 23</b> - Influência do grau de oxidação das nanofibras quanto ao seu tamanho, medido em número. ....	49

<b>Figura 24</b> - Evolução do comprimento de ruptura em folhas com diferentes percentagens de retenção de PCC. Folhas produzidas com 20% de PCC (incorporado).....	52
<b>Figura 25</b> - Evolução do índice de tração com o grau de refinação das fibras para folhas com 20% de PCC (incorporado) e 3%, 4,5% e 6% de NFC adicionado na sua matriz.....	54
<b>Figura 26</b> - Representação esquemática do efeito das NFC em: a) Fibras não refinadas; b) Fibras refinadas.....	58
<b>Figura 27</b> - Fatores de dependência da retenção de PCC na folha.....	59

**Índice de Tabelas**

<b>Tabela 1</b> - Celulose: termos, processos, origens e dimensões. ....	14
<b>Tabela 2</b> - Comparação de propriedades de resistência de diferentes materiais de engenharia.....	15
<b>Tabela 3</b> - Resumo das NFC produzidas e respectivas características de produção. ....	25
<b>Tabela 4</b> - Quantidades de reagentes por grama de celulose aplicados para oxidação mediada por TEMPO. ....	26
<b>Tabela 5</b> - Exemplo de cálculo das quantidades de cada constituinte para uma folha (3% de NFC e 20% de PCC).....	34
<b>Tabela 6</b> - Resumo de séries de folhas produzidas para análise de desempenho. ....	35
<b>Tabela 7</b> - Caracterização morfológica de fibras de pinho refinadas a 4000 revoluções e não refinadas.....	42
<b>Tabela 8</b> - Caracterização morfológica de fibras de eucalipto refinadas a 4000 revoluções e não refinadas.....	42
<b>Tabela 9</b> - Comparação da concentração de grupos oxidados da celulose obtidos com a literatura.....	45
<b>Tabela 10</b> - Picos das distribuições de tamanhos das NFC 2 a 7.....	47
<b>Tabela 11</b> - Área superficial específica de NFC.....	50
<b>Tabela 12</b> - Influência do amido nas propriedades de resistência à tração das folhas de papel laboratoriais. ....	51
<b>Tabela 13</b> - Influência do grau de refinação das fibras nas propriedades das folhas de papel laboratoriais com 3% de NFC e 20% de PCC (incorporado).....	53
<b>Tabela 14</b> - Influência do grau de refinação das fibras nas propriedades das folhas de papel laboratoriais com 4,5% de NFC e 20% de PCC (incorporado).....	53
<b>Tabela 15</b> - Influência do grau de refinação das fibras nas propriedades das folhas de papel laboratoriais com 6% de NFC e 20% de PCC (incorporado).....	53
<b>Tabela 16</b> - Influência do teor de NFC nas propriedades da folha de papel com 20 % de PCC (incorporado). ....	55
<b>Tabela 17</b> - Influência da quantidade de NFC 6 nas propriedades de resistência à tração das folhas de papel laboratoriais, compostas por fibra de eucalipto não refinada e com 20% de PCC (incorporado).....	56
<b>Tabela 18</b> - Influência da quantidade de NFC 1 nas propriedades de resistência à tração das folhas de papel laboratoriais, compostas por fibra de eucalipto não refinada e refinada a 4000 revoluções, ambas sem PCC adicionado. ....	56

**Tabela 19** - Influência do PCC nas propriedades de resistência à tração das folhas de papel laboratoriais compostas de fibra não refinada e 1,5% de NFC.....60

**Lista de Abreviaturas e Símbolos**

$A_0$ – Diâmetro do provete	[L]
$A_{ad}$ – Área de secção transversal de uma molécula de azoto	[L <sup>2</sup> ]
$AM_{na}$ – Azul-de-metileno não adsorvido	[M]
<i>AFM</i> – <i>Atomic Force Microscopy</i>	
<i>ASA</i> – Anidrido Alquenil Succínico	
$A_{se}$ – Área superficial específica	[L <sup>2</sup> ]
$c$ – Valor da constante de BET	
$C$ – Concentração	[M L <sup>-3</sup> ]
$C6$ – Carbono 6 da celulose	
$C^R$ – Comprimento de rutura	[L]
<i>CIEPQPF</i> – Centro de investigação em Engenharia Química dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta	
<i>DDA</i> – <i>Dynamic Drainage Analyzer</i>	
<i>DLS</i> – <i>Dynamic Light Scattering</i>	
$F$ – Força máxima da tração	[M L T <sup>-2</sup> ]
<i>FE-SEM</i> – <i>Field Emission Scanning Electron Microscope</i>	
<i>FTIR</i> – <i>Fourier Transform Infrared Spectrometry</i>	
$G$ – Gramagem do provete	[M L <sup>2</sup> ]
$GP$ – Grau de polimerização	
<i>gPS</i> – Grupo Portucel Soporcel	
$IT$ – Índice de tração	[L <sup>2</sup> T <sup>-2</sup> ]
<i>ISO</i> – <i>International Standardization Organization</i>	
<i>LEPAMAP</i> – <i>Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers</i>	
$L_l$ – Comprimento médio das bifras ponderado em comprimento	[L]

$m$ – Massa de celulose seca adicionada	[M]
$M$ – Massa molar	[M N <sup>-1</sup> ]
<i>MFC</i> – <i>Microfibrilated cellulose</i>	
<i>MORFI</i> <sup>®</sup> – <i>Morphological Fibre</i>	
$M_v$ – Volume ocupado por 1 mol da molécula de azoto	[L <sup>3</sup> ]
$N_a$ – Constante de Avogadro	
<i>NFC</i> – <i>Nanofibrilated cellulose</i>	
<i>NMR</i> – <i>Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy</i>	
$P$ – Parede primária	
$p$ – Pressão medida no estado de equilíbrio	[M L <sup>-1</sup> T <sup>-2</sup> ]
$p_0$ – Pressão inicial	[M L <sup>-1</sup> T <sup>-2</sup> ]
$P_{amostra}$ – Peso da amostra	[M]
<i>PFI</i> – Designação do refinador laboratorial utilizado	
<i>PCC</i> – <i>Precipitated Calcium Carbonate</i>	
<i>PCS</i> – <i>Photon correlation Spectroscopy</i>	
PTN – Pressão e temperatura normais	
$r$ – Raio	[L]
$S$ – Parede secundária	
<i>SEM</i> – <i>Scanning Electron Microscope</i>	
<i>SLS</i> – <i>Static Light Scattering</i>	
$t$ – Tempo de escoamento	[T]
$t_0$ – Tempo de escoamento do ensaio branco	[T]
<i>TAPPI</i> – <i>Technical Association of the Pulp and Paper Industry</i>	
<i>TEM</i> – <i>Transmission Electron Microscope</i>	
<i>TEMPO</i> – 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical	

---

$v$ – Volume total de gás adsorvido	[L <sup>3</sup> ]
$v_m$ – Volume de gás adsorvido para amostra coberta por uma única camada de gás	[L <sup>3</sup> ]
$VR_f$ – Peso do vidro de relógio final	[M]
$VR_i$ – Peso do vidro de relógio inicial	[M]

**Símbolos Gregos**

$\eta$ – Rendimento	[%]
$\mu$ – Viscosidade intrínseca	[L <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> ]
$\mu_r$ – Viscosidade relativa	
$\mu_{\text{esp}}$ – Viscosidade específica	
$\mu_{\text{ine}}$ – Viscosidade inerente	[L <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> ]
$\mu_{\text{red}}$ – Viscosidade específica reduzida	[L <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> ]





## I. Introdução

### I.1 – Motivação e Objetivos

---

A procura pela excelência na indústria da pasta e do papel é cada vez maior, visto que o mercado internacional se tem tornado cada vez mais competitivo. Este facto requer uma atenção minuciosa às melhores técnicas disponíveis bem como à investigação de novos materiais e processos capazes de proporcionar vantagem sobre a concorrência. Sabendo que o PCC é um *filler* importante na estrutura do papel, uma vez que é substancialmente mais económico que as fibras, seria importante conseguir aumentar a percentagem deste material na folha sem com isso perder propriedades mecânicas. Neste sentido, viu-se na nanotecnologia uma possibilidade de obter vantagem económica quanto à produção de papel através da incorporação de um novo material, a celulose nanofibrilada.

Os estudos feitos sobre as propriedades da celulose nanofibrilada mostram desde já que, comparativamente com fibras refinadas, esta possui uma capacidade muito maior de estabelecer ligações por pontes de hidrogénio. Ainda assim, este material continua a ser celulose ou seja, um produto natural biodegradável. Desta forma, a sua aplicação como material de reforço torna-se num interesse de estudo alargado a várias áreas, havendo já alguns estudos que mostram claras vantagens da sua aplicação. Por este motivo, estima-se que a nanocelulose vá revolucionar toda a indústria de materiais a médio prazo (Figueiredo, 2006).

Tendo em conta o potencial identificado da NFC como material de reforço, pretende-se neste trabalho incorporar as NFC na produção de papel a fim de reduzir a energia de refinação necessária e/ou aumentar o teor de cargas do papel sem perda das resistências mecânicas do mesmo. Para o cumprimento deste objetivo, foi essencial realizar três etapas, nomeadamente:

1. Produzir nanoceluloses e estudar o efeito de diferentes condições de produção nas características do material obtido;
2. Caracterizar as nanoceluloses produzidas em termos de parâmetros químicos (grupos carboxílicos, viscosidade, rendimento de produção) e de parâmetros físicos (distribuição de tamanhos e área superficial específica);
3. Estudar o efeito da incorporação de NFC como material de reforço na produção de papel analisando a sua influência na drenabilidade, retenção de cargas e resistências mecânicas.

## **I.2 – Nanotecnologia**

---

Nos dias que correm, o estudo e aplicação da nanotecnologia são uma realidade que cresce ferozmente. Este tópico foi mencionado pela primeira vez em 1959 pelo seu precursor Richard P. Feynman; em 1974 o professor Norio Taguchi referiu pela primeira vez o termo ‘Nanotecnologia’ e, mais tarde, em 1981, foi apresentada uma definição mais precisa do que é a nanotecnologia por Drexler (Ramakrishna *et. al.*, 2005; Figueiredo, 2006). A nanotecnologia consiste em produzir estruturas atômicas estáveis, com pelo menos uma dimensão inferior a 100 nanómetros, possíveis de serem manipuladas a fim de darem origem a melhores materiais com melhores performances (Pacheco-Torgal, Jalali, 2011). Desde então tem-se estudado e trabalhado para o seu desenvolvimento e, nos últimos 15 anos, o número de publicações sobre esta temática aumentou bruscamente. Comparativamente com os materiais de escala aumentada, os materiais de escala nanométrica conferem melhores propriedades, tanto na qualidade como na eficiência, e por isso prometem revolucionar a indústria. É das tecnologias emergentes a mais multidisciplinar, já aplicada em inúmeras áreas tais como materiais de embalagem, indústria farmacêutica, cosmética, tintas, eletrónica, medicina, materiais plásticos, entre muitas outras (Besbes, Vilar, Boufi, 2011; Chauhan, Chakrabarti, 2012).

Também a indústria da pasta e do papel faz uso da nanotecnologia, nomeadamente no campo do revestimento de papéis, sendo ainda este um campo de aplicação significativamente mais pequeno comparado com as restantes áreas (Chauhan, Chakrabarti, 2012). Apesar de o interesse pela MFC e NFC já existir há muitos anos e, desde então, se falar deste novo material como uma potência capaz de revolucionar as propriedades dos materiais que se conhecem, relativamente à aplicação no papel de impressão e escrita, o número de publicações é ainda mais reduzido (Chauhan, Chakrabarti, 2012). González *et al.* (2012) concluiu que a NFC de Eucalipto pode ser aplicada no papel como aditivo, com capacidade de diminuir a intensidade de refinação das fibras que é necessária. Esta é por isso uma área promissora com muito espaço para estudo de investigação.

## **I.3 – Celulose**

---

A celulose pode ser sintetizada por bactérias sob condições de cultura específicas, produzida por tunicados (criaturas marinhas) ou obtida através de plantas (Eichhorn *et. al.*, 2010). A fórmula empírica do polímero da celulose é  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , onde  $n$  é o grau de polimerização, sendo este um dos polímeros mais abundantes do planeta. Esta molécula é comum a todo o tipo

de celulose, independentemente da sua origem. A celulose é um polímero de cadeia longa e a sua unidade de repetição chama-se celobiose que é constituída por dois anéis de anidrogucose unidos pela ligação glicosídica  $\beta$ -1,4, representado na Figura 1. A celobiose é uma estrutura altamente cristalina porém, quando polimeriza para dar origem à celulose, forma também estruturas amorfas. O rácio entre as estruturas amorfas e cristalinas na celulose difere de acordo com a sua fonte de obtenção (Eichhorn *et. al.*, 2010; Chinga-Carraco, 2011).

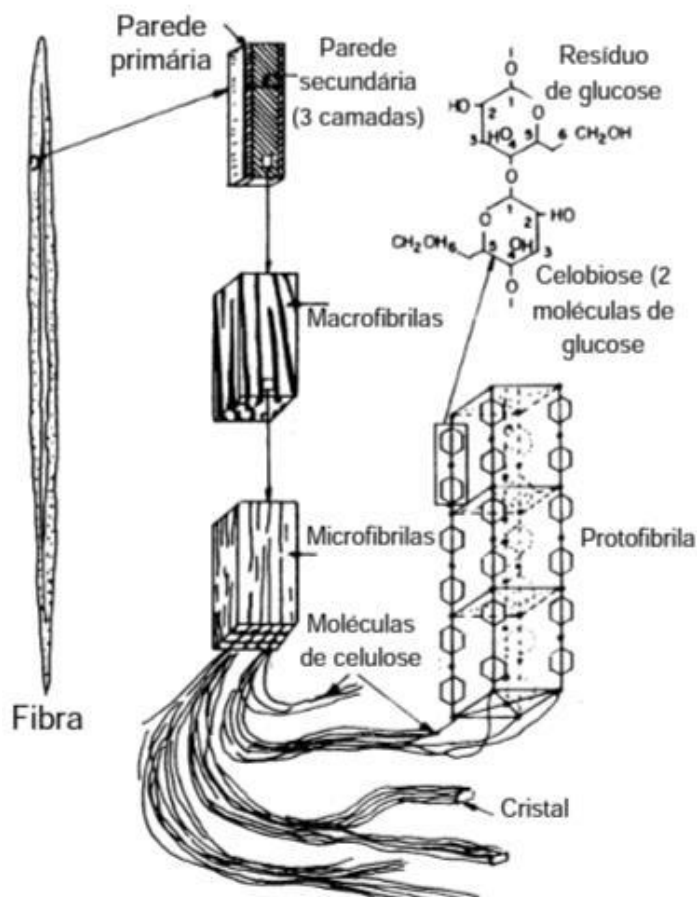
A hidratação das fibras de celulose ocorre de três formas diferentes. Primeiro, a água encontra-se absorvida pela parede celular das fibras devido à sua porosidade e cargas. Segundo, a água fica retida no lúmen das fibras, e a retenção desta água depende muito do volume do lúmen. Terceiro, a água existe entre as fibras e não forma qualquer tipo de ligação com estas. Desta forma, aquando da secagem das fibras, é fácil remover a água inter-fibras, enquanto a água quimicamente ligada é extremamente difícil de remover. A água presente no lúmen das fibras apresenta uma dificuldade de remoção intermédia. Estas noções são essenciais para a indústria da pasta e do papel, visto que a etapa de remoção de água da folha apresenta elevado consumo energético.

### **I. 3.1 – Estrutura hierárquica**

As fibras de eucalipto que crescem nas árvores possuem comprimento médio de 785  $\mu\text{m}$  e uma espessura média de 20,6  $\mu\text{m}$  (Ferreira *et al.*, 1996). Estas fibras são compostas por uma parede primária (P) e por uma parede secundária (S) construída por três camadas (Chauhan, Chakrabarti, 2012). O espaço entre fibras é designado por lamela média e é preenchido por uma matriz de lenhina. As paredes são compostas de microfibrilas de celulose com diâmetros compreendidos entre 8 e 60 nanómetros e estas, por sua vez, são constituídas por microfibrilas, que são compostas de fibrilas elementares (González *et. al.*, 2012; Eichhorn *et. al.*, 2010). A organização e orientação das macrofibras nas diferentes camadas da fibra conferem-lhes resistências mecânicas diferentes, importantes quando sujeitas aos processos de tratamento como o cozimento, refinação e branqueamento. Destas destaca-se a camada intermédia S2 da parede secundária por ter maior espessura e por ser a que possui as estruturas microfibrilares com maior orientação e com um alinhamento mais próximo do eixo da fibra (Chinga-Carraco, 2011).

Estima-se que as fibrilas elementares são constituídas por trinta e seis cadeias de celobiose e que possuem um diâmetro de 3,5 nanómetros (Chinga-Carraco, 2011; Taipale *et. al.*, 2010).

Estas estruturas possuem muitos grupos hidroxilos, o que permite facilmente estabelecer ligações por pontes de hidrogénio, o que faz da celulose um polímero hidrofílico muito estável, difícil de dissolver em soluções aquosas comuns e sem ponto de fusão (Eichhorn *et. al.*, 2010).



**Figura 1** - Estrutura hierárquica da celulose (adaptado de Philipp, D'Almeida, 1988 e de Smook, 1990).

### I.3.2 – Terminologia

Ao longo dos anos têm sido usados diferentes termos que descrevem diferentes escalas da celulose como MFC *microfibrillated cellulose* ou microfibras e NFC *nanofibrillated cellulose* ou nanofibras. Na literatura estes termos acabam por ser um pouco confundidos visto que ambos possuem uma dimensão inferior a 100 nanómetros, condição para ser considerado material nanométrico. De forma a esclarecer esta terminologia, Sehaqui *et. al.*, (2011) refere que MFC serve para descrever as fibras com diâmetro compreendido entre 20 e 100 nanómetros, enquanto NFC são as fibras de celulose com diâmetro compreendido entre 5 e 20 nanómetros e comprimento variável entre 2 e 10 micrómetros. O termo nanofibras é também utilizado para referir fibras com as duas dimensões inferiores a 100 nanómetros. Tanto as NFC como MFC são flexíveis e apresentam zonas cristalinas e amorfas alternadas (Eichhorn *et. al.*, 2010).

Outros termos como *nanowhiskers*, nanocristais, cristais de celulose ou apenas *whiskers* referem-se a nanopartículas de celulose hidrolisadas em condições controladas que levam à formação de estruturas altamente cristalinas.

#### **I.4 – A Nanocelulose**

---

Nos parágrafos seguintes indicar-se-á de onde pode ser obtida e como pode ser extraída e/ou produzida a nanocelulose, como e onde pode ser aplicada de forma a tirar partido das suas propriedades e quais as principais técnicas disponíveis para caracterizar este novo material.

##### **I.4.1 – Matérias-primas**

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

Nas fibras das plantas madeireiras, como é o caso do pinho e do eucalipto, com o cozimento *kraft* e branqueamento da pasta perdem-se mais de metade das hemiceluloses e quase a totalidade da lenhina por dissolução. A celulose, apesar de ficar parcialmente degradada com estes processos, não se dissolve. O teor de hemiceluloses na pasta inicial é uma característica importante na medida em que quanto maior a percentagem de hemiceluloses presente, maior será o número de ligações entre as fibras tornando a pasta menos porosa, o que dificulta a passagem de água. Se por um lado as hemiceluloses facilitam a absorção de água ou reagentes por serem muito hidrofílicas, por outro, dificultam o acesso desses mesmos compostos uma vez que produzem pastas mais compactas. Em suma, são quimicamente favoráveis e fisicamente desfavoráveis à absorção de água (Foelkel, 2007). Quanto à lenhina, situada na lamela média, se não for removida vai também dificultar o acesso dos reagentes à fibra. Todos estes aspetos influenciam a capacidade de fibrilação das fibras, bem como os diferentes métodos de extração das NFC (Duchesne *et. al.*, 2001).

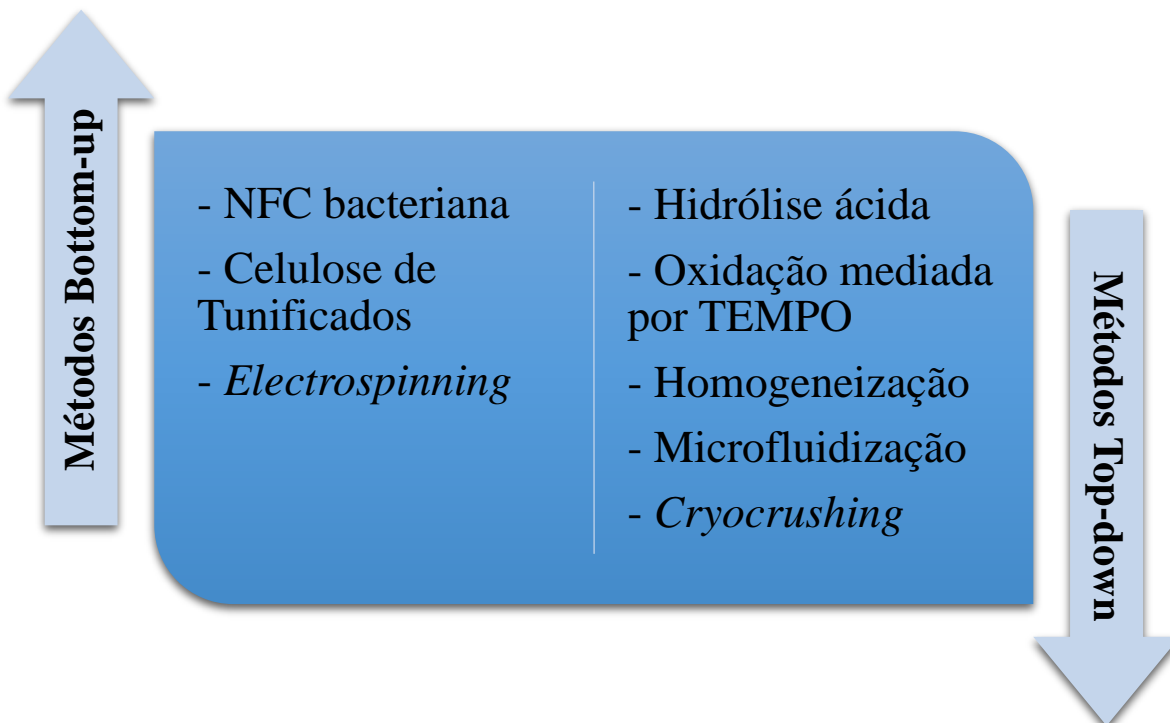
As fibras das plantas não-madeireiras para produção de NFC têm ganho maior interesse, como é o caso de plantas anuais e de resíduos agrícolas. São exemplos destas plantas o sisal, o linho e o cânhamo. Elas possuem menor quantidade de lenhina, o que leva a um pré-tratamento

das fibras menos agressivo, e possuem um ciclo de crescimento mais curto, o que resulta em uma produção de celulose anual maior face às plantas madeireiras.

O interesse da utilização da NFC foca-se essencialmente em tirar partido das zonas cristalinas deste material, uma vez que promovem elevada dureza e resistência. É por este facto que se procura desestruturar as fibras pelas zonas amorfas até obter as nanofibras com elevada cristalinidade (Alila *et. al.*, 2013).

#### I.4.2 – Métodos de produção

De acordo com os processos pelo qual as nanofibras são produzidas, estes dividem-se em métodos *Bottom-up* e *Top-down* (Ramakrishna *et. al.*, 2005), representados na Figura 2. Nos métodos *Bottom-up* parte-se de uma base elementar até obter algo maior, as nanofibras. Enquadram-se aqui os processos de produção de celulose bacteriana, celulose de tunificados e as NFC obtidas por *electrospinning* (electrofiação). Os métodos *Top-down*, estes partem de um sistema maior até chegar a subsistemas mais pequenos, ou seja, da fibra à nanofibra. São exemplo destes os processos de hidrólise ácida, oxidação mediada por TEMPO, homogeneização, microfluidização e *cryocrushing*.



**Figura 2** - Representação das técnicas para produção de NFC em métodos *Bottom-up* e *Top-down*.

Os tipos de processos de produção de NFC podem também dividir-se em biológico, químico, mecânico ou através de uma combinação destes processos. De seguida, encontra-se a descrição mais pormenorizada dos princípios de cada um destes processos.

#### **I.4.2.1 – Métodos Biológicos**

##### NFC bacteriana

A celulose bacteriana é produzida por diversas espécies, destacando-se a *G. xylinus* do género *Gluconacetobacter*, perante condições aeróbicas, com temperatura ótima entre os 15°C e os 34°C e pH ácido. As fibras obtidas por este processo possuem um diâmetro que varia entre 20 a 100 nanómetros (Klemm *et. al.*, 2011), e apresentam elevado grau de pureza visto que está livre de outros polímeros como hemiceluloses e lenhina. Comparada com a celulose vegetal, a NFC bacteriana apresenta índice de cristalinidade e força de tração mais elevada, bem como maior capacidade de absorção e de retenção de água (Carreira, 2010; Jozala *et. al.*, 2011). Como não contém componentes de origem animal, esta celulose é considerada biocompatível e, por isso, é utilizada na engenharia de tecidos (Jozala *et. al.*, 2011), na medicina regenerativa como transportador controlado de fármacos e na indústria alimentar, sendo conhecida como nata de coco. A celulose bacteriana é também estudada para fins de aplicação na indústria papelreira como material de reforço e de revestimento do papel (Surma-Slusarska, Presler, Danielewicz, 2008).

##### Celulose de tunicados

Os seres tunicados, denominados na Biologia como *Urochordata* são animais marinhos filtradores, pois fazem a remoção de plâncton do ambiente em que vivem. Geralmente, estes animais são cobertos por uma túnica composta de vários constituintes, entre eles uma película de celulose nanofibrilada (Ruppert, Fox, Barnes, 1996). Esta NFC é metabolizada por estes animais e a sua análise fomentou o aumento de interesse neste campo (Hubbe *et. al.*, 2008). O grau de cristalinidade é elevado, sendo por isso usado o termo de nanowhiscker e o comprimento destas cadeias vai de 100 nm a vários micrómetros.

### I.4.2.2 – Métodos Químicos

#### Hidrólise ácida

A hidrólise ácida é um dos métodos exclusivamente químicos e consiste na introdução de grupos sulfato com cargas negativas na superfície da celulose microfibrilada, através da adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Estes vão originar fortes repulsões electrostáticas entre as microfibrilas, quebrando a estrutura hierárquica da celulose (Qua *et. al.*, 2011; Isogai, Saito, Fukuzumo, 2011). O ácido hidrolisa essencialmente as zonas amorfas da celulose visto que se encontram desorganizadas, enquanto as zonas cristalinas são insolúveis e de difícil acesso ao ácido nas condições em que este é inserido. Este facto leva a que se produza um material com elevada cristalinidade e com um rácio comprimento/diâmetro muito elevado de cristais de celulose pura, os chamados *nanowhiskers* (Eichhorn *et. al.*, 2010).

As dimensões e carga superficial das nanofibras produzidas são fortemente influenciadas pelas condições de operação, tais como o tempo de reação, temperatura, o tipo de ácido usado e sua concentração e o rácio entre ácido e fibras adicionadas. Na literatura estas condições variam ligeiramente. O ácido normalmente utilizado é o ácido sulfúrico visto que proporciona uma dispersão aquosa mais estável, e leva à introdução de grupos sulfatos com carga negativa na superfície do material produzido (Silva, D’Almeida, 2009). As condições de operação referenciadas são uma concentração de ácido sulfúrico compreendida entre 60% e 64% e um rácio variável entre 10 e 20, operado à temperatura variável de 45°C a 60°C e com tempo de reação que pode ir de 1 a 4 horas. No final, os *nanowhiskers* são lavados várias vezes com água destilada por centrifugação para remover o ácido e, por fim, é realizada uma operação de dispersão dos mesmos recorrendo a ultrassons (Silva, D’Almeida, 2009; Mandal, Chakrabarty, 2011). Com o aumento do tempo de reação e para maiores rácios de ácido/fibras, obtém-se um material com grandes quantidades de finos de celulose (Qua *et. al.*, 2011; Isogai, Saito, Fukuzumo, 2011; Beck-Candanedo, Roman, Gray, 2005).

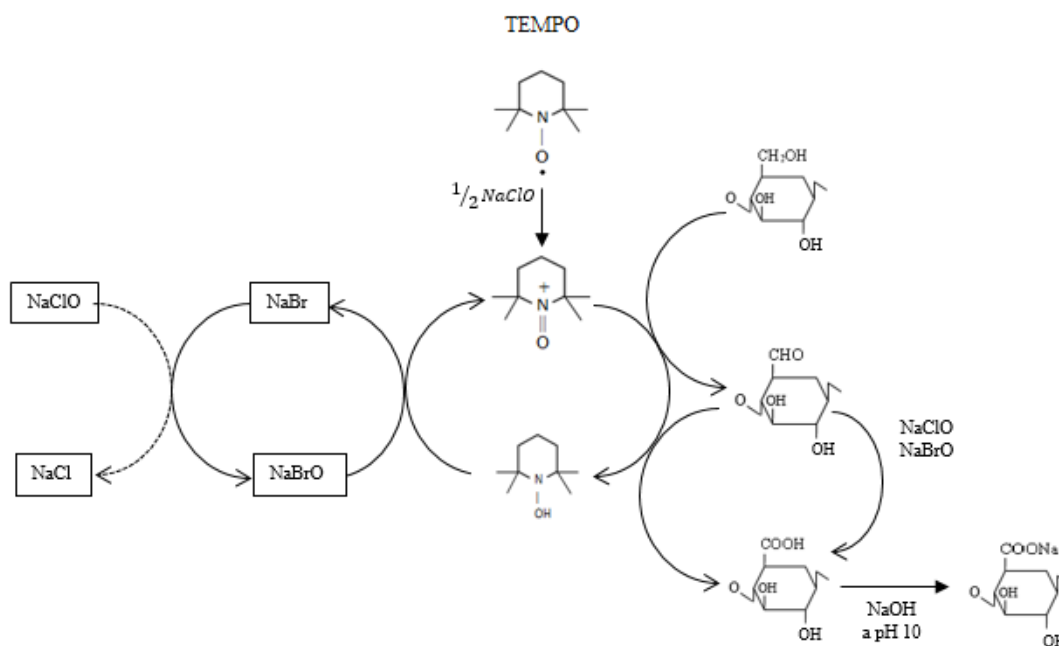
#### Oxidação mediada por TEMPO

Outro processo exclusivamente químico é a oxidação das fibras de celulose através de um sistema reacional constituído por 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical (TEMPO), brometo de sódio (NaBr) e hipoclorito de sódio (NaClO). O princípio básico deste mecanismo consiste em oxidar de forma altamente seletiva o carbono 6 (C6) dos grupos hidroxilos primários da celulose em meio aquoso introduzindo grupos funcionais carboxílicos e grupos



aldeídos com carga iónica. Desta forma são criadas repulsões electrostáticas fortes entre as fibrilas, levando a que se separem. Caso se verifique uma agitação homogénea do sistema, os grupos aldeídos são completamente oxidados em grupos carboxílicos (Saito, Isogai, 2004).

A oxidação mediada por TEMPO é realizada com pH alcalino de 10 a 11, a temperatura ambiente e pressão atmosférica (Isogai, Saito, Fukuzumo, 2011; Perez, Montanari, Vignon, 2003). Durante a oxidação catalítica, é adicionado hidróxido de sódio para manter o pH constante em torno de 10. À medida que a reação ocorre, a cor da mistura fica amarelada devido à libertação de cloro livre (Besbes, Vilar, Boufi, 2011). Quanto ao tempo de reação, Saito e Isogai (2004) testaram de 15 minutos a 24 horas, aplicando 4,84 mmol de NaClO por grama de celulose. A concentração de grupos aldeídos e carboxílicos vai aumentando ao longo do tempo de reação e, a partir de 4 horas, estas concentrações permanecem quase constantes. Neste estudo, para 2 horas de tempo de reação, obtiveram-se concentrações de 0,7 mmol/g de celulose de grupos carboxílicos e 0,3 mmol/g de celulose de aldeídos. A Figura 3 descreve o mecanismo de oxidação das fibras a pH 10.



**Figura 3** - Mecanismo de oxidação das fibras de celulose para pH alcalino de 10 (adaptado de Isogai, Saito e Fukuzumo, 2011).

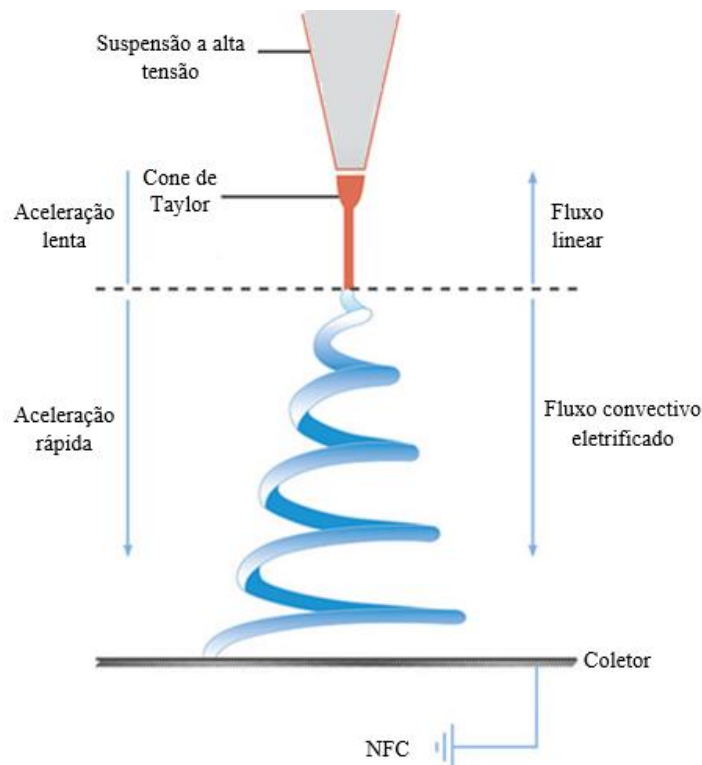
Como mostra a Figura 3, o NaClO funciona como um ativador que dá início à reação ao oxidar o NaBr em NaBrO. Depois, por intermédio do NaBrO e do NaClO, os grupos hidroxilos do C6 são oxidados a grupos aldeído e, numa segunda fase são convertidos a grupos carboxílicos. Este mecanismo mostra que tanto o TEMPO como o NaClO e o NaBrO são

responsáveis pela formação dos grupos carboxílicos neste sistema complexo de TEMPO/NaBr/NaClO, para as condições referidas, onde o TEMPO assume ainda a função de catalisador. A adição de NaOH a 0,5 M, para além de estabilizar o pH tem a função de neutralizar os grupos carboxílicos (Isogai, Saito, Fukuzumo, 2011). O estado de oxidação das fibras é, então, determinado pela concentração de grupos carboxílicos presente. Apesar de todo o sistema reacional ajudar na oxidação, é através do NaClO que se controla o nível de oxidação, que pode ser mais ou menos intensa consoante maior ou menor adição deste oxidante, respetivamente. Outro fator importante de caracterização destas microfibras é o grau de polimerização das cadeias. À medida que a oxidação ocorre, as ligações glicosídicas  $\beta$  vão quebrando e as cadeias poliméricas de celulose tornam-se mais pequenas, com um grau de polimerização estimado entre 40 a 80 (Isogai, Saito, Fukuzumo, 2011). Ainda assim, este processo por si só apresenta uma eficiência que pode variar de 40% a 70% (Besbes, Vilar, Boufi, 2011).

### **I.4.2.3 – Métodos Mecânicos**

#### *Electrospinning*

Na técnica de *electrospinning*, a celulose é dissolvida num líquido iónico, o 2,2,2-tri-fluor-etanol, à temperatura ambiente. Com auxílio de uma agulha de seringa, é criado um fluxo desta solução e são aplicadas voltagens elevadas às gotas, que ficam eletricamente carregadas originando repulsão electrostática. À medida que se formam as gotas ao sair da agulha, as repulsões são neutralizadas pela tensão superficial levando a que o fluxo ejetado assumira a forma de um cone, designado por cone de Taylor. Como está representado na Figura 4, na fase inicial o fluxo possui um movimento regular e depois adquire um movimento convectivo devido à migração de cargas para a superfície das fibras, aumentando também o seu alongamento. O jato é recebido num coletor e, como resultado deste processo formam-se nanofibras de tamanho uniforme (Lim *et. al.*, 2010).



**Figura 4** - Mecanismo de produção de NFC por *electrospinning*, mostrando o início da instabilidade (adaptado de Gatford, 2008).

### Cryocrushing

A técnica de *cryocrushing* consiste em congelar as fibras de celulose com azoto líquido e, em seguida, são aplicadas elevadas forças de cisalhamento através de um pilão de forma a quebrar as paredes celulares das fibras para libertar as microfibrilas. Estas microfibrilas são, por fim, dispersadas em água destilada e filtradas com uma malha de 60 *mesh* (Janardhnan, Sain, 2006). No método de *cryocrushing*, Hubbe *et. al.* (2008) referem também que este processo torna-se mais eficiente se houver uma refinação prévia das fibras para promover o inchaço e a delaminação destas.

### Microfluidização

No processo de microfluidização, as fibras entram a alta pressão numa câmara de interação onde sofrem cisalhamento devido às colisões com as paredes do equipamento e, assim, são desfibriladas. À entrada da câmara, as fibras são separadas equitativamente em dois fluxos constantes. As paredes da tubagem onde passam estes fluxos de alta pressão possuem duas zonas de cotovelos, uma com ângulos de 45° e outra com ângulos de 90°, o que reduz eficazmente o tamanho das fibras quando sob pressão. Por fim, estes dois fluxos voltam a

encontrar-se numa zona de alto impacto, e saem da câmara por uma zona de baixa pressão (Potulski, 2012).

### Homogeneização

A homogeneização mecânica consiste em fazer passar uma suspensão aquosa de fibras de celulose, com concentração compreendida entre 1% e 2%, num homogeneizador a alta pressão e a uma temperatura que ronda os 65°C (Alcalá *et. al.*, 2013). Este equipamento faz com que as fibras passem por dois estágios onde são sujeitas a altas pressões e colidem contra uma válvula e um anel de impacto que constantemente abrem e fecham de forma rápida. Deste modo, as fibras sofrem elevadas forças de impacto e de cisalhamento, bem como elevadas quedas de pressão o que resulta na microfibrilação das paredes das fibras. Para que se obtenha um bom grau de fibrilação, a suspensão de fibras tem que passar várias vezes por este processo. O produto final é um gel homogéneo onde as nanoceluloses assumem a estrutura tridimensional. (González *et. al.*, 2012; Nakagaito, Yano, 2004). Devido ao intenso tratamento mecânico que as fibras sofrem neste processo, elas apresentam elevado grau de degradação. A produção destas NFC requer um consumo energético consideravelmente elevado pois o grau de fibrilação que se consegue obter é diretamente proporcional ao consumo energético (número de passagens da pasta) (Chauhan, Chakrabarti, 2012).

#### **I.4.2.4 – Métodos Combinados**

De uma forma geral, as técnicas para produção de NFC para posterior aplicação em materiais combinam dois ou mais dos métodos anteriormente descritos. Quer seja devido ao baixo rendimento do material nanofibrilado face ao material microfibrilado ou devido ao elevado custo energético, os processos atualmente usados aplicam um pré-tratamento das fibras (químico, mecânico e/ou enzimático) e só depois o tratamento final de nanofibrilação (Chinga-Carrasco *et. al.*, 2011).

Um processo de pré-tratamento normalmente utilizado nesta área é a refinação das fibras num refinador mecânico (Taipale *et. al.*, 2010). Este consiste na passagem forçada de uma suspensão de fibras diluída entre o estator e os discos do rotor, no caso de um refinador PFI, sendo que as fibras acabam por sofrer um desgaste mecânico que altera de forma irreversível o seu tamanho e morfologia (Hubbe *et. al.*, 2008). Estas fibras sofrem desfibrilação externa nas camadas P e S1 e depois desfibrilação interna, expondo aquela que é a camada mais importante da parede, a S2. O potencial de ligação das fibras aumenta, bem como a capacidade de absorção

de água (Nakagaito, Yano, 2004; Janardhnan, Sain, 2006). Como alternativa à refinação mecânica, este pré-tratamento pode ser realizado por via enzimática. Neste caso, são adicionadas enzimas à suspensão de fibras que estão sob agitação e a 60°C. Estas usam a celulose como substrato e degradam as zonas amorfas. A reação é controlada através do pH que, a 4,5 está nas condições ótimas de atividade das enzimas. É de referir que quando o pH se encontra a 12 obtém-se a inibição enzimática.

Tendo em conta a análise da literatura, as técnicas mais utilizadas para produção de NFC são a hidrólise ácida e a homogeneização mecânica. Após o processo de hidrólise ácida é comum realizar uma homogeneização com ultrassons que, segundo Isogai, Saito e Fukuzumo (2011), leva à formação de *nanowhiskers* com diâmetro entre 5 e 10 nanómetros e comprimento variável entre 50 a 200 nanómetros. Segundo Chauhan e Chakrabarti (2012) o mesmo processo origina *nanowhiskers* de 2 a 20 nanómetros de diâmetro e 100 a 600 nanómetros de comprimentos. Ainda assim, este método de produção de *nanowhiskers* tem o inconveniente de ter um rendimento muito baixo, na ordem dos 30% a 50% (Isogai, Saito, Fukuzumo, 2011). Já no processo de homogeneização mecânica, o pré-tratamento torna-se essencial para que se consiga obter um material relativamente homogéneo quanto às suas dimensões, sendo necessário realizar menos passagens. Caso contrário, obtém-se maioritariamente finos e fibras pouco fibriladas que apesar de conterem estruturas nanométricas, não pode ser considerado um material nanométrico (Chauhan, Chakrabarti, 2012; Zhou *et. al.*, 2012). Potulski (2012) afirma que no caso da homogeneização ou microfluidização das fibras, o pré-tratamento das fibras é indispensável para que estas reduzam de tamanho evitando o entupimento dos equipamentos. A técnica de homogeneização é então usualmente antecedida de refinação ligeira das fibras seguida da oxidação TEMPO (Besbes, Alila, Boufi, 2011), e leva à produção de NFC com diâmetro variável entre 5 e 60 nanómetros e comprimento com vários micrómetros (Klemm *et. al.*, 2011).

A Tabela 1 resume os termos utilizados para descrever a nanocelulose, bem como as diferentes origens da celulose, os métodos de produção mais utilizados e tamanhos médios obtidos.

**Tabela 1** - Celulose: termos, processos, origens e dimensões.

<b>Tipos de celulose</b>	<b>Sinónimos</b>	<b>Processos</b>	<b>Origem</b>	<b>Dimensões<sup>1</sup></b>
- Celulose nanofibrilada (NFC)	- Celulose microfibrilada (MFC) - Nanofibrilas - Microfibrilas	- Pré-tratamento químico seguido de tratamento mecânico	- Softwoods e hardwoods - Cânhamo - Linho - Batata - Beterraba	- Diâmetro: 5 a 60 nm - Comprimento: até vários µm
- Nanowhiskers de celulose	- Nanocristais - Microcristais - Whiskers	- Hidrólise ácida  - Processo biológico de tunicados	- Algodão - Linho  - Celulose tunicada	- Diâmetro: 2 a 20 nm - Comprimento: 50 a 600 nm - Comprimento: 100 nm a vários µm
- Nanocelulose bacteriana	- Celulose bacteriana - Biocelulose	- Síntese bacteriana	- Álcoois - Açúcares de baixo peso molecular	- Diâmetro: 20 a 100 nm

#### I.4.3 – Propriedades e Potencialidades de aplicação

Para obter nanofibras existem diversas fontes de celulose disponíveis e diferentes técnicas de produção que podem, ou não, ser combinados entre si. Isto resulta num grande espectro de NFC que podem ser produzidas com dimensões e propriedades distintas e que, por sua vez, têm diferentes aplicações.

Foram realizados vários estudos para determinar o módulo de Young dos cristais de celulose e, apesar de não existir um valor absoluto, este valor é estimado em 138 GPa para análise feita através difração de raio-X (este valor sofre variações consoante a técnica e/ou modelo aplicados). A Tabela 2 compara o módulo específico (módulo de Young/densidade) de diferentes materiais de engenharia (Eichhorn *et. al.*, 2010).

<sup>1</sup> As dimensões das nanoceluloses podem variar de autor para autor, visto que depende dos pré-tratamentos realizados.

**Tabela 2** - Comparação de propriedades de resistência de diferentes materiais de engenharia.

<b>Material</b>	<b>Módulo de Young (GPa)</b>	<b>Massa específica t m<sup>-3</sup></b>	<b>Módulo específico GPa t<sup>-1</sup> m<sup>3</sup></b>
<b>Alumínio</b>	69	2,7	26
<b>Aço</b>	200	7,8	26
<b>Vidro</b>	69	2,5	28
<b>Celulose cristalina</b>	138	1,5	92

Dos valores da Tabela 2 verifica-se que o módulo específico da celulose cristalina é muito superior, e por isso a sua resistência mecânica é muito mais elevada que a dos restantes materiais. Porém, é muito difícil obter estruturas fibrilares totalmente cristalinas. Este é um dos motivos que faz aumentar o interesse pela nanocelulose como material de reforço aplicada em diferentes áreas. A sua incorporação em matrizes poliméricas leva a um aumento da rigidez e resistência mecânica desses materiais (Eichhorn *et. al.*, 2010; Besbes, Vilar, Boufi, 2011). Para além das aplicações mais específicas da celulose bacteriana já referidas, a NFC começa a ser aplicada em:

- Espumas e aerogéis para conferir maior área específica o que resulta em propriedades melhoradas. Consoante a sua densidade, estas servem como isolamento sonoro, retardadoras de fogo, barreiras para gases, entre outros (Svagan, Samir, Berglung, 2008);
- Materiais onde a propriedade de barreira seletiva ao oxigénio é importante (Fukuzumi *et. al.*, 2009);
- Modelos para nanopartículas magnéticas híbridas (Olsson *et. al.*, 2010);
- Revestimento de folhas para impressões de alta qualidade. As propriedades hidrofílicas da NFC permitem que a tinta se espalhe de forma bem controlada (Luu, Bousfiels, Kettle, 2011). As NFC têm também sido estudadas para aplicação em materiais destinados a impressões eletrónicas com tinta de nanopartículas de prata (Torvinen *et. al.*, 2012);
- Materiais óticos, devido à elevada transparência das NFC. Esta propriedade deve-se ao facto de o seu comprimento ser cerca de metade do comprimento de onda da radiação do espectro visível (Besbes, Vilar, Boufi, 2011). As NFC são então impregnadas juntamente com resinas de epóxido e acrílicas para produzir materiais óticos (Yano *et. al.*, 2005).

Para além da elevada cristalinidade, resistência e módulo de Young, como já foi referido, as NFC possuem uma razão (comprimento / diâmetro) elevada, aumentando o módulo de Young com esta propriedade. Também a sua superfície específica é elevada, com valores na ordem de

30 m<sup>2</sup>/g (Spence et al., 2011). Como as nanofibras estabelecem pontes de hidrogénio com muita facilidade, estas formam entre si uma rede tridimensional muito viscosa a baixas concentrações, que retém grandes quantidades de água (Chauhan, Chakrabarti, 2012).

#### **I.4.4 – Caracterização**

Tendo em conta o extenso espectro de NFC que pode ser obtido, a caracterização após a sua produção torna-se uma necessidade para que se possa avaliar a *performance* dos materiais onde são aplicadas. Dado o seu reduzido tamanho, a caracterização é extremamente difícil de realizar e, por isso, existe pouca literatura disponível sobre avaliação dos métodos de produção bem como das características das NFC (Zhou *et. al.*, 2012). Porém, existem alguns métodos que permitem recolher alguma informação valiosa quanto à caracterização morfológica e química. Neste subcapítulo serão referidas algumas técnicas mais usadas, sendo que o detalhe de operação dos equipamentos utilizados no presente estudo são apresentados na parte experimental deste documento, o capítulo 2.

##### Grau de polimerização

Para determinar o grau de polimerização da celulose recorre-se à determinação da viscosidade de soluções da mesma com diferentes concentrações. Quantidades conhecidas de celulose são dissolvidas em cuproetilenodiamina e é determinado o tempo de escoamento das soluções (Saito, Isogai, 2004). O grau de polimerização é então possível de determinar fazendo uso da equação 1, onde ( $\mu$ ) é a viscosidade intrínseca, ( $k$ ) é uma relação empírica para o sistema de solvente-celulose, ( $a$ ) é uma constantes conhecida e ( $GP$ ) o grau de polimerização (Perez, Montanari, Vignon, 2003).

$$\mu = k \times GP^a \quad (1)$$

##### Concentração de grupos carboxílicos

A determinação da concentração de grupos carboxílicos é realizada através de espectrofotometria. Uma amostra de celulose é dispersada numa solução tampão de borato, onde se adiciona azul-de-metileno. O azul-de-metileno é absorvido pelos grupos carboxílicos presentes na celulose. Após tratamento da amostra, é determinada a sua absorvância, sendo que a leitura indica a quantidade de azul-de-metileno não absorvido. Desta forma, é possível determinar a concentração de grupos carboxílicos na amostra. Esta técnica apresenta alguma



margem de erro, uma vez que os grupos hidroxilos que a celulose possa ainda conter vão também reagir com o azul-de-metileno, obtendo-se concentrações de grupos carboxílicos superiores à realidade (Cazal, 2006).

### Rendimento

O rendimento de material nanofibrilado face ao material microfibrilado é determinado através da centrifugação de uma quantidade conhecida de amostra com concentração de sólidos de 0,2% a 0,1%. Como o material não nanofibrilado é mais pesado, este vai depositar-se na base do recipiente devido à força centrífuga exercida. No final da operação separa-se o sobrenadante do precipitado, seca-se e pesa-se este último e a determinação do rendimento é feita segundo a Equação 2 (Besbes, Vilar, Boufi, 2011):

$$\eta (\%) = \left( 1 - \frac{\text{peso sedimento seco}}{\text{peso inicial da amostra} \times \% \text{ sólidos na amostra}} \right) \times 100 \quad (2)$$

### Tamanho das NFC

As técnicas mais usadas para determinar o tamanho de partículas baseiam-se em microscopia eletrónica, embora alguns estudos reportem também o uso de técnicas de dispersão de luz (Peng, Gardner, Han, 2011).

### Microscopia eletrónica

A microscopia eletrónica é uma técnica capaz de produzir imagens das partículas contidas na amostra em estudo. A microscopia eletrónica pode ser de varrimento, (SEM – *Scanning Electron Microscope*), de varrimento com emissão de campo (FE-SEM – *Field Emission Scanning Electron Microscope*), de transmissão (TEM – *Transmission Electron Microscope*) ou de força atómica (AFM – *Atomic Force Microscopy*).

As técnicas de SEM e de FE-SEM consistem na emissão de um feixe de eletrões que colidem com a superfície da amostra que é previamente desidratada e revestida com uma camada fina de um metal, normalmente o ouro, devido às suas propriedades de condução elétricas. Na técnica de SEM, o filamento de tungsténio é aquecido por corrente elétrica, e quando este está quente, emite um feixe de eletrões que, ao incidir na superfície da amostra, provoca a libertação de eletrões secundários. São estes eletrões que vão ser recolhidos num coletor, e posteriormente ampliados para dar origem a uma imagem da superfície da amostra (Dedavid, Gomes, Machado, 1996). Quanto à técnica de FE-SEM, os seus princípios são os mesmos que os de SEM, sendo

que a grande diferença detém-se na fonte de produção do feixe de eletrões. Nesta técnica, a fonte emissora de eletrões sofre um gradiente de potencial elétrico que permite uma emissão de eletrões mil vezes superior que na análise SEM. A análise é efetuada em condições de vácuo maiores e consegue-se obter uma imagem mais limpa e com melhor resolução. A técnica de FE-SEM tem um poder de resolução maior que a técnica de SEM (Alyamani, Lemine, 2012).

A técnica de TEM baseia-se no mesmo princípio de SEM e de FE-SEM com a grande diferença de que nesta os eletrões atravessam a amostra e são projetados num ecrã fosforescente de sulfato de zinco. Neste ecrã, são emitidos fotões a cada embate de eletrões e, como os eletrões são desviados consoante a morfologia das partículas que atravessam, os fotões emitidos formam uma imagem que é descodificada através de matéria fluorescente. Com esta técnica consegue-se obter informação acerca da composição e cristalinidade da superfície das partículas, bem como a sua forma e tamanho. Quanto à resolução desta técnica, ela permite a deteção de partículas até 0.1 nanómetros. Porém, para análise de espécimes biológicos a resolução não vai além de 1 a 2 nanómetros. Entre estas técnicas, a grande diferença reside na forma como a imagem é produzida, visto que para SEM e FE-SEM a imagem é produzida por eletrões e para TEM a imagem é produzida com fotões (IvyRose, 2013).

#### Técnicas de dispersão de luz

Os métodos de dispersão de luz consistem em fazer incidir numa amostra do material em estudo uma onda eletromagnética com um comprimento de onda conhecido, e que seja correspondente a uma banda de absorção do material. As partículas vão absorver grande parte dessa radiação, havendo também alguma dispersão. Para que se possa desprezar a dispersão das partículas a amostra deve estar devidamente diluída e o meio deve ser puro. As técnicas de dispersão de luz podem ser do tipo estático (*Static Light Scattering - SLS*), que medem a intensidade de luz dispersada pelas partículas num intervalo de tempo, ou do tipo dinâmico (*Dynamic Light Scattering - DLS*), que mede as flutuações instantâneas da intensidade de luz dispersada, que está diretamente relacionada com as propriedades dinâmicas das partículas. Através da análise da variação no tempo dessas flutuações é possível determinar o tamanho das partículas em suspensão na amostra (Figueiredo, 1996).

Para análise de NFC tem vindo a ser aplicada a técnica de DLS, também conhecida por *Photon correlation Spectroscopy* (PCS) que faz uso de um correlacionador digital para determinar as flutuações referidas. Nesta técnica, o feixe incidente é um laser monocromático polarizado verticalmente e a radiação dispersada pelo meio dispersor, sendo que a nanocelulose

é detetada por sensores posicionados em ângulos específicos. O tratamento matemático desta técnica considera que as partículas possuem movimentos Brownianos e é usual utilizar a Teoria de Mie para determinar a distribuição de tamanhos das partículas assumindo que estas são esféricas. Uma simplificação da Teoria de Mie que é relevante para análises de partículas nanométricas é a Teoria de Rayleigh. Esta teoria é válida para partículas de tamanho inferior a 10% do comprimento de onda (aproximadamente 50 nanómetros) e para partículas com pouco poder de absorção. A grande vantagem deste modelo é que é independente da forma da partícula (Figueiredo, 1996). Porém, como as nanofibras possuem um comprimento normalmente maior que 50 nanómetros, a teoria de Rayleigh não pode ser aplicada para a sua caracterização.

Face à microscopia eletrónica, as técnicas de dispersão de luz não requerem uma preparação da amostra complexa: são técnicas não intrusivas, abrangem uma gama alargada de tamanhos, permitem analisar milhares de partículas, são independentes do operador e proporcionam estimativas absolutas (para partículas esféricas) do tamanho de partículas num curto espaço de tempo. As desvantagens da dispersão de luz, nomeadamente da técnica de PCS, passam por conseguir preparar a amostra com a concentração adequada, que garanta que não haja interações entre partículas e que não ocorra dispersão múltipla da radiação incidente, e por analisar partículas com forma muito afastada da forma esférica, como é o caso das NFC. As principais desvantagens da microscopia eletrónica estão relacionadas com a necessidade de uma preparação da amostra mais laboriosa, a análise ter que ser feita em vácuo e nem sempre ser representativa do todo da amostra (Figueiredo, 1996).

#### Área superficial específica

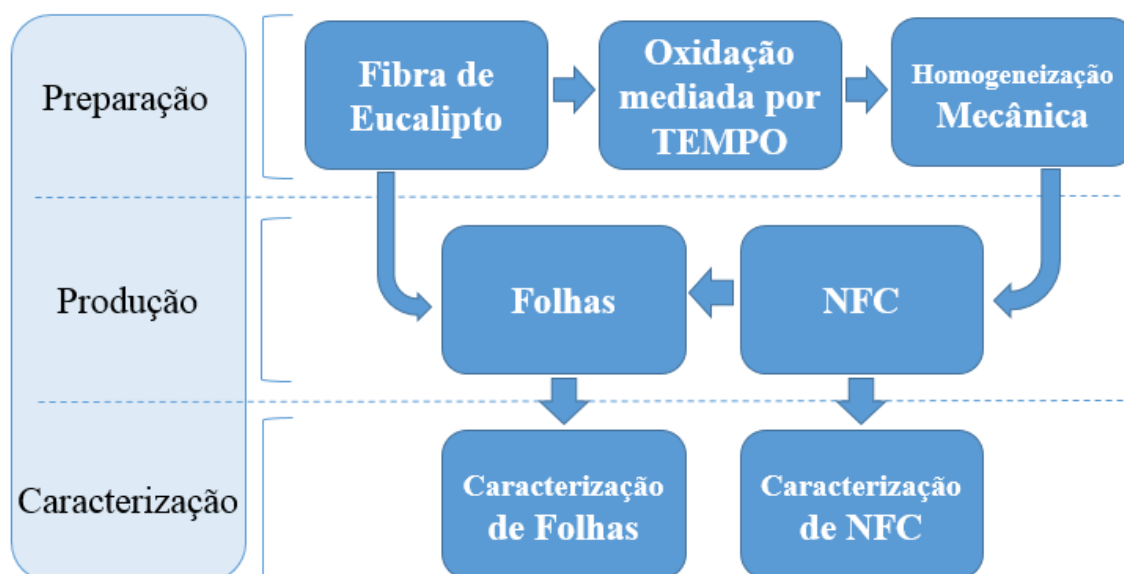
Para medir a superfície específica recorreu-se à técnica muito utilizada para diferentes tipos de materiais, incluindo fibras, que é a adsorção de gás (método de BET). Este método mede a adsorção física de um gás inerte na superfície da amostra. O nome da técnica representa as iniciais dos seus autores, Brunauer, Emmett e Teller, e a sua teoria, publicada em 1938, é baseada na teoria de Langmuir (Brunauer, Emmett, Telle, 1938). A teoria de Langmuir faz a relação entre a quantidade de gás que é adsorvido na superfície do sólido em amostra com a pressão relativa a que se encontra o gás, a temperatura constante. Segundo esta teoria, a adsorção de uma molécula de gás num ponto não é afetada pela adsorção de uma outra molécula noutro ponto; a energia de adsorção é semelhante em toda a superfície; o gás, também chamado de adsorbato, forma uma única camada e a sua atividade segue uma proporcionalidade direta com a sua concentração e, por fim, cada ponto de adsorção apenas adsorve uma única molécula

de gás. O método de BET respeita os princípios supramencionados porém, assume que ocorre a adsorção de várias camadas de adsorbato tendo em conta que as diferentes camadas não interagem entre si, que as camadas são fisicamente adsorvidas de forma infinita e que em todas as camadas se pode aplicar esta teoria (Lowell, Shields, 1991).

Por norma, o gás a ser utilizado é o azoto uma vez que é fácil de ser obtido com elevada pureza e porque apresenta pouca interação com as superfícies dos sólidos em análise. A análise é realizada a temperaturas criogénicas, inferiores a 150°C negativos, e consiste em determinar a quantidade de gás adsorvido na superfície da amostra para pressões de gás conhecidas com exatidão. Ao atingir a pressão de saturação, não ocorre mais adsorção de azoto. Após esta fase, inicia-se o processo de desadsorção a uma temperatura mais quente. Com os dados obtidos, traça-se a curva do volume de gás adsorvido em função da pressão relativa, chamada isoterma devido à condição de temperatura constante. Através do tratamento matemático explicado no Capítulo 2 é possível determinar a área superficial específica.

## II. Materiais e Métodos

De uma forma geral, o trabalho realizado consistiu na preparação dos materiais, particularmente da fibra de eucalipto para posterior produção de NFC e de folhas laboratoriais. A NFC aplicada nas folhas foi selecionada após a caracterização de diferentes NFC produzidas. Por fim, as folhas foram também caracterizadas quanto a algumas das suas propriedades papeleiras. Na Figura 5 está a esquematização geral do trabalho realizado.



**Figura 5** - Resumo esquemático do trabalho desenvolvido.

Neste capítulo, em primeiro lugar, apresentam-se de forma breve os materiais utilizados, seguindo-se uma descrição das técnicas utilizadas para preparação inicial da fibra. Segue-se a descrição dos procedimentos de produção e caracterização das NFC utilizados. Posteriormente, é apresentada toda a metodologia da produção de folhas e, por último, a caracterização das folhas produzidas.

### II.1 – Materiais

Para a realização deste trabalho foram utilizados materiais que foram amavelmente cedidos pelo LEPAMAP (*Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers*) da Universidade de Girona e pelo CIEPQPF (Centro de investigação em Engenharia Química dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta) da Universidade de Coimbra nomeadamente a fibra de palma, o Carbonato de Cálcio Precipitado (PCC), a sílica, o sulfato de zinco, enzimas  $\alpha$ -amilase e endoglucanase, o sulfato de zinco, o brometo de sódio, o hipoclorito de sódio, o cuproetilenodiamina, o hidróxido de sódio, a solução-tampão de borato e o azul-de-metileno.

Quanto às pastas *kraft* de eucalipto e de pinho, o amido catiónico, o Anidrido Alquenil Succínico (ASA) e a poliacrilamida catiónica (Percol<sup>®</sup>) foram gentilmente fornecidas por uma indústria nacional portuguesa do grupo Portucel Soporcel (gPS).

## **II.2 – Preparação da fibra**

---

Antes de serem utilizadas, as fibras têm que ser devidamente preparadas. Essa preparação passa pela desintegração dos agregados de fibras e, de acordo com o objetivo de aplicação ou consoante as características que se pretende estudar, pode ou não realizar-se refinação das mesmas como passos de pré-tratamento da fibra.

### **II.2.1 – Desintegração**

Dado que as fibras se encontravam na forma de fardo, o primeiro passo foi a sua desintegração em grandes quantidades para que fosse possível obter uma pasta de preparação rápida. Para tal procedeu-se conforme descrito no Anexo 1A.

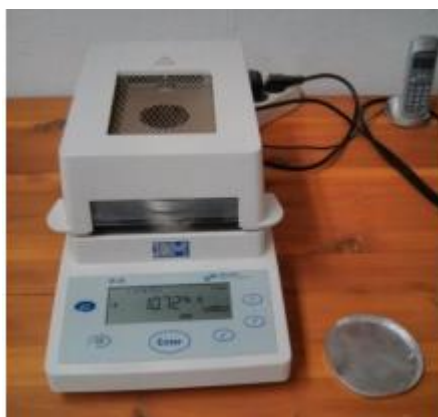
Visto que no processo anterior as fibras foram secas para poderem ser armazenadas, estas voltaram a estabelecer pontos de ligação entre si. Para aplicar esta fibra de forma eficaz, foi necessário proceder a nova desintegração para separar as fibras. Para isso, utilizou-se novo tratamento mecânico num desintegrador de 2 litros de capacidade (Figura 6) onde foram tratadas pequenas quantidades de pasta. Estes tratamentos mecânicos não provocam qualquer alteração a nível morfológico ou químico nas fibras. As etapas desta desintegração, realizada de acordo com a norma ISO 5263, estão descritas no Anexo 1B.



**Figura 6** - Pulper de 2 litros para desintegração de fibra.

## II.2.2 – Determinação da consistência

Para que se possa utilizar a fibra, é importante conhecer a sua consistência a fim de poder ser pesada com exatidão a quantidade requerida. Neste sentido, foi aplicada uma técnica de termogravimetria fazendo-se uso de uma balança que possui uma resistência de halogénio que aqueceu a amostra levando à rápida perda de água. Em simultâneo foi determinada a variação de peso da amostra ao longo do tempo. Este procedimento permite conhecer o teor de sólidos secos da amostra. O Anexo 1C explica os passos inerentes a esta determinação.



**Figura 7** - Equipamento de termogravimetria para determinar a secura da amostra.

## II.2.3 – Desfibrilação

Como foi referido no capítulo anterior, o processo de refinação aumenta a superfície específica da fibra através da fibrilação das paredes. Deste modo, esta etapa promove uma melhor hidratação das fibras, devido à exposição das camadas internas que possuem muitos grupos hidroxilo à superfície, estabelecendo ligações com a água (González *et. al.*, 2012).

### II.2.3.1 – Refinação mecânica

A refinação foi efetuada em laboratório num refinador PFI (Figura 8), segundo a norma ISO 5264/2, usando-se em cada ensaio 30 gramas de pasta com consistência de 10%. Para além da desfibrilação, esta etapa leva também à produção de finos devido às fortes forças de cisalhamento que por vezes conduzem mesmo à rutura da fibra (Chinga-Carraco, 2011).

No caso particular da produção de NFC, a refinação foi realizada usando-se 4000 revoluções no refinador PFI.



**Figura 8** - Moinho PFI para refinação das fibras.

### **II.2.3.2 – Refinação enzimática**

A produção de ‘biorrefinados’ através da aplicação de enzimas tem vindo a ser aplicada por se considerar um processo mais ecológico sem consumo energético. Sob condições de operação otimizadas, as enzimas endoglucanase aumentam consideravelmente a velocidade de reação. O bioreator utilizado encontra-se representado na Figura 9. Os passos para proceder à refinação enzimática encontram-se descritos no Anexo 1D.



**Figura 9** - Biorreator a condições PTN.



### II.2.4 – Preparação de fibras de palma

As fibras de palma foram utilizadas apenas para aprendizagem da metodologia de produção de NFC. Como pré-tratamento, estas fibras foram previamente trituradas num moinho e de seguida foram tamisadas para fazer uma separação por tamanhos. As fibras foram deixadas durante uma noite numa solução de etanol e tolueno, 40% e 60% respetivamente, para eliminar os extrativos. As fibras foram depois secas à temperatura ambiente e de seguida branqueadas à temperatura de 65°C durante 4 horas com 0,1 g de clorito de sódio ( $\text{NaClO}_2$ ), 0,1 g de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) e 20ml de água destilada por grama de fibra. Foi feita uma lavagem, nova etapa de branqueamento e, por fim, uma última lavagem com água destilada.

### II.3 – Produção de NFC

Inicialmente foram preparadas nanofibras de palma e, posteriormente, as nanofibras de eucalipto utilizadas neste trabalho. A Tabela 3 identifica as amostras de nanofibras produzidas em função das condições de produção. As duas secções seguintes explicam o procedimento da oxidação e da homogeneização das fibras.

**Tabela 3** - Resumo das NFC produzidas e respetivas características de produção.

Identificação das NFC	Matéria-prima	Grau de oxidação (em termos de mmol $\text{NaClO}$ utilizado)	Tratamento no homogeneizador	
			Nº de Passagens	Pressão (bar)
NFC 1	Palma	4	5	300
			5	600
NFC 2		4	5	300
			5	600
NFC 3		4	5	300
			10	600
NFC 4		5	5	300
			5	600
NFC 5	Eucalipto	5	5	300
			10	600
NFC 6		6	5	300
			5	600
NFC 7		6	5	300
			10	600

### II.3.1 – Oxidação mediada por TEMPO

Antes de oxidar, a fibra foi refinada a 4000 revoluções no moinho PFI conforme já referido. A quantidade de NaClO utilizada neste trabalho variou entre 4 e 6 mmol. No processo de oxidação das fibras, o fator de diluição e a capacidade de agitação da suspensão são fatores importantes a considerar para que se consiga obter uma suspensão homogênea ao longo da reação. Na Tabela 4 encontram-se as quantidades de reagentes adicionadas por grama de fibra para se proceder ao tratamento de oxidação. Foram oxidados no máximo 15 gramas de fibra de cada vez num *gobelet* de 2 litros de volume.

A concentração de NaClO é de 2,458 mmol/ml. As equações 3 e 4 foram utilizadas para determinar o volume de NaClO a adicionar por grama de celulose quando se pretende oxidar com  $x$  mmol por grama de celulose, e o volume total de NaClO a adicionar para oxidar  $y$  gramas de celulose, respetivamente. O procedimento deste método encontra-se descrito no Anexo 1E.

$$\text{Volume} \left( \frac{\text{ml NaClO}}{\text{g celulose}} \right) = \frac{1000 \text{ ml} \times x \text{ (mmol NaCl/g celulose)}}{2458 \text{ mmol NaClO}} \quad (3)$$

$$\text{Volume total (ml NaClO)} = \text{Volume} \left( \frac{\text{ml NaClO}}{\text{g celulose}} \right) \times y \text{ g celulose} \quad (4)$$

**Tabela 4** - Quantidades de reagentes por grama de celulose aplicados para oxidação mediada por TEMPO (Saito et. al., 2007).

Reagentes	Quantidades (por grama de celulose)
NaClO	4 a 6 mmol
TEMPO	0,016 g
NaBr	0,1 g
NaOH	Variável
Água	100 ml

### II.3.2 – Homogeneização das fibras

A homogeneização mecânica das fibras é efetuada a alta pressão com o objetivo de reduzir ainda mais o seu tamanho. Este processo, por si só, é ineficiente para produzir nanofibras de celulose homogêneas e por isso se procede à oxidação prévia mediada com TEMPO. A facilidade de fibrilação das cadeias de celulose, diretamente relacionada com o rendimento de material nanofibrilado, depende de fatores como o tamanho das fibras, a quantidade de hemiceluloses presentes e o índice de cristalinidade. Fazer passar fibras com o seu tamanho

normal no homogeneizador seria muito difícil, senão impossível, e certamente o equipamento iria ficar bloqueado constantemente durante a operação. Neste sentido, a oxidação prévia é importante para reduzir o tamanho das fibras. Quanto às hemiceluloses, a sua presença leva a que existam mais zonas amorfas na celulose, diminuindo a cristalinidade, o que facilita a desfibrilação (Duchesne *et. al.*, 2001).

O processo foi realizado num equipamento GEA Niro Soavi do tipo PANDA PLUS 2000, representado na Figura 10. Este equipamento atinge uma pressão máxima de 2000 bar, tem uma capacidade de produção de 9 l/h e consegue homogeneizar produtos abrasivos e viscosos. É de notar que este equipamento foi desenvolvido para a indústria farmacêutica e adaptado para homogeneização de fibras (GEA Mechanical Equipment, 2014). A homogeneização das fibras foi realizada conforme explicado no Anexo 1F.

Tendo em conta a experiência adquirida na utilização deste equipamento, constatou-se que a suspensão deve ser preparada com uma concentração de cerca de 1%. Isto porque após algumas passagens, a viscosidade tende a aumentar muito e torna-se difícil fazer passar as fibras no equipamento. Com o aumento da viscosidade, aumenta a frequência de entrada de ar no interior do equipamento, o que dificulta ou interrompe mesmo o processo. Para evitar esta situação deve-se remover eventuais bolsas de ar agitando com uma vareta a suspensão que se encontra no recipiente de entrada. Naturalmente, as entradas de ar ocorrem também se se deixar o recipiente de entrada ficar vazio. A utilização prolongada do equipamento leva ao seu sobreaquecimento, provocando cavitação.



**Figura 10** - Homogeneizador mecânico GEA Niro Soavi.

## II.4 – Caracterização de NFC

Após a produção de NFC é necessário proceder à sua caracterização. As NFC foram caracterizadas em termos de concentração da suspensão produzida, de rendimento do processo de produção, de grau de polimerização, de concentração de grupos carboxílicos à superfície das nanofibras, de distribuição de tamanhos e de área superficial específica.

A determinação da concentração das suspensões de NFC, cujo procedimento se especifica no Anexo 1G, foi realizada aplicando a equação 5.

$$\text{Consistência (\%)} = \frac{VR_f - VR_i}{P_{amostra}} \times 100 \quad (5)$$

### II.4.1 – Rendimento da produção de NFC

O rendimento fornece informação relativa à quantidade de celulose inicial que foi nanofibrilada. Para isso, foi realizada a centrifugação de um determinado volume de suspensão de NFC com concentração conhecida, nas condições indicadas no Anexo 1H. O material não nanofibrilado precipita e o material nanofibrilado permanece em suspensão. Após secagem do precipitado a 105°C aplicou-se a equação 6 para determinar o rendimento de produção de NFC (Besbes, Alila, Boufi, 2011).

$$\eta (\%) = \left( 1 - \frac{\text{Massa sedimento seco}}{\text{Massa inicial de amostra} \times \% \text{ Sólidos}} \right) \quad (6)$$

### II.4.2 – Grau de polimerização

A determinação do grau de polimerização da celulose foi realizada através da medição da viscosidade da celulose diluída em cuproetilenodiamina num viscosímetro de *Ostwald*. Foram determinadas viscosidades da mesma amostra de soluções com diferentes concentrações. Para cada concentração ( $C$  em g/dl) mediu-se o tempo de escoamento ( $t$  em s) e usando o tempo de escoamento do ensaio branco foi possível determinar a viscosidade relativa ( $\mu_r$ ), a viscosidade específica ( $\mu_{esp}$ ), a viscosidade inerente ( $\mu_{ine}$ ) e a viscosidade específica reduzida ( $\mu_{red}$ ), expressas nas equações 7 a 10, respetivamente.

$$\mu_r = \frac{t}{t_0} \quad (7)$$

$$\mu_{esp} = \frac{(t - t_0)}{t_0} \quad (8)$$

$$\mu_{ine} \text{ (dl/g)} = \frac{\ln(\mu r)}{c} \quad (9)$$

$$\mu_{red} \text{ (dl/g)} = \frac{\mu_{esp}}{c} \quad (10)$$

A interseção das curvas correspondentes à evolução da viscosidade inerente e da viscosidade específica reduzida em função da concentração corresponde à viscosidade intrínseca ( $\mu$ ) da amostra. A viscosidade intrínseca relaciona-se com o grau de polimerização (GP) através da equação 11, onde as constantes  $k$  e  $\alpha$  são coeficientes que dependem da temperatura, do polímero em análise e do solvente. Para estas constantes foram utilizados os valores de  $k = 0,0187 \text{ dL/g}$  e  $\alpha = 0,771$  (Łojewski, Zięba, Łojewska, 2010). Para eliminar o efeito da concentração e de interação com cadeias vizinhas foi necessário extrapolar a viscosidade intrínseca para ( $C = 0$ ) recorrendo à linearização da equação 11 (equação 12). Os detalhes (volumes, quantidades e tempos) das medidas da viscosidade intrínseca bem como o modo como se procedeu para esta análise encontram-se no Anexo 1I.

$$\mu = k \times GP^\alpha \quad (11)$$

$$\ln \mu = \ln k + \alpha \times \ln GP \quad (12)$$

### II.4.3 – Grupos carboxílicos

A determinação dos grupos carboxílicos foi feita por fotometria no visível a 664 nm. Foi medida a adsorção de azul-de-metileno nos grupos carboxílicos da celulose oxidada e, por técnicas de absorção, determinou-se a quantidade de azul-de-metileno que não foi adsorvido através da equação 13, onde  $AM_{na}$  é o azul de metileno não adsorvido (em mg) e  $m$  é a massa de celulose seca adicionada (em g). O procedimento experimental encontra-se descrito no Anexo 1J.

$$COOH \left( \frac{mmol}{g} \right) = (7,5 - AM_{na}) 0,00313 \text{ m}^{-1} \quad (13)$$

### II.4.4 – Distribuição de tamanhos

As técnicas disponíveis para determinar o tamanho de partículas na escala nanométrica ainda são limitadas contudo, são já utilizadas técnicas como SEM, FE-SEM, TEM e AFM. A utilização destas técnicas implica recorrer a um *software* de análise de imagem para determinar o tamanho das partículas, no entanto, a preparação de amostra é morosa e a análise é pouco representativa uma vez que são técnicas qualitativas e não quantitativas. Apesar das técnicas

mencionadas serem as mais utilizadas na literatura, estas não se encontravam acessíveis e, para esta análise pretendia-se a medição de muitas partículas, de forma a obter uma análise com grande representatividade de resultados. Neste sentido, foi utilizado PCS apesar de não ser a técnica mais adequada para medir estas partículas com rácio de comprimento/largura superior a 20. A técnica de PCS foi já utilizada por outros grupos e neste trabalho pretende-se explorar as potencialidades da mesma.

Para a determinação da distribuição de tamanhos das NFC de eucalipto, realizada no *Malvern Zetasizer Nano ZS* (Figura 11), utilizou-se água milipore como dispersante das nanofibras e considerou-se um índice de refração de 1,47 e um índice de absorção de 0,0 (Lechner, 2005; Kasarova *et. al.*, 2007). Os limites de deteção do equipamento situam-se entre os 0,6 nm e os 6  $\mu$ m. A amostra inicial foi diluída a 0,1% (w/w) e, após agitação magnética durante uma hora, foi efetuada a análise numa célula de vidro. Devido à tendência de agregação por parte da nanocelulose, apenas foi considerado o primeiro valor recolhido de cada análise e, dado que o tempo de equilíbrio do equipamento deve ser o mais reduzido possível, neste trabalho, foi definido como 0 segundos.



**Figura 11** - *Malvern Zetasizer Nano ZS* utilizado na determinação da distribuição de tamanhos das NFC's.

#### **II.4.5 – Área Superficial Específica**

Para aplicar a técnica de adsorção de gás é necessário secar previamente o material. A forma mais fácil para secar a amostra de NFC é deixar secar ao ar durante alguns dias porém, forma-se uma película e passamos a ter uma folha e não NFC na sua forma individual. Excluída esta

forma de secar a NFC, pode usar-se a liofilização para fazer a secagem do material evitando a formação de um filme e agregação das NFC's.

A técnica de BET começa com a desgaseificação prévia da amostra a vácuo e a alta temperatura (temperatura máxima suportada pela amostra) a fim de remover todas as impurezas (Lowell, Shields, 1991). Para isso, colocou-se pelo menos 0,5 mg de amostra bem compactada numa célula de vidro que depois foi inserida no equipamento. De seguida, para proceder à análise, foi utilizado azoto líquido para arrefecer e manter a temperatura da amostra e foi efetuada uma calibração do espaço vazio recorrendo-se a hélio para fazer o teste do branco. Por fim, foi injetado o azoto na amostra a diferentes pressões relativas, e o *software* fez a leitura e tratamento dos resultados.

Quanto ao tratamento matemático (Brunauer, Emmett, Telle, 1938), a equação de BET, equação 14, determina o gás adsorvido na superfície da amostra e, após rearranjo e simplificação, obtém-se a equação 15 que representa a equação de uma reta.

$$v = \frac{v_m c p}{(p-p_0)[1+(c-1)(p/p_0)]} \quad (14)$$

$$\frac{p}{v(p_0-p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c p_0} p \quad (15)$$

Onde:  $v$  é o volume total de gás adsorvido,  $v_m$  é o volume de gás adsorvido quando a amostra está coberta por uma única camada de gás,  $c$  é o valor da constante de BET,  $p$  é a pressão medida no estado de equilíbrio e  $p_0$  é a pressão inicial.

Selecionaram-se os resultados de adsorção cuja pressão relativa está compreendida entre 0,05 e 0,3 e com esses valores representou-se  $\frac{p}{v(p_0-p)}$  em função de  $\frac{p}{p_0}$  para obter  $c$ , e  $v_m$ . Com o valor de  $v_m$  foi possível encontrar, por fim, o valor da área superficial específica ( $A_{se}$ ) do material em análise através da equação 16 onde  $N_a$  é a constante de Avogadro,  $A_{ad}$  é a área de secção transversal de uma molécula de azoto e  $M_v$  é o volume ocupado por 1 mol da molécula de azoto.

$$A_{se} = \frac{v_m N_a A_{ad}}{M_v} \quad (16)$$

Para este trabalho, as NFC foram secas por liofilização. A análise por BET foi então realizada com este material e com NFC seca por liofilização e posteriormente moída e crivada para redução do tamanho num crivo de 1mm de diâmetro de poro.

## II.5 – Produção de folhas

A nível industrial, os principais constituintes da folha, em termos de percentagem total, são as fibras e o PCC. Igualmente importantes são os restantes aditivos, como os agentes de retenção e de colagem, corantes e agentes branqueadores<sup>2</sup>. Porém, a nível laboratorial, além das fibras e das cargas, apenas é importante considerar os agentes de colagem e de retenção. Assim, neste trabalho, foram utilizados pasta *kraft* de eucalipto, PCC, NFC, amido catiónico como agente de colagem, uma poliacrilamida catiónica (Percol<sup>®</sup>) como agente de retenção e ainda numa primeira fase do trabalho, como agente de colagem também, o ASA<sup>3</sup>. Deste modo, aquando da produção de folhas foi necessário preparar também todos estes constituintes conforme se descreve em detalhe no anexo 1K.

Na metodologia desenvolvida para produção de folhas constituídas por fibra e NFC, é feita também a adição de amido e sílica para reter as nanofibras na matriz (González *et. al.*, 2012). Desta forma, no trabalho desenvolvido, o amido e o Percol<sup>®</sup> foram adicionados com o objetivo de reter o PCC e também as NFC, onde o Percol<sup>®</sup> substitui a sílica. A formação das folhas a nível laboratorial cumpriu os requisitos da norma ISO 5269-2 e foi feita num equipamento para produção de folhas constituído por duas partes: a coluna formadora e o secador, representados na Figura 12.



**Figura 12** - Coluna de formação de folhas e secador.

<sup>2</sup>São também utilizados aditivos do processo como biocidas, anti-espumas e dispersantes que podem ser encontrados no papel em quantidades residuais.

<sup>3</sup>Como é discutido na secção III.3.1, o efeito do ASA na presença de NFC não foi visível e por isso optou-se por continuar o trabalho sem o utilizar.



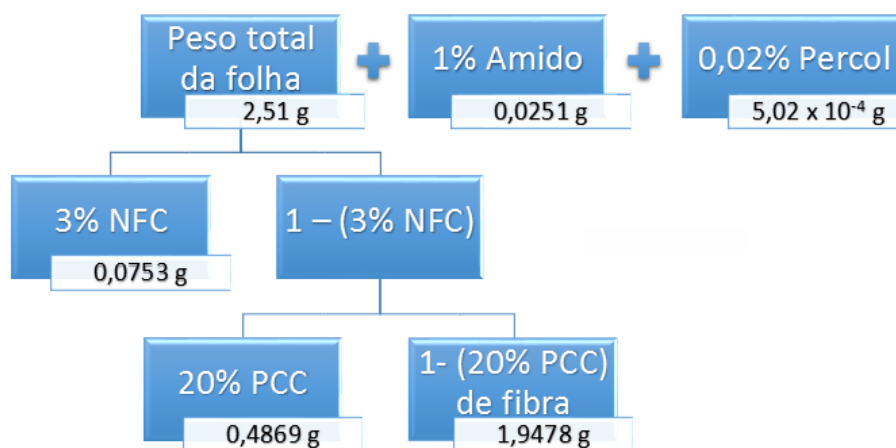
Como o objetivo foi o de produzir folhas com uma gramagem de  $80 \pm 2,0 \text{ g/m}^2$  e as folhas são circulares e de 20 cm de diâmetro, utilizaram-se as equações 17 a 19 para determinar o peso ideal das folhas, em base seca.

$$\text{Área da folha} = \pi \times r^2 = 0,0314 \text{ m}^2 \quad (17)$$

$$\text{Peso da folha} = \text{Área da folha} \times \text{Gramagem} \quad (18)$$

$$\text{Peso ideal da folha} = \text{Área da folha} \times 80 = 2,513 \text{ g} \quad (19)$$

O somatório dos pesos de cada constituinte da folha deve ser 2,51 gramas. Para conhecer a quantidade a ser adicionada de cada um deles, começou-se por fixar a percentagem de NFC que se pretendia adicionar (esta percentagem é relativa ao peso total da folha). Da restante quantidade, fixou-se a percentagem de PCC a adicionar e determinou-se a quantidade de fibra correspondente. A Figura 13 esquematiza esta metodologia para um caso particular: aquele em que se usam 3% de NFC e 20% (nominal) de cargas minerais. Desta forma, ao variar a quantidade de NFC, a proporção entre fibras e PCC mantém-se praticamente constante. Tanto o amido como o Percol<sup>®</sup> são adicionados em percentagem do peso total da folha, 1% e 0,02% respetivamente. Estes dois constituintes não foram contabilizados no peso total da folha dado que são aditivos adicionados em quantidades muito baixas.



**Figura 13** - Esquema ilustrativo da determinação das quantidades de cada constituinte para a formação da folha (3% de NFC e 20% (nominal) de cargas).

Na Tabela 5 apresentam-se os cálculos efetuados para a determinação das quantidades a adicionar também para o caso de uma folha com 3% de NFC e 20% de PCC. O procedimento utilizado para formar as folhas encontra-se descrito no Anexo 1L onde se indicam os momentos de adição de cada componente.

**Tabela 5** - Exemplo de cálculo das quantidades de cada constituinte para uma folha (3% de NFC e 20% de PCC).

Constituinte	Percentagem total	Quantidade (g)
NFC	3%	$2,51 \times 0,030 = 0,0753$
PCC	$(1 - 3\%) \times 20\% = 19,4\%$	$2,51 \times 0,194 = 0,4869$
Fibra	$(1 - 3\%) \times (1 - 20\%) = 77,6\%$	$2,51 \times 0,776 = 1,9478$
Amido	1%	$2,51 \times 0,01 = 0,0251$
Percol <sup>®</sup>	0,02%	$2,51 \times 0,0002 = 5,02 \times 10^{-4}$
Total	100%	2,51 g

A Tabela 6 mostra as séries de folhas produzidas e as especificidades de cada uma em termos de teor de cargas, teor de NFC e grau de refinação das fibras. De referir que para a produção de folhas usam-se NFC obtidas com 6 mmol de NaClO na oxidação TEMPO (conforme se discute na secção III.2.6). As séries estão agrupadas por forma a facilitar a análise da influência a quantidade de NFC e ainda da influência da quantidade de cargas e do grau de refinação, na presença de NFC.

**Tabela 6** - Resumo de séries de folhas produzidas para análise de desempenho.

Série de folhas	PCC (%)	NFC (%)	Revoluções (rpm)	Análise efetuada
1		0		
2	0	3	0	
3		0		
4	0	3	4000	Influência da quantidade de NFC
5		6		
6		0		
7	20	1,5	0	
8		3		
9	20			
10	25			Influência da quantidade de PCC
11	30	1,5	0	
12	35			
13			0	
14	20	3	2000	
15			3900	
16			0	
17	20	4,5	1500	Influência do grau refinação
18			2000	
19			0	
20	20	6	1000	
21			1500	

## **II.6 – Caracterização das folhas**

As folhas produzidas foram avaliadas quanto à drenabilidade da suspensão correspondente a uma folha, à retenção de cargas minerais e quanto à resistência à tração. Efetuou-se também a determinação da biometria (comprimento e diâmetro médio) das fibras.

### **II.6.1 – Biometria das fibras**

A caracterização morfológica da suspensão de fibras foi realizada através do equipamento MORFi® (Morphological Fibre) que se encontra ligado a um computador, como mostra a

Figura 14. O seu *software* permite obter o comprimento (ponderado em comprimento) e diâmetro médio das fibras e percentagem de finos presentes. Para testes com *softwood* a concentração de fibra deve ser de 40 mg/l e para *hardwood* a concentração de fibra deve ser 25 mg/l. Segundo este *software*, os finos são todas as partículas analisadas com comprimento inferior a 200µm. A determinação de tamanhos das fibras e quantidade de finos foi realizada conforme explicado no Anexo 1M.



**Figura 14** - Equipamento MORFI® para caracterização biométrica das fibras.

### II.6.2 – Drenabilidade

A drenabilidade é um fator muito importante na indústria do papel, uma vez que está fortemente relacionado com a velocidade de perda de água da folha em formação, especialmente nas fases de drenagem e prensagem. Tendo em conta que este é um passo limitante desta indústria, é importante estudar de que forma a drenabilidade é afetada pela adição das NFC.

Esta é uma propriedade que está relacionada com as características químicas e morfológicas das fibras e nanofibras, como o grau de refinação, concentração de grupos carboxílicos, quantidade de finos, cargas minerais e NFC. Pode ser determinado pelo método *Schopper-Riegler*, ou pelo método *Canadian Standard* segundo as normas ISO 5267/1 e ISO 5267/2, respetivamente. Neste trabalho usou-se o método *Schopper-Riegler*, o mais frequentemente usado na Europa, que consiste em drenar uma suspensão de 2g fibras a 20°C diluída a 1 litro através de uma malha. A água vai drenar para um funil que contém duas aberturas com

diâmetros diferentes e a alturas diferentes. Se a drenagem for muito rápida, a água acumula no cone e sai maioritariamente pela abertura superior e de maior diâmetro, caso contrário, a água escoo pela abertura inferior. A água que escoo pela abertura superior cai num copo graduado de 100 a 0, base para o topo, de tal forma que quanto maior o valor do °SR, menor a quantidade de água escoada (ou seja, maior é capacidade das fibras e nanofibras reterem água). Consequentemente a velocidade de secagem da folha em ambiente industrial será baixa.

De referir que o estudo da drenabilidade de suspensões compostas por fibras, PCC e outros aditivos é realizada normalmente num equipamento designado por DDA (*Dynamic Drainage Analyzer*). Porém, este equipamento não estava disponível e por isso esta análise foi realizada pelo método *Schopper-Riegler* no equipamento representado na Figura 15 (o qual, segundo a norma se deve usar para suspensões constituídas apenas por fibras). Ainda assim, foram realizados testes a suspensões de fibra com os aditivos utilizados na formação de folhas. Desta forma, obtiveram-se valores relativos a fim de comparar a influência de alguns aditivos nesta propriedade. As etapas para a realização do procedimento bem como as curvas de calibração para o grau *Schopper-Riegler* encontram-se descritas no Anexo 1N.



**Figura 15** - Aparelho de análise da drenabilidade pelo método *Schopper-Riegler*.

### II.6.3 – Retenção de cargas minerais

O PCC é utilizado como aditivo nas folhas de impressão e escrita e a sua incorporação, para além de diminuir os custos do papel, proporciona melhor drenabilidade durante a formação da folha, maior bulk (volume específico), maior brancura e melhor lisura. Porém, uma consequência é também a diminuição da resistência mecânica da folha, visto que o PCC não estabelece ligações com as fibras. Este constituinte é difícil de reter dada a sua reduzida dimensão e, por isso, é usual recorrer-se a agentes de retenção, como é o caso da adição de uma poliacrilamida catiónica.

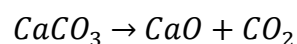
Como as cargas minerais não são retidas na sua totalidade na matriz da folha, tal facto leva a dois tipos de prejuízo. Primeiro, as perdas de material, na medida em que só uma percentagem do que se adiciona é retido e faz parte do produto final e, em segundo, os gastos económicos para limpar as águas que contêm o PCC não retido, uma vez que as águas são recicladas. Por isso, a retenção é um parâmetro que interessa ser o mais elevado possível. Para conhecer a retenção de cargas minerais, pode ser efetuada a calcinação da folha a 525°C ou a incineração total a 900°C segundo as normas TAPPI Test T211 e TAPPI Test T413, respetivamente. Estas técnicas vão decompor toda a matéria orgânica restando apenas a matéria inorgânica presente na amostra.

#### II.6.3.1 – Calcinação a 525°C

Na mufla, a folha é queimada a 525°C de forma a decompor apenas a matéria orgânica, sendo que o residual é apenas CaCO<sub>3</sub> (Lourenço *et al.*, 2013). O procedimento desta técnica encontra-se descrito no Anexo 10.

#### II.6.3.2 – Incineração a 925°C

Face ao teste realizado na mufla, a incineração é um teste mais rápido mas com maior grau de incerteza. Na incineradora, representada na Figura 16, a folha é sujeita à temperatura de 900°C levando à degradação do CaCO<sub>3</sub> em CaO, segundo a reação abaixo apresentada. A incineração das folhas foi realizada conforme explicado no anexo 1P.



Neste trabalho foi utilizada a técnica de incineração para determinar o teor de PCC nas folhas por se tratar de uma técnica mais rápida na obtenção de resultados. Para efeitos de validação

desta análise foram consideradas pelo menos duas réplicas para cada amostra com resultados semelhantes, com variação máxima de 3 unidades percentuais.

A massa das cinzas de CaO obtidas são convertidas a massa de cinzas de CaCO<sub>3</sub> através da equação 20 (segundo a estequiometria da reação), simplificado na equação 21:

$$\text{Massa CaCO}_3 = \text{Massa de cinzas} \times \frac{M(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaO})} \quad (20)$$

$$\text{Massa CaCO}_3 = \text{Massa de cinzas} \times \frac{100}{58} \quad (21)$$



**Figura 16** - Incineradora laboratorial para determinação do teor de PCC retido nas folhas.

#### II.6.4 – Resistência à tração

O teste de resistência à tração foi realizado num dinamómetro Hounsfield 42 com uma célula de carga de 2,5 kN representado na Figura 17, ligado a um computador com *software* adequado para tratamento dos resultados. Este teste segue as orientações da norma ISO 1924-1 e ISO 1924-2 e mede a força máxima a que o provete resiste em estiramento à velocidade de 10 mm/min com uma carga prévia de 2N. De cada folha foi cortado um provete com 15±1 mm de largura e 210 mm de altura para que se tivesse uma longitude de ensaio de 150 mm. O resultado final foi obtido pela média da tração de 5 provetes provenientes de folhas semelhantes. Os provetes devem estar condicionados segundo a norma ISO 187 à temperatura de 23±1°C e à humidade de 50±2%. Com o valor da força máxima suportada foi calculado o índice de tração (IT) e o comprimento de rutura (C<sup>R</sup>) através das equações 21 e 22 respetivamente. Nestas equações, F é a força máxima da tração em *Newtons* (N), A<sub>0</sub> é diâmetro do provete (A<sub>0</sub> = 15

mm) e  $G$  é a gramagem do provete ( $\text{g/m}^2$ ). A descrição do procedimento desta análise encontra-se no Anexo 1Q.

$$IT (N.m/g) = \frac{1000 \times \frac{F}{A_0}}{G} \quad (21)$$

$$C^R (m) = IT \times \frac{1000}{9,81} \quad (22)$$



**Figura 17** - Dinamómetro *Hounsfield* para determinar resistência à tração.

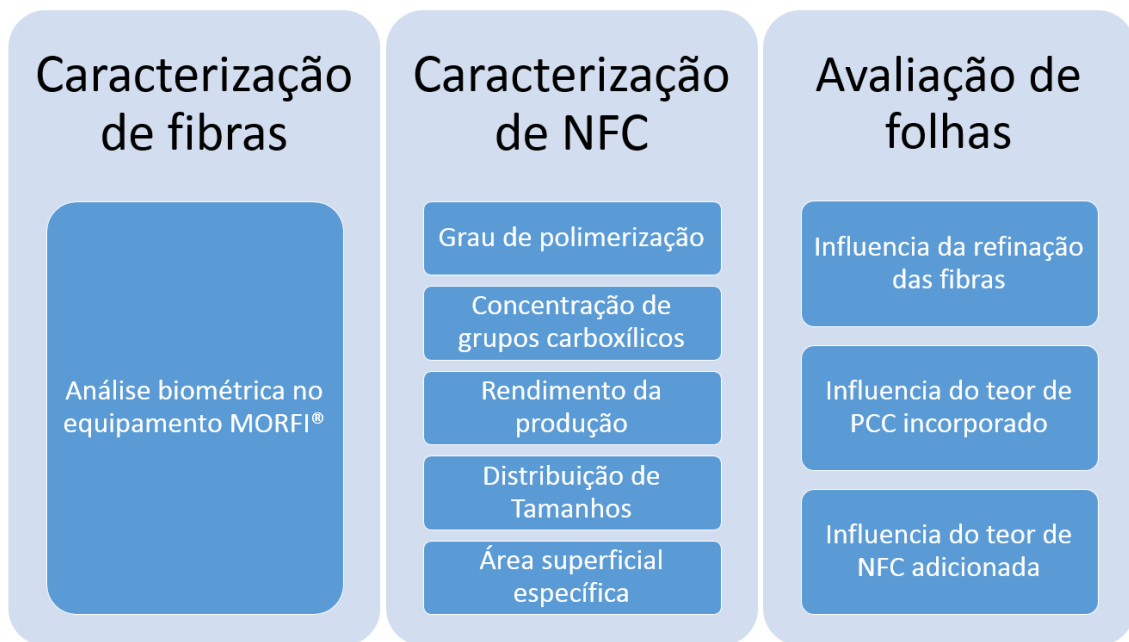


### III. Resultados e Discussão

Após a produção das diversas NFC's, estas foram caracterizadas quanto às suas propriedades químicas e morfológicas e foi selecionada aquela que apresentava melhores propriedades para a aplicação como material de reforço em folhas de papel laboratoriais.

Produzidas as folhas, foi avaliada a influência do grau de refinação e do teor de PCC incorporado (em folhas que incluem NFC) e ainda do teor de NFC das folhas, nas propriedades de drenabilidade (pelo método *Schopper-Riegler*), retenção de cargas minerais, índice de tração e comprimento de rutura.

A Figura 18 esquematiza a informação apresentada ao longo deste capítulo. A discussão dos resultados será feita à medida que estes forem apresentados.



**Figura 18** - Resumo do trabalho apresentado no capítulo 3.

#### III.1 – Caracterização da fibra

---

A morfologia das fibras influencia diretamente as propriedades dos papéis por elas formados. Por isso, fibras de origem diferente possuem comprimentos e diâmetros diferentes entre si, refletindo-se estas diferenças nas propriedades de resistência e nas propriedades que dependem do arranjo tridimensional da matriz. Neste trabalho, as fibras de eucalipto e de pinho utilizadas foram caracterizadas através do equipamento MORFI®, obtendo-se informação acerca do comprimento médio das fibras ponderado em comprimento ( $L_1$ ), do diâmetro das fibras e da percentagem de finos presente na suspensão da amostra. Na Tabela 7 encontram-se os

resultados da caracterização morfológica das fibras de pinho e na Tabela 8 encontra-se o mesmo estudo para as fibras de eucalipto.

**Tabela 7** - Caracterização morfológica de fibras de pinho refinadas a 4000 revoluções e não refinadas.

<b>Refinação (revoluções)</b>	<b>Comprimento, L<sub>1</sub> (mm)</b>	<b>Diâmetro (µm)</b>	<b>Finos (%)</b>
0	1,735	22,5	20,0
4000	1,540	22,9	25,1

**Tabela 8** - Caracterização morfológica de fibras de eucalipto refinadas a 4000 revoluções e não refinadas.

<b>Refinação (revoluções)</b>	<b>Comprimento, L<sub>1</sub> (mm)</b>	<b>Diâmetro (µm)</b>	<b>Finos (%)</b>
0	0,805	15,8	16,0
4000	0,784	15,9	16,5

Como era expectável, observa-se que as fibras de pinho possuem dimensões muito superiores às fibras de eucalipto, tanto no comprimento como no diâmetro. Na produção papeleira, fibras com comprimento maior conferem melhores propriedades de resistência mecânica, nomeadamente resistência ao rasgamento, mas propriedades como a densidade, opacidade e lisura da folha são prejudicadas na medida em que apresentam menor grau de conformabilidade. Quanto ao diâmetro, quanto maior este valor, menor será a flexibilidade e colapsabilidade das fibras, o que confere maior resistência a húmido ainda que a formação de folha seja prejudicada. Numa suspensão de fibras, a presença de finos faz diminuir a drenabilidade desta suspensão, uma vez que estes bloqueiam os interstícios da rede fibrosa.

Foi também avaliado o efeito da refinação das fibras na sua morfologia. Como é possível verificar nas Tabelas 7 e 8, e como seria de esperar, o processo de refinação mecânica faz diminuir o comprimento das fibras e aumentar a quantidade de finos presentes. Quanto ao diâmetro das fibras, este parâmetro não foi tão afetado com a refinação, registando-se valores praticamente semelhantes aos da fibra não refinada.

## III.2 – Caracterização das NFC

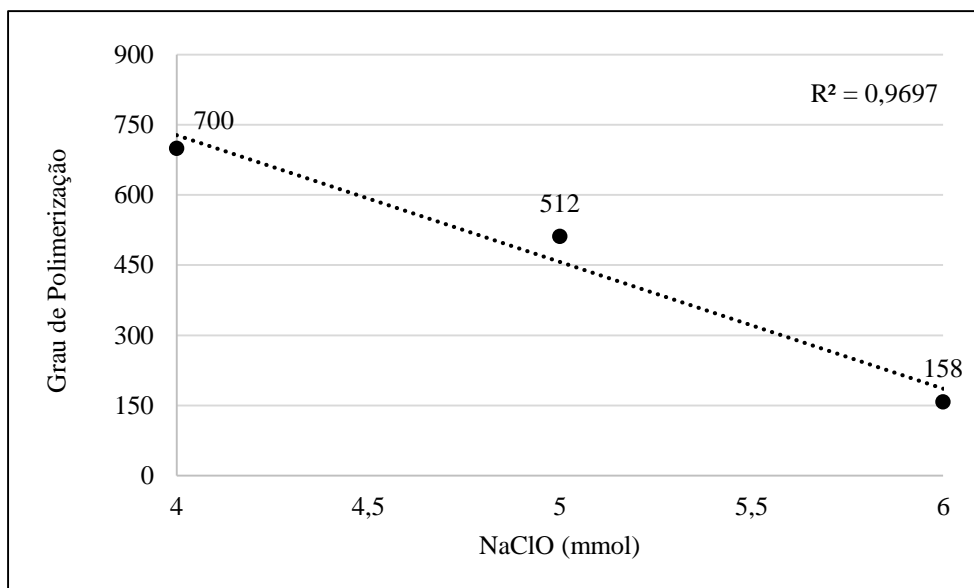
---

A caracterização das NFC é uma tarefa essencial pois dá informação sobre a eficiência dos processos de produção e sobre propriedades das NFC quando aplicadas como material de reforço. Após a oxidação mediada por TEMPO foram determinados o grau de polimerização e a concentração de grupos carboxílicos. Depois da homogeneização mecânica a alta pressão determinou-se o rendimento do processo (relação entre material nanofibrilado e não-nanofibrilado) e caracterizou-se as NFC produzidas quanto à distribuição de tamanhos (por PCS) e quanto à área específica por adsorção de azoto – BET.

### III.2.1 – Grau de polimerização

O grau de polimerização inicial das fibras de celulose utilizadas não foi determinado. Porém, sabe-se que para as pastas químicas este valor, em média, é de cerca de 1000 unidades (Carvalho, 1999). O grau de polimerização é um valor variável quer com a espécie de eucalipto, quer com os tratamentos prévios da fibra, por exemplo o cozimento. O processo de oxidação das fibras leva também à despolimerização das cadeias de celulose nas zonas amorfas destas, acelerado pela presença dos grupos ácidos carboxílicos e aldeídos (Rodinova *et al.*, 2013). A Figura 19 mostra a evolução do grau de polimerização (determinado por viscosimetria) das fibras de eucalipto com a quantidade de NaClO utilizada, obtidos neste trabalho.

Durante o processo de oxidação das fibras, iniciado e controlado pela adição de NaClO, o grau de polimerização das cadeias de celulose é altamente afetado. Como se pode observar na figura abaixo, quanto maior for a quantidade de NaClO adicionada ao sistema fibra/TEMPO/NaBr/NaClO, maior será a quebra das cadeias, o que resulta em menor grau de polimerização. Este fenómeno deve-se à eliminação das ligações  $\beta$  da glicose devido à presença dos grupos carboxílicos e aldeído introduzidos durante a oxidação. Os grupos carboxílicos e aldeídos atuam sobre as zonas amorfas da celulose e, por isso, o produto final possui maior cristalinidade que o inicial.

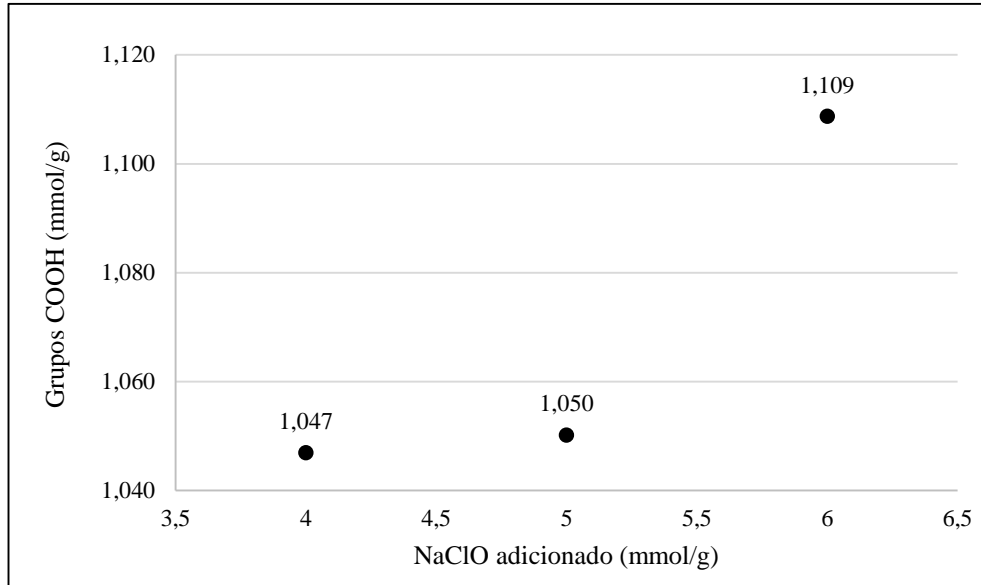


**Figura 19** - Efeito da oxidação das fibras de eucalipto no grau de polimerização das cadeias de celulose.

### III.2.2 – Concentração de grupos carboxílicos

Como referido, durante a oxidação das fibras, iniciada pela adição de NaClO, os grupos hidroxilos são convertidos em grupos aldeídos e carboxílicos, os quais depois são neutralizados pela adição de NaOH. O produto formado possui três formas de oxidação distintas, correspondendo às fases solúvel e insolúvel em água e à fração já gelificada. A fase solúvel é completamente oxidada em grupos carboxílicos, enquanto as outras duas podem conter ainda grupos aldeídos e material não oxidado (Perez, Montanari, Vignon, 2003). A deteção da concentração dos grupos carboxílicos foi realizada, como já referido, pelo método de absorção de azul-de-metileno, e os resultados encontram-se representados na Figura 20.

Segundo os resultados obtidos, quando se procedeu ao aumento de 4 mmol para 5 mmol de NaClO, o incremento na concentração destes grupos não foi visível, contrariamente ao esperado e ao ocorrido quando se utilizou 6 mmol de NaClO. Comparando com os resultados obtidos por Rodinova *et al.* (2013) através de titulação condutimétrica (Tabela 9) os resultados obtidos no presente trabalho são ligeiramente inferiores, com um desvio maior para as maiores concentrações de NaClO.



**Figura 20** - Concentração de grupos carboxílicos e aldeídos obtidos para cada grau de oxidação estudado.

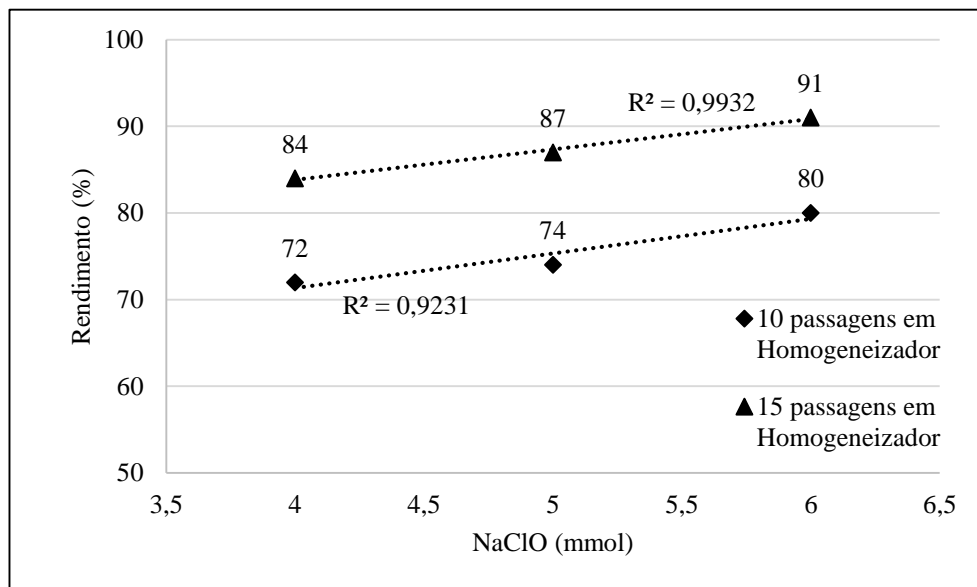
Segundo Perez, Montanari e Vignon (2003), os resultados obtidos por adsorção de azul-de-metileno são inferiores aos obtidos por outras técnicas como FTIR ou NMR de carbono, principalmente para graus de polimerização mais baixos. Tendo este facto em consideração, pode-se considerar que os desvios obtidos são aceitáveis.

**Tabela 9** - Comparação da concentração de grupos oxidados da celulose obtidos com a literatura.

NaClO adicionado (mmol/g)	Concentração de grupos carboxílicos e aldeídos		
	Presente trabalho (mmol/g)	(Rodinova <i>et al.</i> , 2013) (mmol/g)	Desvio (%)
4	1,047	1,100	4,82
5	1,050	1,280	17,97
6	1,109	1,340	17,24

### III.2.3 – Rendimento do processo de produção de NFC

Após a oxidação mediada por TEMPO, as fibras são lavadas para remover os reagentes e são passadas no homogeneizador para reduzir ainda mais o seu tamanho e para que se consiga obter um gel de nanofibras. O rendimento da nanofibrilação depende muito do número de passagens da celulose oxidada e da pressão utilizada, como se pode verificar na Figura 21.



**Figura 21** - Rendimento da celulose nanofibrilada após 10 e 15 passagens no homogeneizador.

Na figura pode observar-se que para 15 passagens (5 a 300 bar e 10 a 600 bar) se obtém melhor rendimento de nanofibras que para 10 passagens (5 a 300 bar e 5 a 600 bar) para todos os graus de oxidação estudados. Em média, para os diferentes graus de oxidação, fazer passar a celulose mais 5 vezes pelo homogeneizador a 600 bar traz uma melhoria neste parâmetro em 12 unidades percentuais, o que representa uma diferença ainda considerável. Tanto para 10 passagens como para 15 passagens, é perfeitamente visível que existe uma evolução ascendente no rendimento de produção de nanofibras à medida que se aumenta a quantidade de NaClO adicionada. Como foi analisado anteriormente, à medida que se aumenta o grau de oxidação das fibras, estas diminuem o seu grau de polimerização, ou seja, reduzem o seu tamanho. Desta forma, os resultados de rendimento vão ao encontro do esperado, uma vez que se verifica o aumento da quantidade de material nanofibrilado com a diminuição do grau de polimerização.

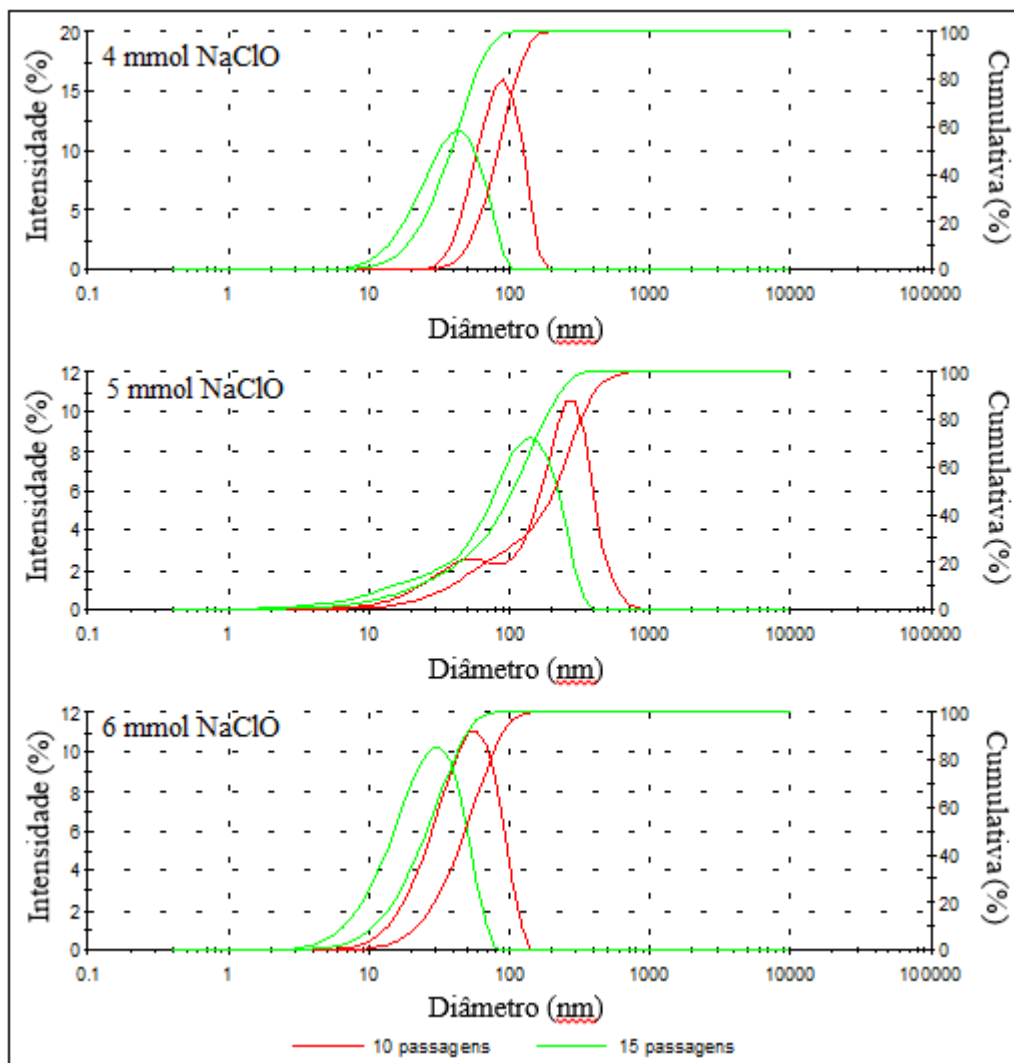
É importante referir que a homogeneização mecânica é um processo com um consumo energético muito elevado e quanto maior for a pressão utilizada, maior será o seu consumo. Desta forma, produzir NFC com 15 passagens necessita de muito maior consumo de energia que produzir NFC com 10 passagens. No entanto, o consumo energético não foi avaliado neste trabalho.

### III.2.4 – Tamanho das NFC medido por PCS

Apesar das nanofibras de celulose terem uma relação comprimento / diâmetro muito elevada (*aspect ratio* > 20), foi avaliado o seu tamanho através de uma técnica de dispersão de luz, a técnica de PCS para ter uma ideia aproximada das dimensões relativas das NFC obtidas em diferentes condições (de oxidação e homogeneização). Nesta técnica as nanofibras são consideradas como esferas para efeito de determinação da distribuição de tamanhos e as dimensões médias. As distribuições cumulativas e de frequência, em intensidade, são apresentadas nas Figuras 22 e 23, indicando-se na Tabela 10 os valores do pico (moda) das distribuições. Na Figura 22 compara-se a influência do número de passagens no homogeneizador e na Figura 23 compara-se os diferentes graus de oxidação.

**Tabela 10** - Picos das distribuições de tamanhos das NFC 2 a 7.

<b>Identificação das NFC (Tabela 3)</b>	<b>NaClO adicionado (mmol/g)</b>	<b>Número de Passagens no Homogeneizador</b>	<b>1º Pico (nm)</b>	<b>2º Pico (nm)</b>
NFC 2	4	10	86,18	-
NFC 3		15	40,54	-
NFC 4	5	10	262,6	47,82
NFC 5		15	114,5	-
NFC 6	6	10	51,77	-
NFC 7		15	27,74	-



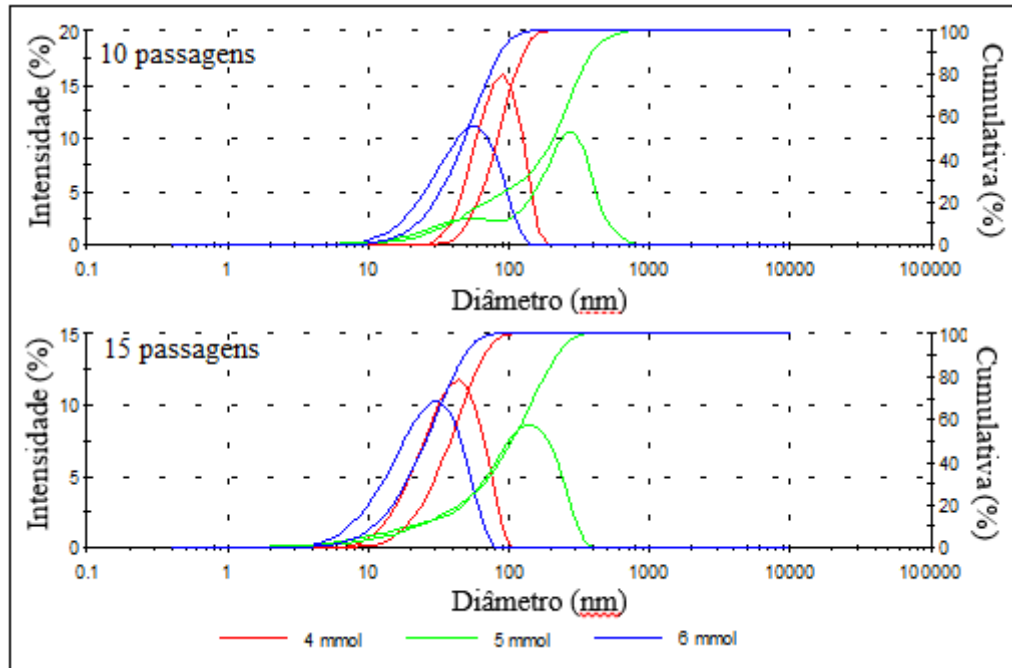
**Figura 22** - Influência do número de passagens das nanofibras no homogeneizador quanto ao seu tamanho, medido em número.

Para todos os níveis de oxidação verifica-se a mesma influência do número de passagens das nanofibras no homogeneizador. Quando se utiliza 15 passagens, a moda da distribuição de tamanhos das NFC fica reduzida para cerca de metade de quando se faz passar as nanofibras 10 vezes neste equipamento. Este efeito é o esperado pois, quanto maior a intensidade do tratamento de homogeneização, menores são as partículas produzidas como também comprovou a análise do rendimento de produção das mesmas NFC.

Quanto à evolução do tamanho com o grau de oxidação, verifica-se que as NFC oxidadas com 5 mmol de NaClO (NFC 4 e NFC 5) fogem à tendência de distribuição de tamanhos e apresentam uma moda de tamanho de partículas superior às NFC oxidadas com 4 mmol (e superior a 100 nanómetros). Quer a análise de distribuição de tamanhos quer a de concentração dos grupos carboxílicos levam à conclusão que houve problemas na produção destas NFC. Além disso, a curva cumulativa das NFC 4 e 5 mostra claramente que as respetivas nanofibras



possuem uma gama de tamanhos alargada, o que dá a entender que a oxidação mediada por TEMPO não foi completa. Deste modo, os resultados de PCS referentes às NFC com 5 mmol de NaClO não são comparáveis com os demais.



**Figura 23** - Influência do grau de oxidação das nanofibras quanto ao seu tamanho, medido em número.

Analisando a influência do grau de oxidação (Figura 23) confirma-se, comparando as NFC 2 e NFC 3 (4 mmol de NaClO) com as NFC 6 e NFC 7 (6 mmol de NaClO) que, à medida que o grau de oxidação aumenta, o número de partículas de tamanho inferior aumenta, como seria de esperar.

### III.2.5 – Área superficial específica por BET

A área superficial específica das fibras de eucalipto não refinadas é, aproximadamente, de 1 m<sup>2</sup>/g de celulose e após refinação as fibras apresentam uma área superficial específica de 30 m<sup>2</sup>/g de celulose (Spence et al., 2011). Devido às dimensões muito pequenas das nanofibras, é esperado que este valor seja maior que para as fibras refinadas.

A Tabela 11 mostra os resultados obtidos para a área superficial específica, bem como os coeficientes de correlação para cada teste, para as amostras liofilizadas, antes e após moagem e crivagem. Como foi dito anteriormente, os resultados relativos à película de NFC obtida por secagem livre não foram considerados.

**Tabela 11** - Área superficial específica de NFC.

NFC 3	Área superficial Específica (m <sup>2</sup> /g)	Coefficiente de correlação
Liofilizado	10,63 ± 0,23	0,99
Liofilizado, moído e crivado	5,57 ± 0,08	0,99

Como se pode constatar na tabela, os resultados são muito diferentes entre si, apesar de a NFC utilizada ser a mesma. Percebe-se que a forma como se prepara a amostra tem muita influência no resultado. De facto, estes valores não fazem muito sentido no que à sua comparação diz respeito porque as partículas obtidas no material liofilizado e posteriormente moído e crivado seguramente são menores que as do material apenas liofilizado. Desta forma, seria de esperar que se obtivesse maior área superficial específica para as partículas mais pequenas, o que na verdade não se verifica. Outra observação é de estes mesmos valores serem mais baixos que o valor de área superficial específica da celulose refinada, contrariamente ao que seria esperado. Supõe-se que tal resultado advenha do facto de as NFC se encontrarem fortemente ligadas entre si ao longo do seu comprimento em tanto maior grau quanto menor o seu tamanho, o que faz diminuir a área superficial específica medida dos agregados.

Perante estes resultados, pensa-se que o material que está a ser analisado não corresponde a nanofibras, mas sim a agregados de NFC. Desta forma, a área de superfície por grama de partículas analisadas é muito menor. Conclui-se então que a técnica de BET para medição da área superficial específica não é adequada para fazer esta caracterização.

### III.2.6 – Seleção da NFC

Após a caracterização das NFC produzidas, foi selecionada aquela que seria aplicada na produção de folhas. Tendo em conta os resultados acima apresentados, foi selecionada a NFC 6, que corresponde à fibra de eucalipto oxidada com 6 mmol de NaClO e homogeneizada com 5 passagens a 300 bar seguidas de mais 5 passagens a 600 bar. Esta seleção deve-se ao facto de estas nanofibras apresentarem menor grau de polimerização, que se traduz em cadeias de celulose mais pequenas, e com maior concentração de grupos carboxílicos. Para além disto, a NFC oxidada com 6 mmol de NaClO leva a maiores rendimentos de produção, face às nanofibras oxidadas com 4 e 5 mmol de NaClO. Apesar de a NFC produzida com 15 passagens (5 a 300 bar e 10 a 600 bar) apresentar maior rendimento de produção (uma diferença média de 11 unidades percentuais) optou-se por utilizar a NFC produzida com 10 passagens (5 a 300 bar

e 5 a 600 bar) uma vez que as de 15 passagens são mais difíceis de produzir em maior quantidade devido a problemas relacionados com o equipamento, relatados no subcapítulo II.3.2. Posto isto, considerou-se que NFC com 80% de rendimento de produção é satisfatório para esta aplicação.

### **III.3 – Produção de folhas**

Pretende-se neste subcapítulo avaliar o desempenho de papéis papeleros reforçados com NFC, incorporada na sua matriz. Para o efeito, foram estudadas a drenabilidade da suspensão de fibras, PCC, amido e Percol<sup>®</sup>, a retenção de PCC na matriz da folha, bem como a resistência à tração e comprimento de rutura das folhas tendo em conta a influência do grau de refinação da fibra, a influência da quantidade de NFC e a influência do teor de PCC.

#### **III.3.1 – Ensaio preliminares**

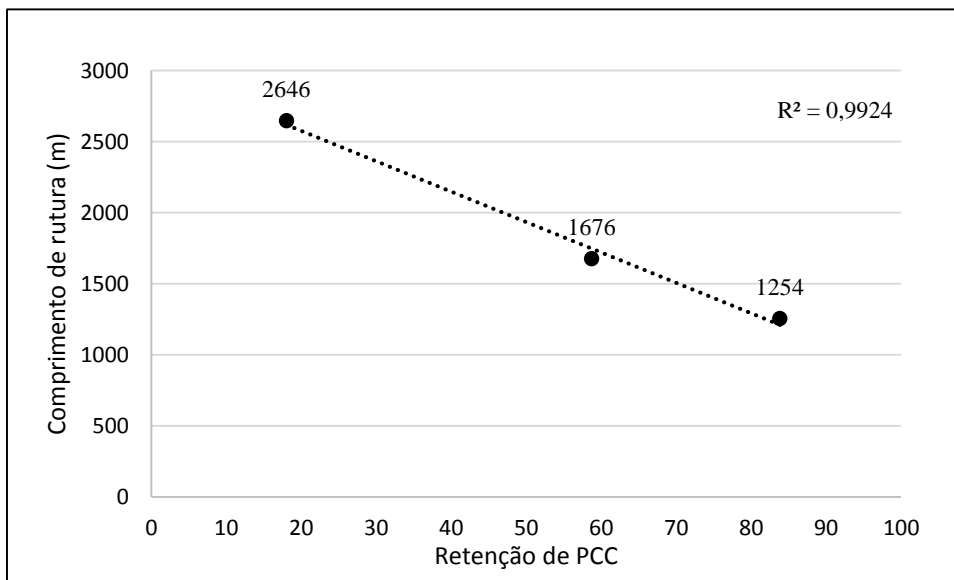
No início, foram realizados diversos ensaios a fim de encontrar a melhor metodologia para a formação de folhas. Neste sentido, fez-se variar os tempos de contacto entre os constituintes, diferentes formas de introdução das NFC neste sistema e as quantidades dos agentes de retenção e de colagem. Nos diferentes ensaios realizados avaliou-se primeiro a gramagem das folhas obtidas e a formação das mesmas. O nível de retenção de PCC tem efeito imediato na gramagem, e a boa ou má formação da folha permite perceber o estado das interações entre as fibras. Durante estes ensaios, não se registou diferença aparente quanto à adição do ASA, que deveria afetar a folha quanto à sua formação, contrariamente ao caso em que não se usa NFC na produção de folhas, o que faz antever que a utilização destas tem, de alguma forma, um efeito na colagem da matriz fibrosa semelhante ao do ASA. Por este motivo, este constituinte não foi usado na formação das folhas em estudo. Quanto ao amido, as folhas apresentaram diferenças significativas sem e com a sua adição, como era expectado. Este efeito pode ser analisada na Tabela 12, onde é apresentada a resistência à tração de folhas de fibra não refinada com e sem amido, na ausência de PCC e de NFC.

**Tabela 12** - Influência do amido nas propriedades de resistência à tração das folhas laboratoriais.

<b>Amido</b> (%)	<b>Índice de tração</b> (N.m/g)	<b>Comprimento de rutura</b> (m)
0	20,33	2052
1	26,62	2713

A adição de uma unidade percentual de amido, relacionado ao peso total da folha, leva a um aumento da resistência à tração em cerca de 30%. Isto deve-se às ligações que a celulose e o amido estabelecem entre si, pois ambos possuem muitos grupos hidroxilos. Daí ser conhecido como agente de resistência, para além de agente de retenção e de colagem (Grupo Royal Ingredients, 2014).

Durante os ensaios preliminares de produção de folhas, foram produzidas diferentes folhas com retenções de PCC diferentes entre si. Aproveitando este facto, verificou-se qual a influência da retenção das cargas minerais na resistência à tração, representado na Figura 24. Estes ensaios foram realizados com fibra não refinada, 20% de PCC e 0% de NFC, para além dos demais aditivos de reduzida quantidade.



**Figura 24** - Evolução do comprimento de rutura em folhas com diferentes percentagens de retenção de PCC. Folhas produzidas com 20% de PCC (incorporado).

Verifica-se nesta figura que quanto maior for a quantidade de carbonatos na folha, menor será a sua resistência às forças de tração. As partículas de PCC não possuem na sua estrutura grupos funcionais capazes de estabelecer ligações com as fibras e, por isso, estas são difíceis de reter na sua matriz, recorrendo-se a agentes de retenção para fixar os carbonatos. Através de agentes de retenção como o Percol<sup>®</sup> e o amido, é possível obter retenções de PCC na ordem dos 80%. Porém, como o PCC retido não estabelece ligações, a folha formada possui menor resistência, o que se reflete no comprimento de rutura. Se por um lado se pretende obter retenções de PCC elevadas para reduzir custos de produção e para obter melhores propriedades finais do papel, nomeadamente brancura, opacidade, lisura da superfície da folha e índice de mão, por outro pretende-se que a resistência mecânica seja a maior quanto possível para que a

folha resista às enormes tensões durante a sua transformação e utilização. Este é um equilíbrio difícil de obter.

### III.3.2 – Influência do grau de refinação da fibra e do teor de NFC

Foi avaliado o efeito da refinação das fibras na resistência à tração das folhas para folhas produzidas com quantidades constantes de PCC e NFC. Nas Tabelas 13 a 15 encontram-se os resultados desta análise para folhas com 3% de NFC, 4,5% de NFC e 6% de NFC, respetivamente. Para as folhas das três tabelas o teor de PCC incorporado é de 20%.

**Tabela 13** - Influência do grau de refinação das fibras nas propriedades das folhas de papel laboratoriais com 3% de NFC e 20% de PCC (incorporado).

Refinação (revoluções)	Drenabilidade (°SR)	Índice de tração (N.m/g)	Comprimento de rutura (m)	Retenção de cargas (%)
0	25	18,12	1847	91,2
2000	34	32,37	3299	97,7
3900	46	40,26	4104	82,6

**Tabela 14** - Influência do grau de refinação das fibras nas propriedades das folhas de papel laboratoriais com 4,5% de NFC e 20% de PCC (incorporado).

Refinação (revoluções)	Drenabilidade (°SR)	Índice de tração (N.m/g)	Comprimento de rutura (m)	Retenção de cargas (%)
0	29	16,54	1686	82,5
1500	31	25,85	2635	99,3
2000	47	33,73	3438	92,7

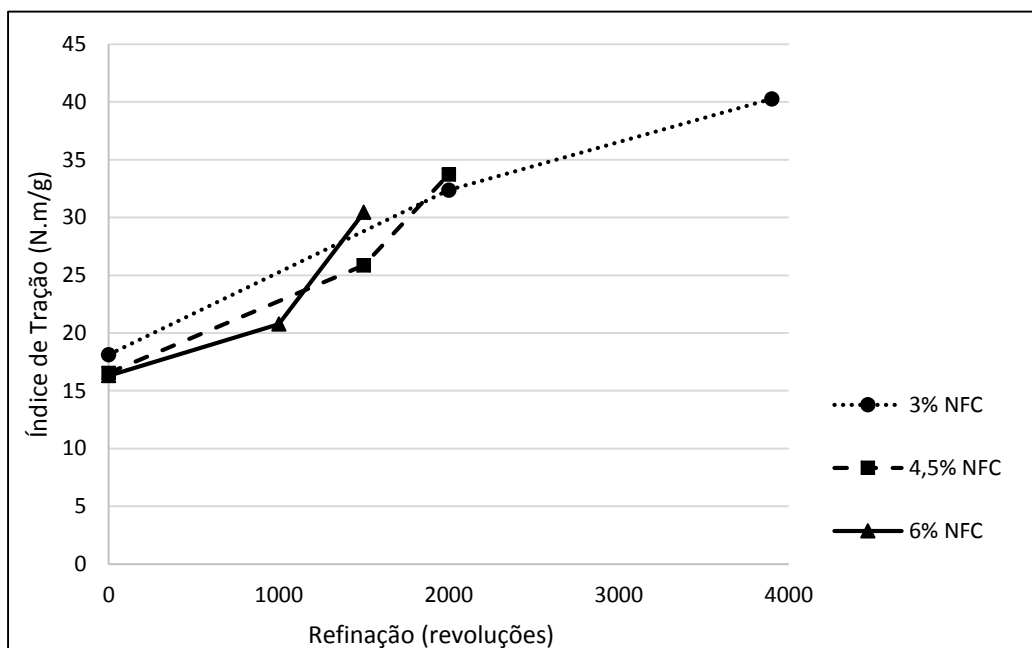
**Tabela 15** - Influência do grau de refinação das fibras nas propriedades das folhas de papel laboratoriais com 6% de NFC e 20% de PCC (incorporado).

Refinação (revoluções)	Drenabilidade (°SR)	Índice de tração (N.m/g)	Comprimento de rutura (m)	Retenção de cargas (%)
0	30	16,30	1662	84,0
1000	31	20,77	2117	- <sup>4</sup>
1500	39	30,44	3103	98,8

<sup>4</sup> Por erro experimental e/ou de medição, o valor obtido deu superior a 100% pelo que não é representado.

Em primeira análise observa-se que os níveis de refinação não são semelhantes para as 3 tabelas apresentadas. Tanto o aumento da quantidade de NFC como o aumento do grau de refinação diminuem a drenabilidade. Isto porque ambos os fatores levam à existência de mais fibrilas, ou seja, tornam-se disponíveis muitos grupos hidroxilo e carboxílicos (para o caso das NFC) e as suspensões tornam-se capazes de reter maior quantidade de água. Por este motivo, no planeamento dos ensaios, ao aumentar a percentagem de NFC diminuiu-se o grau de refinação para que a drenabilidade não tomasse valores muito baixos. A nível industrial, o valor de referência para a drenabilidade é cerca de 31 °SR e, por isso, este é também o valor de referência para as folhas produzidas em laboratório.

Da análise das tabelas verifica-se que, independentemente da quantidade de NFC adicionada, o índice de tração e comprimento de rutura assumem uma tendência ascendente com o aumento do grau de refinação, como seria de esperar. Isto deve-se ao efeito que a refinação tem sobre as fibras, de fibrilação externa e interna. A produção destas fibrilas tornam a área superficial das fibras muito maior e a presença dos grupos hidroxilo fazem aumentar o potencial de ligação das fibras. Desta forma, ao formar folhas com fibras refinadas, a área de contacto e o número de ligações entre estas aumenta levando a que a resistência do papel formado aumente. A Figura 25 representa a evolução do índice de tração para as 3 situações apresentadas. É visível que para o mesmo grau de refinação o índice de tração é maior para percentagens de NFC mais elevadas e que o aumento do índice de tração com o grau de refinação é mais acentuado para percentagens de NFC maiores.



**Figura 25** - Evolução do índice de tração com o grau de refinação das fibras para folhas com 20% de PCC (incorporado) e 3%, 4,5% e 6% de NFC adicionado na sua matriz.

O maior valor de índice de tração que se obteve neste estudo foi de 40,26 N.m/g para as folhas com 3% de NFC e fibras refinadas a 3900 revoluções. Porém, a drenabilidade desta suspensão é mais baixa que o pretendido, visto que possui 46°SR. Considerando a drenabilidade ótima com um desvio de três unidades, 31°SR $\pm$  3°SR, nas Tabelas 13 a 15 encontram-se diferentes gamas de folhas produzidas cuja drenabilidade vai ao encontro dos objetivos. Neste conjunto de folhas, a gama que possui maior índice de tração são as folhas com 3% de NFC e fibras refinadas a 2000 revoluções, com 32,37 N.m/g (Tabela 13). Esta gama de folhas apresentou uma drenabilidade de 34°SR, ligeiramente acima do ótimo. Foram também produzidas duas gamas de folhas cujas suspensões possuem o valor ótimo de drenabilidade. Destas duas, aquela que apresenta melhor índice de resistência à tração são as folhas com 4,5% de NFC e fibras refinadas a 1500 revoluções, com 25,85 N.m/g (Tabela 14).

Dos resultados das tabelas anteriores também se pode analisar o efeito do aumento do teor de NFC na drenabilidade, na resistência à tração, no comprimento de rutura e na retenção de cargas. Para simplificação da análise, os valores das tabelas anteriores são novamente apresentados na Tabela 16.

**Tabela 16** - Influência do teor de NFC nas propriedades da folha de papel com 20 % de PCC (incorporado).

Teor de NFC (%)	Refinação (revoluções)	Drenabilidade de (°SR)	Índice de tração (N.m/g)	Comprimento de rutura (m)	Retenção de cargas (%)
3	3900	46	40,26	4104	82,6
4,5	2000	47	33,73	3438	92,7
4,5	1500	31	25,85	2635	99,3
6	1000	31	20,77	2117	-

Comparando 3% com 4,5% de NFC verifica-se que no segundo caso se atinge um °SR de 47 com 2000 revoluções, enquanto no primeiro caso é necessário quase o dobro da refinação. A um aumento de 50% do teor de NFC (de 3% para 4,5%) corresponde uma diminuição de cerca de 50% de necessidade de energia de refinação. Do mesmo modo, comparando 4,5% com 6% de NFC, constata-se que se atinge o mesmo valor de 31°SR sendo necessário 1500 revoluções no primeiro caso e apenas 1000 no 2º caso, isto é, um aumento de cerca de 33% no teor de NFC conduz a uma redução de cerca de 33% na energia de refinação necessária.

Na Tabela 16 varia não só o teor de NFC como também o grau de refinação. Todavia, foram efetuados ensaios que permitiram também avaliar o efeito do teor de NFC para o grau de refinação constante (no caso 0 revoluções, isto é, pastas não refinadas). Esses resultados estão sumariados na Tabela 17. Nessa tabela não estão incluídos os valores das pastas não refinadas com 20% de PCC das Tabelas 13 a 15 pois correspondem a folhas feitas com um outro lote de NFC (no entanto produzidas também com 6 mmol de NaClO).

**Tabela 17** - Influência da quantidade de NFC 6 nas propriedades de resistência à tração das folhas de papel laboratoriais, compostas por fibra de eucalipto não refinada e com 20% de PCC (incorporado).

Teor de NFC (%)	Refinação (revoluções)	Drenabilidade (°SR)	Índice de tração (N.m/g)	Comprimento de rutura (m)	Retenção de cargas (%)
0,0		15,5	16,44	1676	58,7
1,5	0	21	18,10	1845	94,8
3,0		25	18,12	1847	91,2

Da análise da tabela verifica-se que a drenabilidade diminui (°SR aumenta) com o aumento de NFC, como seria de esperar. Quanto ao índice de tração e comprimento de rutura aumentam mas moderadamente por um lado devido ao facto de as pastas não estarem refinadas e, por outro, devido essencialmente ao facto da retenção de PCC aumentar muito de 0% para 1,5% de NFC, o que prejudica o aumento do índice de tração. As NFC funcionam como enchimento da matriz da folha e ajudam a reter as cargas. Para eliminar a influência das cargas e melhor poder estudar apenas a influência das NFC, efetuaram-se estudos com pastas sem PCC, cujos resultados são apresentados na tabela 18.

**Tabela 18** - Influência da quantidade de NFC 1 nas propriedades de resistência à tração das folhas de papel laboratoriais, compostas por fibra de eucalipto não refinada e refinada a 4000 revoluções, ambas sem PCC adicionado.

Teor de NFC (%)	Refinação (revoluções)	Drenabilidade (°SR)	Índice de tração (N.m/g)	Comprimento de rutura (m)
0,0	0	17	15,89	1590
3,0		32	27,27	2780
0,0		31	55,51	5659
3,0	4000	65	65,66	6693
6,0		75	67,59	6890



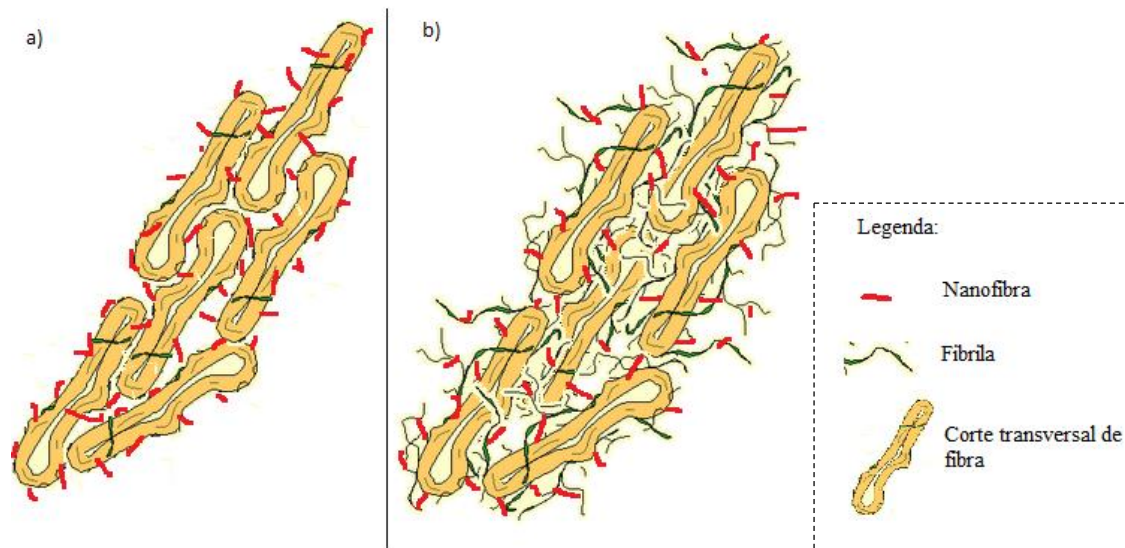
Confirma-se que, para o mesmo grau de refinação (0 ou 4000 revoluções), o °SR aumenta com o incremento do teor de NFC, bem como o índice de tração e comprimento de rutura. Este aumento é maior do que quando há cargas presentes (Tabela 17).

Comparando nesta tabela as pastas com 0% de NFC (ou as pastas com 3% de NFC), confirma-se o efeito do aumento do grau de refinação na drenabilidade, no índice de tração e no comprimento de rutura, já atrás referido ao analisar as Tabelas 13 a 15. Do mesmo modo, comparando a pasta não refinada com 3% de NFC e a pasta refinada a 4000 revoluções mas sem NFC, verifica-se que ambas têm um valor aproximado do grau de drenabilidade, o que confirma que a adição de NFC compensa a ausência de refinação no efeito de enchimento, como já visto na Tabela 16. Porém, contrariamente ao caso em que se usam cargas (Tabela 16), os valores de índice de tração e de comprimento de rutura têm agora um aumento muito significativo como resultado da refinação, o que prova que esta operação não pode ser totalmente eliminada e também que as cargas, quando presentes, têm de facto um efeito prejudicial para as resistências mecânicas. O aumento de resistência da folha na presença de NFC deve-se ao seu efeito de reforço da matriz fibrosa. Como referido no Capítulo 1, as nanofibras possuem elevada cristalinidade e elevada área específica (devido à sua dimensão muito reduzida) possibilitando maior números de ligações e com maior resistência. Quando se insere PCC na matriz da folha, o PCC tem efeito oposto ao das NFC em termos de resistência e, por isso, o aumento na resistência à tração não é tão expressivo. Ainda assim, mesmo com adição de cargas minerais, é visível que a NFC tem efeito positivo no aumento da resistência à tração das folhas (Tabela 17).

Na Tabela 18, para a fibra não refinada, o aumento da resistência à tração é aproximadamente 72% quando se coloca 3% de NFC e, para fibra refinada a 4000 revoluções, a mesma adição de 3% de NFC leva a um aumento de índice de tração na ordem dos 18%. Desta forma, percebe-se que, quanto menor o grau de refinação das fibras, maior é a influência das NFC nas propriedades de resistência mecânica. Como já visto na Figura 25, este resultado pode ser entendido pelo facto de, quanto maior é o grau de refinação das fibras, mais fibrilas estão disponíveis para estabelecer ligações atenuando o efeito das NFC. Para fibras menos refinadas, o potencial de ligação não é tão elevado e a adição da mesma quantidade de NFC que na situação anterior ganha maior expressão. Esta hipótese é ilustrada na Figura 26, onde se verifica que a matriz das fibras refinadas já se encontra muito interligada por si só (esquema b)), ao contrário da matriz das fibras não refinadas (esquema a)). Para as folhas produzidas com fibra refinada, o incremento do °SR com a adição de NFC é extremamente elevado. Quanto ao índice

de tração e ao comprimento de rutura, estes são já elevados mas aumentam de uma forma ligeira com o incremento da NFC. Quando se adicionam NFC, forma-se um papel muito forte, mas o facto da sua drenabilidade ser tão baixa torna a sua produção à escala industrial problemática.

A drenabilidade das suspensões preparadas tende também a diminuir (uma vez que o °SR

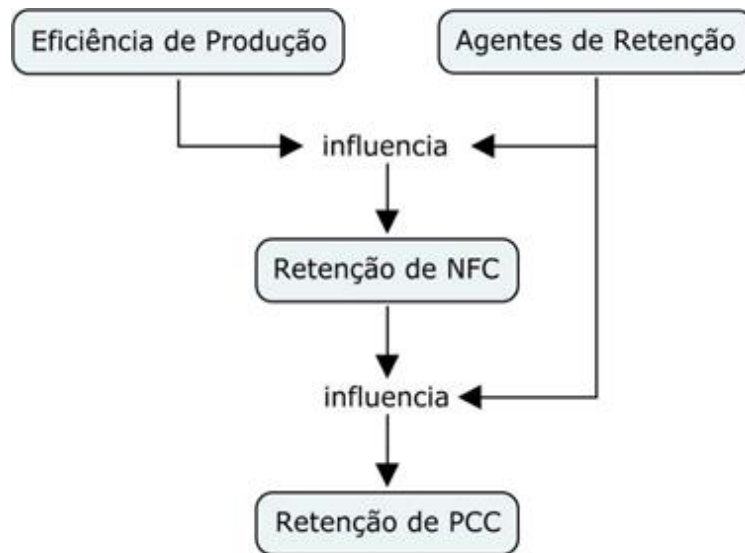


**Figura 26** - Representação esquemática do efeito das NFC em: a) Fibras não refinadas; b) Fibras refinadas. Adaptado de Hubbe, 2012.

aumenta) com o aumento da quantidade de NFC adicionada para o mesmo grau de refinação (Tabelas 17 e 18). Este efeito pode ser explicado devido ao elevado grau de degradação a que as NFC foram sujeitas, tornando-as extremamente acessíveis para a água e com um elevado poder de retenção devido ao elevado número de grupos carboxílicos que possuem. Os grupos carboxílicos, e possíveis hidroxilos presentes ao longo das cadeias das nanofibras estabelecem ligações com a água muito facilmente, retendo-a quimicamente em grandes quantidades. Como já foi referido (Capítulo 1), a água ligada quimicamente é muito difícil de remover sendo necessário uma grande quantidade de energia para o fazer.

Quanto à retenção de cargas minerais na folha, segundo a literatura é expectável obter valores próximos de 80% (Lourenço *et al.*, 2013). Verifica-se que todos os valores apresentados são superiores a esta referência, sendo que alguns se encontram próximos de 100%. Retenções tão elevadas não seriam de esperar e este facto suscitou interesse e foi alvo de cuidada análise. Nos testes de retenção de PCC obteve-se boas reprodutibilidades dos resultados, o que torna os valores de retenção consistentes. Como foi dito na análise da Tabela 17, a NFC, para além de aumentar a resistência mecânica dos papéis, ajuda a reter as cargas minerais na matriz da folha. Contudo, ao longo dos ensaios, os valores de retenção de PCC não tiveram um comportamento

estável e, apesar de sempre se encontrarem sempre acima dos 80%, detetaram-se algumas oscilações. A complexidade das interações existentes entre os diversos constituintes da folha é tão elevada que se torna difícil controlar todas elas. A Figura 27 mostra um esquema de dependência da retenção de PCC.



**Figura 27** - Fatores de dependência da retenção de PCC na folha.

### III.3.3 – Influência do teor de PCC

Aumentar a percentagem de PCC presente numa folha sem que haja perda das suas propriedades de resistência e óticos traz mais-valias para a indústria do papel e, por isso, esse foi um dos objetos de estudo do trabalho. Pretendeu-se aproximar, tanto quanto possível, as condições de operação às utilizadas na indústria, como por exemplo, utilizar o mesmo grau de refinação ou utilizar graus de refinação mais baixos. Porém, devido a limitações pontuais na utilização do moinho PFI, este estudo apenas foi efetuado com pastas não refinadas.

Para estudar qual a influência do aumento do teor de PCC na resistência à tração das folhas, na presença de NFC, utilizou-se uma percentagem de NFC de 1,5% e fez-se variar o teor de PCC entre 20% e 35%. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 19, onde também se mostra as retenções de cargas minerais nas folhas produzidas e as drenabilidades das suspensões respetivas.

**Tabela 19** - Influência do PCC nas propriedades de resistência à tração das folhas de papel laboratoriais compostas de fibra não refinada e 1,5% de NFC.

<b>PCC (%)</b>	<b>Drenabilidade (°SR)</b>	<b>Índice de tração (N.m/g)</b>	<b>Comprimento de rutura (m)</b>	<b>Retenção de cargas (%)</b>
20	21,0	18,10	1845	94,8
25	22,0	8,11	827	94,5
30	21,5	7,50	765	82,0
35	20,5	6,92	705	83,9

Ao aumentar a percentagem de PCC contido nas folhas, vê-se que a resistência das folhas à tração diminui, como seria de esperar e está amplamente estudado. Este fenómeno pode ser explicado porque, como foi referido antes, o PCC não tem potencial para estabelecer ligações com as fibras. Os resultados de índice de tração e, por conseguinte, de comprimento de rutura mostrados na Tabela 19 diminuem consideravelmente quando se faz a passagem de 20% de PCC para 25% deste componente. Para as restantes percentagens de PCC, a diminuição dos valores de resistência à tração foi mais ligeira devido à diminuição simultânea da percentagem de cargas retidas. A diminuição de 18,10 N.m/g para 8,11 N.m/g representa um decréscimo de 55%, o que é muito brusco.

Quanto à retenção das cargas minerais, conseguiu-se retenções elevadas na ordem dos 94% para os teores de 20% e 25% de PCC. Para os teores de 30% e 35% de PCC estes valores não foram tão elevados situando-se, de forma aproximada, em 82% e 84%, respetivamente. Ainda assim, o comportamento de diminuição da resistência à tração e do comprimento de rutura apresenta uma diminuição praticamente linear para as percentagens de 25%, 30% e 35% de PCC. Da análise da Tabela 16 observa-se também que a drenabilidade praticamente não é afetada com o incremento da quantidade de PCC. Comprova-se, assim, que o PCC não afeta, ou afeta muito ligeiramente, a drenabilidade das suspensões de fibras.

#### IV. Conclusões

Para desenvolver este trabalho, partiu-se de fibras de eucalipto com 805  $\mu\text{m}$  de comprimento e 15,8  $\mu\text{m}$  de largura, quer para a produção das NFC quer para a produção das folhas. Durante a oxidação mediada por TEMPO, os grupos hidroxilos são transformados em grupos carboxílicos através da degradação das zonas amorfas das fibras, o que aumenta a capacidade de estabelecer ligações por parte das mesmas. À medida que aumenta a concentração de grupos carboxílicos presentes na suspensão de oxidação, maior é a eliminação das ligações  $\beta$  da glicose nas suas zonas amorfas, o que conduz à diminuição do grau de polimerização das cadeias. Desta feita, maiores graus de oxidação levam à existência de uma maior concentração de grupos carboxílicos e a um menor grau de polimerização. Esta teoria foi também confirmada com os resultados de PCS. A NFC selecionada para dar continuidade ao trabalho foi oxidada com 6 mmol de NaClO por grama de celulose e possuía uma concentração de grupos carboxílicos de 1,109 mmol/g de celulose e um grau de polimerização médio de 158 unidades. Esta NFC foi passada no homogeneizador 5 vezes a 300 bar e 5 vezes a 600 bar, apresentando um rendimento de produção de 80% e uma distribuição de tamanhos com uma moda de diâmetros de 51,8 nanómetros. A técnica de BET mostrou não ser adequada para caracterizar as NFC quanto à sua área superficial específica, uma vez que faz medição de agregados de partículas e não das nanofibras individualizadas.

A adição tanto de Percol<sup>®</sup> como de amido catiónico no processo de formação das folhas assume uma função importante de retenção de NFC, para além das demais funções.

A velocidade de remoção de água durante a formação da folha é uma variável que a nível industrial representa um passo limitante pelo que é importante ser controlado. Deste modo, a drenabilidade das suspensões das diferentes gamas de folhas foi avaliada. Em pastas não refinadas e refinadas, o incremento do teor de NFC conduz à diminuição da drenabilidade. Este resultado era esperado tendo em conta a elevada concentração em grupos carboxílicos das NFC que estabelecem ligações com a água muito facilmente.

Quanto às propriedades de resistência mecânica, para o mesmo grau de refinação, concluiu-se que quanto maior for o teor de NFC, maior será o índice de tração. Concluiu-se também que, o aumento do índice de tração com o aumento do grau de refinação é mais acentuado para teores de NFC maiores.

Quanto ao efeito das NFC em pastas refinadas, verificou-se que ao aumentar o teor de NFC na folha em 33% e 50%, se obteve uma redução da energia de refinação necessária também de 33% e 50%, respectivamente, para atingir o mesmo valor de drenabilidade. Conclui-se assim que o mesmo valor de drenabilidade pode ser atingido pela redução da energia de refinação das fibras numa percentagem semelhante ao incremento do teor de NFC, devido ao efeito de enchimento das NFC.

Tanto em pastas refinadas como em pastas não refinadas, a adição de NFC faz incrementar a resistência mecânica, sendo o seu efeito mais expressivo para as pastas não refinadas. Isto deve-se ao facto de as cadeias de nanofibras possuírem elevada cristalinidade e elevada área específica, o que permite maior número de ligações e com maior resistência. O incremento de 0% para 3% de NFC em pasta não refinada conduziu a um aumento da resistência à tração de cerca 72% enquanto na pasta refinada a 4000 revoluções este aumento foi apenas de 18%. Ainda assim, para a pasta refinada obtém-se valores de resistência à tração e comprimento de rutura muito maiores que para a pasta não refinada. Conclui-se que para graus de refinação de fibras mais baixos, as NFC assumem uma maior influência nas propriedades de resistência mecânica e que, apesar das NFC compensarem a diminuição da energia de refinação na drenabilidade da suspensão, para as propriedades de resistência mecânica o passo de refinação é essencial e não pode ser totalmente eliminado.

A adição de NFC a uma pasta não refinada e com 20% de PCC (nominal) levou a um grande aumento da retenção do PCC na matriz da folha. No geral, para os valores de retenção de PCC na presença de NFC, foram atingidos níveis superiores ao esperado, perto dos 100%. Desta forma, conclui-se que a presença das NFC ajuda a reter de forma significativa o PCC, o que, segundo o que foi pesquisado, não se encontra ainda referido na literatura.

Quando se fez aumentar o teor de PCC na matriz das folhas, produzidas com fibra não refinada e com uma percentagem de NFC de 1,5%, a Resistência à Tração tendeu a diminuir, bem como o comprimento de rutura, como acontece também quando não se usam NFC. Quanto à drenabilidade, esta não sofreu variações significativas com o incremento de PCC.

### Trabalho Futuro

O trabalho desenvolvido foi ao encontro dos objetivos inicialmente traçados. No entanto, ainda há muito para explorar em redor deste tema. A aplicação das NFC na produção de papel de impressão e escrita mostra um grande potencial mas, ainda não é clara a sua influência conjunta nas propriedades de resistência à tração e retenção de cargas, associados ao grau de refinação aplicado. Estes aspetos dependem de inúmeros fatores como grau de oxidação das fibras e consequente concentração de grupos carboxílicos, intensidade da homogeneização e rendimento do processo de produção da nanocelulose. O número de variáveis é elevado e este trabalho permitiu entendê-las um pouco melhor.

Para completar este estudo, deviam ser utilizadas percentagens de NFC maiores em diferentes pastas refinadas a fim de avaliar o seu efeito em papéis com elevadas quantidades de PCC. Deste modo, em trabalhos futuros é essencial explorar o efeito do aumento do teor de cargas em pastas refinadas e na presença de diferentes teores de NFC.

A utilização da técnica de PCS como método de caracterização da distribuição de tamanhos das nanofibras deve continuar a ser explorada, uma vez que os seus resultados podem ser usados para efeitos de comparação de diferentes amostras.

Uma vez que a realização deste projeto foi inserida no programa Estágio ERASMUS, não poderia deixar de mencionar que a mobilidade foi um contributo chave para o desenvolvimento de todo o trabalho bem como de aprendizagem pessoal. Com ela, tive oportunidade de me inserir num grupo de trabalho com experiência na produção e aplicação de nanofibras, o que me permitiu usufruir dos seus conhecimentos. A necessidade de me ambientar a diferentes contextos de trabalho e a culturas diferentes permitiu o desenvolvimento de competências importantes. Para além disto, desenvolvi competências linguísticas com a aprendizagem de um novo idioma, o Castelhana.





## V. Bibliografia

- Alcalá M., Gonzalez I., Boufi S., Vilaseca F., Mutjé P. (2013). All-cellulose composites from unbleached hardwood kraft pulp reinforced with nanofibrillated cellulose. *Cellulose*. 20:2909-2921.
- Alila S., Besbes I., Vilar M. R., Mutjé P., Boufi S. (2013). Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): A comparative study. *Industrial Crops and Products*. 41:250-259.
- Alyamani A., Lemine O. M. (2012). FE-SEM Characterization of Some Nanomaterial. *In V. Kazmiruk, Scanning Electron Microscopy* (pp. 463 - 472).
- Beck-Candanedo S., Roman M., Gray D. G. (2005). Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions. *Biomacromolecules*. 6:1048-1054.
- Besbes I., Alila S., Boufi S. (2011). Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content. *Carbohydrate Polymers*. 84:975-983.
- Besbes I., Vilar M. R., Boufi S. (2011). Nanofibrillated cellulose from Alfa, Eucalyptus and Pine fibres: Preparation, characteristics and reinforcing potential. *Carbohydrate Polymers*. 86:1198 – 1206.
- Brunauer S., Emmett P. H., Telle E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*. 60: 309-319.
- Carreira, P. M. C. (2010). Produção de Celulose bacteriana a partir de resíduos industriais. (Mestrado). Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Carvalho, M. G. V. S. (1999). Efeito das Variáveis de Cozimento nas Características Químicas de Pastas *Kraft*. (Doutoramento). Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Cazal M. C. (2006). Métodos de quantificação de grupos carboxílicos e carbonílicos em polpa de celulose *kraft* branqueada. (Mestrado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- Chauhan V. S., Chakrabarti S. K. (2012). Use of nanotechnology for high performance cellulosic and papermaking products. *Cellulose Chemistry and Technology*. 46:389-400.
- Chinga-Carraco G. (2011). Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. *Nanoscale Research Letters*. 6:7-7.

- Dedavid B. A., Gomes C. I., Machado G. (2007). Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e preparação de amostras. Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Edipucrs. Porto Alegre.
- Duchesne I., Hult E., Molin U., Daniel G., Iversen T., Lennholm H. (2001). The influence of hemicellulose on fibril aggregation of kraft pulp fibres as revealed by FE-SEM and CP/MAS  $^{13}\text{C}$ -NMR. *Cellulose*. 8:103-111.
- 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.
- Ferreira P. J., Carvalho M. G., Martins A. A., Figueiredo M. M. (1996). Caracterização Dimensional de Fibras de Eucalipto. XV Congresso Nacional de Tecnicelpa. 208 – 219. Aveiro.
- Figueiredo, J. L. (2006). As inimagináveis potencialidades da nanotecnologia. *Mundus*, 12 - 15.
- Figueiredo, M. M. L. (1996). 3.<sup>a</sup> Parte - Espectroscopia por correlação de Fotões. *In*. L. Lobo, Caracterização de Materiais Granulares: Imprensa de Coimbra, Lda.
- Foelkel C. (2007). As fibras dos eucaliptos e as qualidades requeridas na celulose *kraft* para a fabricação de papel. *Eucalyptus Online Book & Newsletter*. ABTCP.
- 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.
- Gatford, J. (2008). A diagram of the electrospinning process showing the onset of instability. Digital image: The New Zealand Institute for Plant and Food Research Ltd.
- 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.
- Hubbe M. A., Rojas O. J., Lucia L. A., Sain M. (2008). Cellulosic Nanocomposites: A Review. *Bioresources*. 3:929-980.
- Isogai A., Saito T., Fukuzumi H. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*. 3:71-85.

- Janardhnan S., Sain M. M. (2006). Preparation of Cellulose-based Nanofibers Using Electrospinning. *Bioresources*. 1:176-188.
- Jozala A. F., Lopes A. M., Novaes, L. C., Junior A. P. (2011). Produção de Celulose Bacteriana: Uma Nova Tendência. *Ciência in Foco*. 14: 14-17.
- Kasarova S. N., Sultanova N. G., Ivanov C. D., Nikolov I. D. (2007). Analysis of the dispersion of optical plastic materials. *Optical Materials*. 29: 1481 – 1490.
- 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.
- Lechner M. D. (2005). Polymers. *In* W. Martienssen, H. Warlimont, Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data (pp. 480 - 522): Springer.
- Lim Y., Gwon H., Jeun J. P., Nho, Y. (2010). Preparation of Cellulose-based Nanofibers Using Electrospinning *In* A. Kumar, Nanofibers (pp. 179 - 188): Intech.
- Łojewski T., Zięba K., Łojewska J. (2010). Size exclusion chromatography and viscometry in paper degradation studies. New Mark-Houwink coefficients for cellulose in cupri-ethylenediamine. *Journal of Chromatography A*. 1217:6462-6468.
- Lourenço A. F., Gamelas J. A. F., Zscherneck C., Ferreira P. J. (2013). Evaluation of Silica-Coated PCC as New Modified Filler for Papermaking. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 52:5095 – 5099.
- Lowell S., Shields E. (1991). Powder Surface Area and Porosity. *In* B. Scarlett, Powder Technology Series (pp. 833 - 1089): Springer.
- Luu W. T., Bousfiels D. W., Kettle J. (2011). *Application of nano-fibrillated cellulose as a paper surface treatment for inkjet printing*. Paper presented at the PaperCon Conference.
- Mandal A., Chakrabarty D. (2011). Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SBC) and its characterization. *Carbohydrate Polymers*. 86:1291-1299.
- 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.

Olsson R. T., Samir M.A.S.A, Salazar-Alvarez G., Belova L., Ström V., Berglund L. A., Ikkala O., Nogués J., Gedde U. W. (2010). Making flexible magnetic aerogels and stiff magnetic nanopaper using cellulose nanofibrils as templates. *Nature Nanotechnology*. 5:584-588.

Pacheco-Torgal F., Jalali S. (2011). Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. *Construction and Building Materials*. 25:582-590.

Peng Y., Gardner D. J., Han Y. (2011). Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method. *Cellulose*. 19:91-102.

Perez D. S., Montanari S., Vignon M. R. (2003). TEMPO-Mediated Oxidation of Cellulose III. *Biomacromolecules*. 4:1417-1425.

Philipp P., D'Almeida M. L. O. (1988). *Celulose e Papel - Tecnologia de fabricação de pasta celulósica*. SENAI. 2.<sup>a</sup> ed. Vol. 1. São Paulo. Philipp P., D'Almeida M. L. O. (1988). *Celulose e Papel - Tecnologia de fabricação de pasta celulósica*. SENAI. 2.<sup>a</sup> ed. Vol. 1. São Paulo.

Potulski. (2012). Efeito da incorporação de microfibrilas de celulose sobre as propriedades do papel. (Mestrado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

Qua E. H., Hornsby P. R., Sharma H. S. S., Lyons G. (2011). Preparation and characterisation of cellulose nanofibres. *Journal of Materials Science*. 46:6029-6045.

Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W., Lim T., Ma Z. (2005). *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. Singapura: World Scientific Publishing Co. Pte. Lda.

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.

Ruppert E. E., Fox R. S., Barnes R. D. (1996). *Zoologia dos Invertebrados*. Roca. 6.<sup>a</sup> ed. São Paulo.

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.

- Sehaqui H., Allais M., Zhou Q., Berglund L. A. (2011). Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. *Composites Science and Technology*. 71:382-387.
- Silva D. J., D'Almeida M. L. O. (2009). Nanocristais de Celulose. *O Papel*. 70:34-52.
- Smook G. A. (1990). Manual para técnicos de pulpa y papel. (J. F. C. Pastor, J. A. G. Hortal, A. L. T. López, Trans.). Atlanta: Tappi Pr.
- 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.
- Surma-Slusarska B., Presler S., Danielewicz D. (2008). Characteristics of Bacterial Cellulose Obtained from *Acetobacter Xylinum* Culture for Application in Papermaking. *Fibres & Textils in Eastern Europe*. 16:108-111.
- Svagan A. J., Samir M. A. S. A., Berglung L. A. (2008). Biomimetic foams of high mechanical performance based on nanostructured cell walls reinforced by native cellulose nanofibrils. *Advanced Materials*. 20:1263-1269.
- 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.
- Torvinen K., Sievänen J., Hjelt T., Hellén E. (2012). Smooth and flexible filler-nanocellulose composite structure for printed electronics applications. *Cellulose*. 19:821-829.
- Yano H., Sugiyama J., Nakagaito A. N., Nogi M., Matsuura T., Hikita M., Keishin H. (2005). Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial. *Advanced Materials*. 17:153-155.
- Zhou Y. M., Fu S. Y., Zheng L. M., Zhan H. Y. (2012). Effect of nanocellulose isolation techniques on the formation of reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite films. *Express Polymer Letters*. 6:794-804.



## VI. Netgrafia

URL 1: GEA Mechanical Equipment. (<http://www.gea.com/en/produktnews/20110418-00489.html> - consultado em 20/01/2014)

URL 2: Hubbe, M., Mini-Encyclopedia of Papermaking Wet-End Chemistry. (<http://www4.ncsu.edu/~hubbe/BKP.htm> - consultado a 27/01/2014)

URL 3: IvyRose, Light Micoscope vs Electron Microscope. (<http://www.ivy-rose.co.uk/Biology/Techniques/light-microscope-vs-electron-microscope.php> - consultado a 25/01/2014)

URL 4: Grupo Royal Ingredients. (<http://www.royal-ingredients.com/pt/applications/paper-and-board> - consultado a 2/02/2014)





## VII. Anexos

### Anexo 1 – Procedimentos experimentais

#### A – Desintegração em pulper

1. Delaminar e rasgar as folhas industriais em pequenos troços;
2. Intumescer com água destilada as fibras para uma concentração em massa de 10% durante 1 noite;
3. Colocar a preparação num *pulper* com agitador helicoidal durante 15 minutos a 1100 revoluções;
4. Extrair a polpa e secá-la numa malha fina com auxílio de uma bomba que produz vazio;
5. Armazenar a pasta no frigorífico ou à temperatura ambiente.

#### B – Desintegração em *pulper* de 2litros

1. Pesar 30 gramas secos de celulose e adicionar ao desintegrador;
2. Perfazer um volume de 2 litros de água destilada;
3. Fechar o equipamento e aplicar 30000 revoluções.

#### C – Determinação da consistência

1. Ligar o equipamento e aguardar aproximadamente 30 minutos para aquecer a resistência;
2. Abrir o equipamento, colocar um prato limpo na balança e tarar;
3. Adicionar cerca de 2 gramas de amostra no prato. A amostra deve ser homogénea e representativa do todo;
4. Fechar o equipamento e aguardar pelo sinal sonoro que indica o final do ensaio (quando o peso da amostra é constante por não haver mais perda de água).

#### D – Refinação enzimática

1. Desintegrar 75 gramas de fibra a 15000 revoluções;
2. Diluir esta fibra com água destilada até perfazer um volume de 1500 ml;
3. Colocar a suspensão num reator a pressão atmosférica sob agitação e aquecer até  $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
4. Adicionar HCl até obter pH de 4,5;

5. Adicionar enzima (endoglucanasa) com concentração de 300 g por tonelada de fibra seca (0,0225 g de enzima para 75 g de fibra). Para evitar erros de pesagem, são pesados 2,25 gramas de enzima e diluídos em 1 litro de água. Desta solução são adicionados 10 ml;
6. Deixa-se a suspensão durante 30 minutos em agitação;
7. Adiciona-se NaOH até obter pH de 12 para parar a reação enzimática.

#### E – Oxidação mediada por TEMPO

1. Pesar o TEMPO e o NaBr e adicionar dentro do *gobelet*;
2. Adicionar 1 litro de água destilada e colocar em agitação magnética até que os reagentes fiquem bem dissolvidos;
3. Adicionar a fibra à mistura e perfazer o volume de 1,5 litros com água destilada. Deixar 20 minutos de agitação forte e constante para obter uma suspensão homogênea;
4. Calibrar o medidor de pH e iniciar a medição de pH contínua no tempo;
5. Com auxílio de uma pipeta começa-se a adição de NaClO de forma a manter o pH no valor 10. Quando o NaClO estiver todo adicionado, começar a adição de NaOH para manter sempre o pH no mesmo valor;
6. Controlar a reação durante 2 horas, tempo ao fim do qual a reação já se encontra praticamente terminada e o pH é constante;
7. Lavar a fibra com água destilada numa malha fina para remover os reagentes. Recorrer à bomba para produzir vácuo de forma a remover a água.

#### F – Homogeneização das fibras

1. Ligar o homogeneizador e fazer passar água destilada no seu interior para remover alguma sujidade existente;
2. Determinar a consistência das fibras oxidadas com TEMPO;
3. Diluir a pasta com água destilada para uma concentração máxima de 2 %;
4. Agitar a suspensão com uma vareta e verter para o recipiente de entrada do homogeneizador;
5. Fazer a primeira passagem de toda a suspensão sem pressão para diminuir o risco de entupimento;
6. Fazer passar toda a suspensão 5 vezes à pressão de 300 bar. Regular a pressão com a válvula respetiva;

7. Fazer passar toda a suspensão 5 vezes à pressão de 600 bar. Podem ser feitas mais passagens a esta pressão ou a pressão mais elevada se necessário;
8. No final limpar o equipamento. Para isso, fazer passar água destilada pelo circuito, desmontar o equipamento e lavar com auxílio de um esguicho de água, montar e voltar a fazer passar água destilada;
9. Desligar o homogeneizador com ele carregado de água, para que possíveis nanofibras que não tenha sido removidas não sequem.

#### G – Determinação da concentração das NFC produzidas

1. Pesam-se 3 vidros de relógio ( $VR_i$ ), tara-se o valor e pesa-se pelo menos 2 gramas da amostra de NFC ( $P_{amostra}$ ) em cada um dos vidros de relógio numa balança analítica com 4 casas decimais de precisão;
2. Colocar na estufa a  $105^{\circ}\text{C}$  durante pelo menos 2 horas para que a água da amostra evapore;
3. Colocar os vidros de relógio no exsiccador durante 30 minutos para arrefecer. Após este tempo, pesa-se novamente ( $VR_f$ );
4. Utiliza-se a equação 6 para determinar a consistência da NFC em cada vidro de relógio. Se para os 3 ensaios realizados o resultado for semelhante, a consistência final é a média dos 3. Caso contrário, volta-se a repetir os ensaios.

#### H – Determinação do rendimento de celulose nanofibrilada

1. Centrifugar pelo menos 3 amostras de 120 ml de suspensão de NFC com 0,2% de consistência a 4500 rpm durante 20 minutos;
2. Recolher o precipitado, e pesá-lo num vidro de relógio previamente pesado;
3. Secar a  $105^{\circ}\text{C}$  até que a suspensão perca toda a água;
4. Colocar as amostras num exsiccador para quês estas arrefeçam e voltar a pesar;
5. Por fim, utiliza-se a equação 7 para determinar a percentagem de nanocelulose.

#### I – Grau de polimerização das cadeias de nanocelulose

1. Em 4 frascos colocar quantidades conhecidas e diferentes de fibra seca oxidada (0,060 g, 0,080 g, 0,125 g e 0,200 g);
2. Adicionar rigorosamente 25 ml de água destilada e uma barra magnética. Promover a agitação durante 10 minutos;

3. Filtrar a cuproetilenodiamina e adicionar 25 ml às amostras antes preparadas para dissolver a celulose;
4. Introduzir pequenas peças de cobre dentro dos frascos que funcionam como catalisadores para a dissolução da celulose neste solvente. Manter em agitação por 15 minutos;
5. Num banho termostático a 25°C com viscosímetro de *Ostwald* adicionar 10 ml de amostra para fazer limpeza do viscosímetro. Retirar o líquido, adicionar mais 10 ml do mesmo frasco e determinar o tempo de escoamento entre os dois pontos do viscosímetro (t). Repetir o teste com novo volume de amostra que deve ter uma diferença máxima de 0,5 segundos;
6. Repetir o passo 5 para as restantes concentrações de amostra, bem como para o branco;
7. Tratar matematicamente os tempos de escoamento para obter o grau de polimerização.

#### J – Determinação da concentração dos grupos carboxílicos

1. Pesar 15 mg secos de celulose oxidada e colocá-la num frasco;
2. Adicionar 25 ml de solução-tampão de borato (pH = 8,5) e 25 ml de azul de metilo à concentração de 300 mg/l e centrifugar durante 1 hora;
3. Adicionar 1 ml do sobrenadante a 1 ml de HCl 0,1M e perfazer 10 ml com água destilada;
4. Fazer a análise de fotometria da amostra utilizando uma célula de vidro adequada;
5. Obter a concentração de grupos carboxílicos por tratamento matemático dos resultados obtidos.

#### K – Preparação dos constituintes das folhas

##### Preparação do PCC

A suspensão de PCC deve suficientemente diluída para que a sua homogeneidade seja conseguida, uma vez que este material precipita muito facilmente devido à sua elevada massa específica. É por isso importante que a velocidade de agitação seja sempre constante e que a barra magnética seja sempre igual para todos os ensaios. Esta suspensão foi preparada com 3% de concentração:

1. Pesar uma quantidade de PCC um pouco superior ao necessário e diluir para 3% com água destilada;
2. Colocar em agitação com barra magnética durante 20 minutos;
3. Levar a suspensão a ultrassons durante 15 minutos;
4. Colocar em agitação com barra magnética durante 30 minutos e após este tempo a suspensão pode ser utilizada mas mantendo sempre a agitação.

#### Preparação do amido

O cozimento do amido é um processo necessário para que ocorra a sua hidrólise. Este fenómeno é realizado através de enzimas, neste caso uma  $\alpha$ -amilase que rompe as ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4 da amilose. Para tal, procede-se da seguinte forma:

1. Regista-se o peso de um copo de 800 ml juntamente com a barra magnética ( $M_{\text{inicial}}$ );
2. Pesa-se 20 gramas de amido e adicionam-se ao copo juntamente com 600 ml de água desmineralizada à temperatura de 60°C para evitar que a suspensão forme gel;
3. Tapa-se o copo com papel de alumínio moldado numa forma côncava para que a evaporação de água seja diminuta;
4. Aumenta-se a temperatura até 70°C e adiciona-se 10  $\mu\text{L}$  de  $\alpha$ -amilase para iniciar a reação de conversão enzimática sob forte agitação; Prolonga-se o aquecimento durante 5 minutos até 80°C;
5. Adiciona-se 3,3mL de sulfato de zinco para que a reação enzimática termine;
6. Prolonga-se o aquecimento até 91°C  $\pm$  1°C mantendo sempre a agitação. Mantém-se esta temperatura durante 15 minutos para que ocorra o cozimento do amido;
7. Inicia-se o seu arrefecimento e aos 80°C adiciona-se 2 gramas de ASA<sup>5</sup>;
8. Arrefece-se para 65°C  $\pm$  5°C;
9. Pesa-se o copo sem o papel de prata ( $M_{\text{final}}$ ) e calcula-se a concentração em massa da suspensão de amido pela equação 1. Assim, o volume de suspensão a adicionar para todas as folhas é sempre igual;
10. Deve-se manter o copo tapado sempre que possível para que não haja variação da concentração devido à evaporação de água. Caso a concentração esteja sempre a variar, o copo deve ser pesado antes da formação de cada folha ( $M_{\text{pontual}}$ ) e determina-se pela equação 2 a quantidade de suspensão que se deve adicionar que difere para cada folha.

---

<sup>5</sup> Para as folhas que vão estar sob avaliação este passo não foi realizado.

$$\text{Concentração} \left[ \frac{g \text{ amido}}{g \text{ suspensão}} \right] = \frac{(20 g \text{ amido})}{(M \text{ final} - M \text{ inicial})} \quad (1)$$

$$\text{Volume [ml amido]} = \frac{(M.Pontual - M.Inicial) \times 0,0251}{20 - N^{\circ} \text{ Adições Feitas} \times 0,0251} \quad (2)$$

### Preparação da poliacrilamida catiónica

O Percol<sup>®</sup> (nome comercial de C-PAM) é um agente de retenção que tem por objetivo reter o PCC adicionado, uma vez que este estabelece poucas ligações com as fibras. A sua preparação consiste em:

1. Pesar 0,1 gramas de Percol<sup>®</sup> e adicionar num copo;
2. Adicionar 100 ml de água aquecida a 40°C e colocar sob forte agitação para facilitar a dissolução da poliacrilamida;
3. Quando estiver tudo dissolvido adicionar água até perfazer 400 gramas de solução, uma concentração de 0,00025 g de Percol<sup>®</sup> por grama de solução.

### Preparação da suspensão de fibras

Consoante o que se pretende fazer, a fibra pode ou não passar primeiro por um processo de refinação. A suspensão é então preparada da seguinte forma:

1. Pesar a quantidade exata de fibra pretendida para as folhas;
2. Desintegrar a 30000 revoluções se for apenas fibra. Caso se pretenda produzir folhas com NFC, adicionar as NFC na proporção correta às fibras e desintegrar a 180 000 revoluções para garantir a sua dispersão adequada;
3. Verter o preparado anterior para um balde e diluir com água destilada para 4,5 litros. Lavar bem as peças do desintegrador para o balde de forma a perder a menor quantidade possível de fibras e NFC;
4. Manter a suspensão em agitação mecânica;
5. Determinar a consistência da suspensão fazendo 3 folhas e registando o peso de cada folha.

### L – Formação das folhas

1. Ligar o formador e aguardar que os pratos do secador atinjam a temperatura pré-definida pela norma de  $93 \pm 4^{\circ}\text{C}$ ;
2. Limpar muito bem o formador e a malha sobre a qual a folha vai ser formada. Colocar a malha no formador, fechar a coluna e adicionar até 4 litros de água;

3. Conhecendo a consistência da suspensão de fibras, retirar um volume com a quantidade necessária de fibras e NFC;
4. Coloca-se num copo com barra magnética e inicia-se a agitação;
5. Com uma pipeta adiciona-se o PCC necessário, tendo em conta a sua concentração e inicia-se uma cronometragem de tempo;
6. Ao fim de 2 minutos de tempo de contacto é adicionado o amido;
7. Aos 4,5 minutos adiciona-se o Percol<sup>®</sup> e espera-se mais 5 segundos;
8. Inicia-se a entrada de água e despeja-se a suspensão na coluna. Lavar bem o copo e colocar a água da lavagem no formador para não perder matéria;
9. Parar a adição de água e iniciar a decantação que deve durar 5 segundos;
10. Drenar a suspensão na coluna e formar a folha;
11. Abrir a coluna, colocar 2 mata-borrões e passar com um rolo sobre estes para a folha se agarrar a estes. Tirar o mata-borrão de cima e, com cuidado, retirar o mata-borrão de baixo que tem a folha formada;
12. Colocar um papel protetor na superfície livre da folha e passar com as mãos sobre este numa superfície plana para que este agarre. Virar o papel, remover o papel mata-borrão e adicionar outro papel protetor;
13. Colocar a folha no prato do secador, fechá-lo e abrir a ligação de vazio ao prato. Aguardar no mínimo 10 minutos para que a folha fique seca. Se necessário, a meio do tempo abrir o prato e limpar a água que se deposita no condensador.

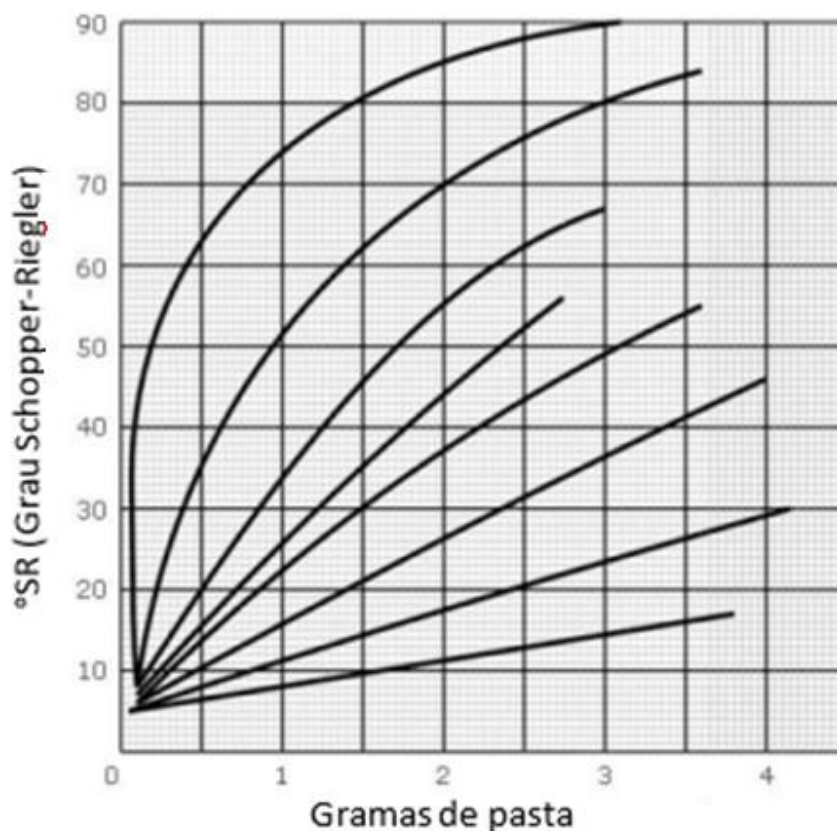
#### M – Análise de tamanhos das fibras e quantidade de finos

1. Para análise de fibra curta, dilui-se 2,5 gramas de fibra em 1 litro de água destilada obtendo-se uma concentração de 2500 mg/l;
2. Da suspensão anterior retiram-se 100 ml e volta-se a diluir para 1 litro, e obtém-se uma concentração de 250 mg/l;
3. Faz-se nova diluição e tiram-se 100 ml da suspensão anterior para 4 *gobelets* de 1 litro. Perfaz-se todos os volumes para 1 litro e assim obtém-se a concentração pretendida de 25 mg/l;
4. Colocam-se os 4 *gobelets* de amostra no MORFI<sup>®</sup> juntamente com mais 2 *gobelets* com 1 litro de água destilada;
5. Programa-se o equipamento para analisar as 4 amostras e fazer 2 limpezas, uma em cada vaso só de água destilada;

6. Aguarda-se pelo fim da análise que demora cerca de 1 hora e analisam-se os *outputs* do computador com os resultados. Caso não haja concordância, repete-se o teste.

#### N – Método *Schopper-Riegler*

1. Preparar uma suspensão com 2 gramas secos de matéria, nas percentagens semelhantes à de uma folha. Diluir para 1 litro com adição de água destilada. A temperatura é controlada com a adição de água mais ou menos fria;
2. Fechar a base do aparato onde será colocada a suspensão;
3. Transferir a suspensão de copo pelo menos 4 vezes para promover a agitação e garantir a homogeneidade;
4. Verter a suspensão para dentro do aparato, aguardar 5 segundos e abrir a base deste. Fazer a leitura do grau Schopper-Riegler quando não houver mais água a cair no copo;
5. Remover a folha formada e secá-la a 105°C. Pesá-la e fazer a correção do respetivo grau Schopper-Riegler caso tenha um peso diferente de 2 gramas utilizando a curva de calibração representada na Figura 1.



**Figura 1** - Curvas de calibração para o grau Schopper-Riegler.



#### O – Calcinação a 525°C

1. Levar cadinho vazio à estufa a 105°C durante 5 horas. Tirar e colocar no exsiccador até arrefecer. Pesar cadinho rapidamente;
2. Colocar a folha no cadinho e repetir o ponto 1;
3. Levar à mufla a 525°C durante 16 horas. Arrefecer no exsiccador e pesar rapidamente as cinzas;
4. Calcular a retenção de cargas minerais pela diferença entre a massa das cinzas de CaCO<sub>3</sub> pesadas no final e a massa de folha seca inicial.

#### P – Incineração a 925°C

1. Colocar cadinho na estufa a 105°C, depois no exsiccador até arrefecer e pesar rapidamente;
2. Repetir o mesmo procedimento para a folha;
3. Dobrar a folha para que entre facilmente na incineradora. A amostra depois de dobrada deve ter aproximadamente 3 centímetros de comprimento para não sofrer um perfil de temperatura dentro da incineradora. Colocar a amostra bem no centro da incineradora com auxílio de uma pinça;
4. Aguardar 20 minutos. Recolher o máximo de cinzas para o cadinho e levar ao exsiccador até arrefecer;
5. Pesar o cadinho com as cinzas de CaO. Aplicar um fator de conversão para obter a quantidade correspondente de cinzas de CaCO<sub>3</sub> mostrado na equação 22;
6. Calcular a retenção de cargas minerais pela diferença entre a massa das cinzas de CaCO<sub>3</sub> pesadas no final e a massa de folha seca inicial.

#### Q – Resistência à tração

1. Cortar os provetes com as dimensões adequadas e condicioná-los;
2. Determinar a espessura do provete;
3. Prender o provete com as mordças do dinamómetro e posicioná-lo de forma bem centrada. No *software* tarar a força e iniciar o ensaio.