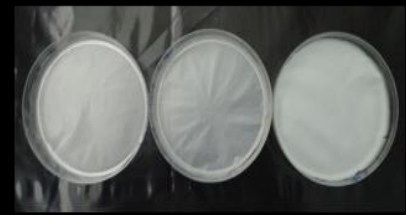




NANOCELLULOSES



Oxidação
TEMPO

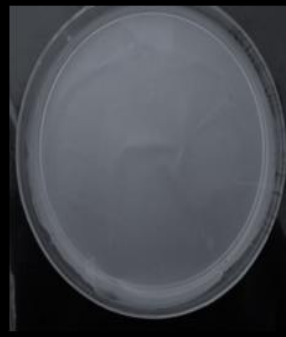
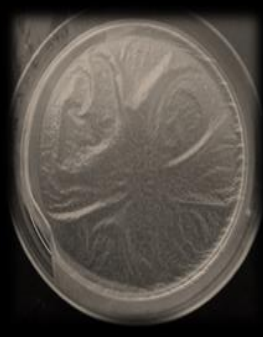
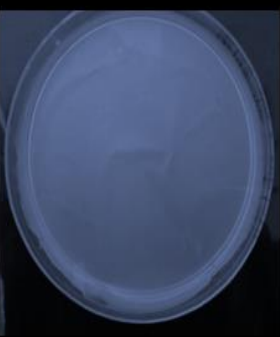


**MINERAIS
ARGILOSOS**



NFC

FILMES COMPÓSITOS



Marisa Vieira Coelho

FILMES COMPÓSITOS DE CELULOSE NANOFIBRILADA E MINERAIS ARGILOSOS

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química, orientada pelo Professor Doutor José António Ferreira Gamelas e pelo Professor Doutor Paulo Jorge Ferreira Tavares, e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro, 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Marisa Vieira Coelho

FILMES COMPÓSITOS DE CELULOSE NANOFIBRILADA E MINERAIS ARGILOSOS

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química, especialização em
Processo, Ambiente e Energia, Apresentada ao Departamento de Engenharia Química da
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Supervisores:

Professor Doutor José António Ferreira Gamelas

Professor Doutor Paulo Jorge Tavares Ferreira

Instituições:

Departamento de Engenharia Química

Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Coimbra, 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

“Sabemos muito mais do que julgamos,
Podemos muito mais do que imaginamos”

José Saramago, in *El Mondo* 1998

Para os meus pais

Agradecimentos

A concretização do presente trabalho tem para mim tanto valor que não posso esquecer quem comigo se cruzou e fez caminho nesta etapa importante que agora finda.

Em primeiro lugar quero mostrar o meu sincero agradecimento ao meu orientador, Doutor José Gamelas, por toda a disponibilidade, rigor e orientações. Acima de tudo, agradeço por toda a paciência, por partilhar comigo e com este trabalho o seu perfeccionismo e empenho. Ao professor e coorientador Doutor Paulo Ferreira, agradeço em primeiro lugar pela forma cativante e mestre como me presenteou durante as suas aulas, as quais sempre lembrarei. Depois, por todo o contributo neste trabalho.

Quero também agradecer à doutoranda Ana Filipa que desde o primeiro dia se disponibilizou generosamente para qualquer dúvida, sem esquecer os seus sábios conselhos em momentos mais adversos.

Ao Doutor Eduardo Ferraz, o meu obrigada por gentilmente disponibilizar o seu conhecimento e meios por forma a concretizar este trabalho.

À Doutora Sónia Sousa da Universidade da Beira Interior, o meu sincero obrigada pela incansável disponibilidade e interesse em ajudar nos testes de caracterização dos materiais deste trabalho.

Aos meus bons amigos, Adriana Carecho, Andreia Amador, Célia Pedro, David Lopes, Diana Bregieiro, João Seiça, João Vareda, Pedro Santos, Rita Gonçalves, Sara Costa, Marta Fernandes, Catarina Brites e João Rafael um agradecimento especial por me darem esta satisfação e certeza que é deles que sou feita. Que recebi o melhor de cada um, e que cada um me orgulha pelas lutas, derrotas e vitórias que juntos vivemos. Que continuemos a crescer e a viver muito mais!

Ao Departamento de Engenharia Química e a todos os professores e funcionários que conheci e partilhei esta jornada, o meu obrigada a todos eles.

No princípio deste caminho, quando conheci a Dra. Gilda Patrício que deixou em mim a sua marca, um agradecimento especial pelos momentos de amizade em que me brindou com a sua genuína essência, permitindo-me ter em si uma referência enquanto ser humano.

Sem nunca esquecer, o meu contínuo obrigada à Cristiana. Por generosamente me ter cedido o seu espaço e o carinho e amizade dos seus pais, irmã e avó. Por estar sempre a meu lado e construir comigo uma amizade sem igual e que me enche de tanto orgulho.

Ao meu irmão Miguel, que então tanto cresceu desde este meu percurso, agradeço a compreensão pelos vários momentos importantes em que não pude estar presente mas sobretudo, pelo carinho, amizade e confiança que sempre me deu.

Ao homem mais generoso e altruísta que conheço, José Barbosa, eu estou eternamente grata por não só receber a sua educação mas por ser meu pai em todos os momentos.

Por último, agradeço à minha mãe a quem devo tudo aquilo que hoje sou. Por viver as minhas derrotas e sonhos como se dela fossem. Pelo incentivo, pela coragem e por me lembrar que “o querer aliado ao trabalho torna tudo possível”. Acima de tudo, por saber que atrás de mim tenho uma mulher fascinante. Apesar de insuficientes as palavras, o meu eterno obrigada.

O meu sincero obrigada,
Marisa Vieira Coelho

Resumo

A presente dissertação tem como objetivo utilizar o potencial da celulose nanofibrilada (NFC) e minerais fibrosos, designadamente paligorsquite e sepiolite, na produção de filmes cujas propriedades mecânicas e de barreira a gases possibilitem a aplicação em várias áreas, desde a área da eletrônica à formação de películas para embalagens.

O método utilizado na preparação de nanocelulose - oxidação química mediada por N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (radical *TEMPO*) -, permite alcançar o menor tamanho (3 a 15 nm diâmetro) de nanoceluloses e obter uma densa rede cristalina, assim garantindo as propriedades de resistência mecânica que lhes são intrínsecas. Os minerais argilosos silicatados, à semelhança das nanoceluloses, são constituídos por fibras de pequeno tamanho e apresentam ainda grupos funcionais (nomeadamente os grupos hidroxilo) que podem potencialmente favorecer a formação de ligações com as nanoceluloses.

A preparação dos filmes compósitos seguiu uma metodologia experimental bastante simples, que consistiu na preparação de suspensões individuais de NFC e mineral sob agitação magnética seguindo-se a adição de uma porção da suspensão de mineral à suspensão de nanocelulose, continuamente em agitação. Foram utilizadas três amostras diferentes de minerais, dois tipos de sepiolite (Clay NC e Pansil) e um tipo de paligorsquite (designado por Cimsil) e usadas as proporções de NFC e mineral (peso/peso) de 0; 90/10; 80/20 e 50/50. Depois a mistura foi vertida em caixas de Petri expostas à temperatura ambiente até ter-se um filme completamente seco. Este procedimento tem como fatores condicionantes a qualidade da dispersão dos materiais e a secagem, de forma a obter filmes com um aspeto final homogéneo e propriedades mecânicas satisfatórias. Assim, como alternativa foram produzidos filmes com a adição de dispersante, secagem com temperatura controlada e sistema de convecção numa estufa, e outros com banho ultrassons em complementaridade à agitação magnética.

A dispersão dos minerais foi melhorada pela adição de polifosfato de sódio. Verificou-se ainda que quando a quantidade de mineral usada no filme é máxima, este tem tendência para encarquilhar. A utilização da estufa também conduziu a filmes ligeiramente enrugados, pelo que se depreende que a secagem natural seja a mais adequada. A utilização do sistema de banho de ultrassons igualmente não revelou melhorias na aparência dos filmes (também encarquilhados).

Os filmes foram então caracterizados por diversas técnicas quanto às suas características, físicas, químicas e mecânicas. A técnica de FTIR-ATR indicou que a banda característica do mineral ($\sim 970 \text{ cm}^{-1}$) se sobrepõe em relação à banda identificativa de NFC (\sim

1030 cm⁻¹) quando se aumenta a proporção de mineral no filme compósito. Os materiais mostraram uma degradação térmica significativa a partir de 210 °C resultante da presença de nanocelulose, dado que os perfis térmicos dos filmes de NFC/mineral se assemelham aos da nanocelulose usada na sua preparação. Pode ainda verificar-se que quanto maior a quantidade de mineral no compósito menor é a perda de massa final do filme.

Da análise da transparência, constata-se que o aumento da percentagem de mineral no filme compósito diminui a transparência e que dos três minerais, os filmes de NFC com a sepiolite Clay NC são os mais transparentes (para a mesma percentagem de mineral).

Os testes mecânicos indicam que a introdução dos minerais em filmes de NFC não afeta negativamente a boa resistência mecânica que é característica dos filmes de NFC. Nos casos de estudo deste trabalho, para os filmes com baixas percentagens de mineral (10 e 20%), nomeadamente com o Clay NC e Cimsil, conseguem-se valores razoáveis quer de resistência à tração quer de módulo de *Young*. Como exemplo, o filme NFC/Clay (90/10, peso/peso) apresentou uma resistência à tração de 24,3 MPa e um módulo de *Young* de 16,5 GPa, enquanto o filme de NFC apresenta uma resistência à tração igual a 16,3 MPa e módulo de *Young* de 8008 MPa. Os filmes secos na estufa assim como os filmes que resultaram da utilização do banho de ultrassons apresentaram resultados aparentemente inferiores aos anteriores, pelo que se conclui mais uma vez que a secagem natural é o melhor procedimento.

Os resultados da análise por SEM revelaram uma estrutura interna estratificada para os filmes compósitos permitindo antever uma boa capacidade de barreira a gases, nomeadamente ao oxigénio.

Tendo em conta todos os resultados alcançados, é possível destacar os filmes NFC/Clay e NFC/Cimsil 90/10 e 80/20. Dos resultados é possível concluir que o procedimento experimental com uso de dispersante, agitação magnética e condições de secagem natural conduzem a melhores resultados.

PALAVRAS-CHAVE: Nanofibras de celulose, sepiolite, paligorsquite, propriedades de barreira, resistência mecânica.

Abstract

The present dissertation aims at using the potential of the nanofibrillated cellulose (CNF) paired with mineral fibers, namely palygorskite and sepiolite, to produce films whose mechanical properties allow the application in several areas, from the technological area to the use in packaging.

The method to prepare the nanocellulose - chemical oxidation mediated by N-oxil-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (radical TEMPO) allows to achieve a smaller size of nanocelluloses (from 3 to 15 nm diameter) without losing their crystalline and dense network, thus ensuring that the distinctive properties of mechanical strength are present. The silicate clay minerals, similarly to the nanocelluloses, are made up of small fibers and have the presence of functional groups (namely the hydroxyl groups) which favour the formation of bonds with nanocelluloses.

The preparation of composite films is a quite simple experimental procedure and consisted in preparing individuals suspensions of CNF and mineral under magnetic agitation followed by adding a portion of the mineral suspension into the nanocellulose suspension, without suspending the magnetic agitation. Three different mineral samples were used (two kind of sepiolite (Clay NC and Pansil) and one type of palygorskite (designated Cimsil) and a formulation with different proportions of CNF and mineral (wt/wt): 0; 90/10; 80/20; 50/50.

The next step was to pour the mixture in Petri dishes exposed to the room temperature until the films were completely dried. This procedure has some conditioning factors, namely the quality of material dispersion and the mixture drying process under to obtain films with a uniform appearance and satisfactory mechanical properties. Therefore, as alternative some films were produced with addition of dispersant, drying an oven with a suction system and controlled temperature, and others with ultrasonic bath complementary to the magnetic stirring.

The mineral dispersion was enhanced by the addition of a sodium polyphosphate dispersant. When the amount of mineral used in the film is maximum, these have a tendency to begin to roll. The use of the oven also led to slightly wrinkled films, so that air drying is the most appropriate method. The use of ultrasonic bath system did not show improvement in the appearance of the films (also warped).

The films obtained were then characterized by several techniques in terms of physical, chemical and mechanical characteristics. The FTIR-ATR technique shows, as expected, that the band characteristic of the mineral ($\sim 970\text{ cm}^{-1}$) increasing relatively to that of nanocellulose ($\sim 1030\text{ cm}^{-1}$) for increasing amounts of mineral in the composite. The materials

showed a significant thermal degradation at 210 °C resulting from the presence of nanocellulose, since the thermal profiles of the CNF/mineral films resemble those of nanocellulose used in their preparation. It can also be seen that the greater the amount of mineral in the composite the smaller the loss of weight of the film.

From the transparency analysis, it is concluded that the increasing amount of mineral in the composite film reduces the transparency and that, from three composites, the CNF films with the sepiolite Clay NC are the most transparent (for the same amount of mineral).

The mechanical tests indicate that the introduction of minerals in CNF films do not affect negatively the good mechanical resistance that is distinctive of the CNF films. In the case studies present in this work, with the low mineral percentage films (of 10% and 20%), namely with the Clay NC and Cimsil, it is possible to achieve acceptable values for the tensile strength and for the Young's modulus. For example, the CNF/Clay_P (90/10, w/w) film presents a tensile strength of 24.3 MPa and a Young's modulus of 16.5 GPa, whereas a pure CNF film has a tensile strength of 16.3 MPa and 8008 Young's Modulus. The films dried in the oven and the films that resulted from the ultrassound bath presented worse results than those of the films obtained after solvent casting, leading to the conclusion that solvent casting is the best procedure.

The results of SEM analysis revealed a stratified internal structure for the composite films allowing to expect good barrier to gases, namely oxygen.

Taking into account all the results obtained, it is possible to highlight the films CNF/Clay and CNF/Cimsil in the proportions 90/10 and 80/20. From the results it is possible to conclude that the experimental procedure based on the use of dispersant, magnet stirring and nature drying are there leading to better results.

KEYWORDS: Cellulose nanofibrils, sepiolite, palygorskite, gas barrier capability, mechanical strength.

Índice

Resumo	ix
Abstract.....	xi
Índice	xiii
Índice de Figuras.....	xvi
Índice de Tabelas	1
1. Introdução.....	1
1.1 Motivações e Objetivos	1
1.2 Organização da Tese	3
2. Revisão Bibliográfica	5
2.1 Madeira.....	5
2.1.1 Estrutura da fibra de celulose.....	6
2.2 Celulose	7
2.2.1 O potencial à escala nano – nanocelulose.....	8
2.2.2 Métodos de preparação	8
2.2.2.1 Carboximetilação	9
2.2.2.2 Hidrólise enzimática	10
2.2.2.3 Oxidação mediada por radical TEMPO	11
2.3 Minerais argilosos fibrosos.....	11
2.3.1 Estrutura cristalina da sepiolite e paligorsquite	13
2.3.2 Morfologia da sepiolite e paligorsquite	16
2.3.2 Propriedades físico-químicas e aplicações.....	17
2.4 Compósitos celulósicos com minerais – estado da arte.....	18
3 Materiais e métodos	23
3.1 Materiais	23
3.2 Caracterização da nanocelulose	24
3.2.1 Consistência	24
3.2.2 Rendimento	24

3.2.3	Teor de carboxilos	25
3.3	Caraterização dos minerais fibrosos.....	27
3.3.1	Microscopia Eletrónica de Varrimento.....	28
3.3.2	Espetroscopia de infravermelho com reflexão total atenuada (FTIR-ATR) 28	
3.3.3	Difração de raios-X (DRX)	29
3.3.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	30
3.4	Caraterização dos filmes compósitos	30
3.4.1	Teste mecânico – Ensaio de tração.....	30
3.4.2	Transmitância	32
3.5	Procedimento experimental usado para produção de filmes compósitos.....	32
4	Resultados e Discussão.....	35
4.1	Caracterização da nanocelulose.....	35
4.2	Caracterização dos minerais fibrosos	36
4.2.1	Análise da morfologia das partículas por SEM.....	36
4.2.2	Composição química por FTIR-ATR	37
4.2.3	Pureza por Difração de Raios-X.....	38
4.2.4	Propriedades térmicas.....	39
4.3	Caracterização dos Filmes compósitos.....	42
4.3.1	Propriedades óticas – transparência.....	44
4.3.2	Testes mecânicos – Resistência à tração	47
4.3.3	Análise FTIR-ATR.....	51
4.3.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	53
4.3.5	Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM).....	58
5	Conclusões e perspetivas futuras	63
5.1	Propostas para trabalho futuro.....	66
	Bibliografia.....	67
	Anexo A – Determinação do teor de carboxilos das nanoceluloses.	72

Anexo B – Cálculos para a composição dos filmes nanocelulose/mineral.....74

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Representação esquemática da parede celular de uma fibra (Adaptado de (Sjöström, 1994).....	6
Figura 2.2 - Estrutura química da celulose.....	7
Figura 2.3 - Estrutura dos minerais paligorsquite e sepiolite (Adaptado de (Bott, 2014; Galan, 1996).....	15
Figura 2.4 - Estrutura da paligorsquite (outra perspectiva).	15
Figura 2.5 - Representação esquemática da capacidade de barreira a gases dos filmes nanocompósitos NFC/mineral lamelar.....	22
Figura 3.1 - Representação do método gráfico usado para a determinação de grupos carboxilos.....	27
Figura 3.2 - Equipamento utilizado no ensaio de resistência mecânica.....	31
Figura 3.3 - Esquema da metodologia experimental de produção de filmes compósitos.	33
Figura 4.1 – Fotografias de SEM do mineral Cimsil G-30, micro paligorsquite (5 000x; 20 000x e 40 000x).	36
Figura 4.2 – Fotografias de SEM do mineral Clay NC, nano sepiolite (5 000x; 20 000x e 40 000x).....	36
Figura 4.3 – Fotografias de SEM do mineral Pansil, micro sepiolite (5 000x; 20 000x e 40 000x).....	37
Figura 4.4 – Espectros de FTIR-ATR de todos os minerais.	38
Figura 4.5 - Difração de raios-X dos minerais fibrosos com identificação das fases inorgânicas.	39
Figura 4.6 - Curvas termogravimétricas para os minerais Cimsil, Pansil e Clay.....	39
Figura 4.7 - Transparência dos filmes NFC e NFC/Cimsil T 90/10; 80/20 e 50/50... ..	45
Figura 4.8 - Transparência dos filmes NFC e NFC/Clay_P 90/10; 80/20 e 50/50	45
Figura 4.9 - Transparência dos filmes NFC, NFC_estufa e NFC/Clay, NFC/Cimsil, NFC/ Pansil 80/20_P_ultra	45
Figura 4.10 - Propriedades mecânicas dos filmes NFC/Cimsil+P em função da quantidade incorporada de mineral. (a) Tensão de rutura; b) alongamento até rutura e c) módulo de Young.....	50
Figura 4.11 - Espectros de FTIR para o filme de NFC e filmes de NFC-Clay.....	51
Figura 4.12 - Espectros de FTIR para o filme de NFC e filmes de NFC-Cimsil.....	52

Figura 4.13 - Curva termogravimétrica e respetiva curva derivada para o filme de NFC por comparação com pasta branca de celulose.	54
Figura 4.14 - Curva termogravimétrica e respetiva curva derivada para os filmes de NFC/Cimsil por comparação com o filme de NFC.	55
Figura 4.15 - Curva termogravimétrica e respetiva curva derivada para os filmes de NFC/Pansil por comparação com o filme de NFC.	56
Figura 4.16 - Fotografias de SEM da superfície do filme NFC/Cimsil_poli 80/20 (20 000x e 40 000x).	59
Figura 4.17 - Fotografias de SEM de um corte transversal do filme NFC/Cimsil_poli 80/20 (15 000x e 30 000x).....	59
Figura 4.18 - Fotografias de SEM da superfície do filme NFC_0,2% (20 000x e 40 000x).....	60
Figura 4.19 - Fotografias de SEM de um corte transversal do filme de NFC_0,2% (15 000x , 30 000x e 15 000x).....	60
Figura 4.20 - Mapa de EDS do filme NFC/Cimsil_poli 80/20.....	61
Figura 4.21 - Mapa de EDS do filme NFC 0,2%.	61

Índice de Tabelas

Tabela 2-1 -- Aplicações da sepiolite e paligorsquite (adaptado de Murray, 2000)..	18
Tabela 2-2 - Referências da literatura que fazem uso de nanoceluloses e minerais lamelares para produção de filmes compósitos.	19
Tabela 3-1 - Materiais compósitos produzidos e respetivos rácios mássicos de NFC/Mineral.....	34
Tabela 4-1 – Resultados da caracterização da nanocelulose utilizada.	35
Tabela 4-2 - Resultados obtidos da análise térmica para os vários minerais utilizados. (Földvári, 2011; Hisato, 1969)	41
Tabela 4-3 - Apresentação do aspeto e observações visuais das características dos materiais.	42
Tabela 4-4 - Apresentação do aspeto e observações visuais das características dos materiais (continuação).....	43
Tabela 4-5 - Apresentação do aspeto e observações visuais das características dos materiais (continuação).....	44
Tabela 4-6 - Resultados mecânicos dos ensaios de tração aos filmes produzidos.....	47
Tabela 4-7 – Resultados decorrentes da análise termogravimétrica para os filmes de NFC/Cimsil.....	57
Tabela 4-8 – Resultados decorrentes da análise termogravimétrica para os filmes de NFC/Cimsil (continuação).....	58
Tabela 4-9 - Quantidade relativa de cada elemento na superfície do filme.....	61
Tabela 4-10 – Quantidade relativa de cada elemento na superfície.....	61

Capítulo 1

1. Introdução

1.1 Motivações e Objetivos

A constante procura de soluções viáveis capazes de contornar as desvantagens que determinados materiais têm na sociedade tem ganho intensidade nos últimos anos. A preocupação atual em desenvolver novas tecnologias e materiais que vão ao encontro do ideal de sustentabilidade tem permitido a crescente aposta em investigação em novos produtos, bem como o reaproveitamento de materiais conhecidos para novas utilizações.

A indústria papelreira, tal qual como se conhece em Portugal, encontra-se destinada essencialmente à produção de papel de impressão e escrita e em menor relevância à produção de papel *Tissue*. Estes, são processos que se encontram bastante otimizados quer economicamente quer de forma sustentável. No entanto, assiste-se a um aumento vertiginoso na procura de aparelhos como os *tablets* e *smartphones* que podem ser a causa de uma quebra na utilização do papel.

É desta forma que então desponta o interesse em encontrar outras aplicações para a pasta de papel, material com diversas aptidões.

A presente dissertação tem portanto como mote, estudar novas aplicações para as fibras de celulose da pasta de papel, nomeadamente a produção de filmes que sirvam para embalamento na indústria alimentar ou como substratos para eletrónica impressa. Como sabido, a problemática dos plásticos, material largamente usado em embalagens, é o facto de

estarem associados a matéria de origem fóssil, o que levanta inúmeras questões ambientais como a poluição e a não renovabilidade do petróleo.

Neste sentido, as nanofibras de celulose (fibras de celulose de tamanhos na escala nanométrica) constituem uma alternativa interessante por serem biodegradáveis e renováveis, ao contrário do petróleo. Para além disso, apresentam propriedades como a elevada resistência mecânica e estabilidade térmica que as tornam potencialmente aptas à formação de compósitos.

Outra característica importantíssima é a capacidade de barreira a oxigénio, vapor de água e ainda a óleos, isto graças ao caminho tortuoso criado pelas nanopartículas de celulose numa matriz sólida. Tendo assim uma rede cristalina densa, a passagem ou infiltração das substâncias acima mencionadas fica condicionada nos filmes produzidos. A capacidade de barreira a gases pode ser ainda melhorada com a presença de minerais do tipo lamelar, notando aqui que as nanofibras de celulose, em exclusivo, perdem parcialmente as suas propriedades de barreira em certas condições de atmosfera húmida. A escolha dos minerais argilosos, tipicamente com estrutura em camadas (minerais filossilicatos), numa matriz de nanofibras de celulose, proporciona melhores resultados, nomeadamente nas propriedades de barreira e até nas mecânicas, comparativamente a outros agentes de enchimento.

Um dos objetivos desta dissertação é, então, testar as boas propriedades que os filmes compósitos de nanocelulose e minerais exibem mas, alterando o tipo de mineral lamelar (já estudado em várias experiências reportadas na literatura) para minerais fibrosos. A integração de minerais fibrosos, como a sepiolite e paligorsquite, que apresentam uma morfologia de partícula e certas propriedades que se assemelham às nanofibras de celulose, sugere que a junção destes componentes resulte em bons materiais compósitos. Por outro lado, estes minerais são relativamente abundantes na natureza o que permite a redução do custo final dos filmes, tendo a noção que a produção de nanofibras de celulose via *TEMPO* é atualmente um processo dispendioso.

Pretende-se ainda a caracterização preliminar dos materiais enquanto matérias-primas (nanofibras de celulose e minerais) e posteriormente dos filmes desenvolvidos através de técnicas que permitam avaliar as propriedades de interesse.

1.2 Organização da Tese

A presente Dissertação encontra-se estruturada em cinco capítulos principais.

O Capítulo 1- **Introdução** apresenta todos os objetivos e motivação para o trabalho desenvolvido.

No **Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica** são introduzidos todos os conceitos teóricos necessários ao enquadramento e compreensão dos materiais utilizados, nomeadamente a celulose, a gênese dos minerais fibrosos, as suas propriedades estruturais e aplicações. São também clarificados os métodos de preparação das nanofibras de celulose e igualmente os desenvolvimentos mais pertinentes alcançados com os filmes compósitos.

O **Capítulo 2 – Materiais e Métodos** apresenta todos os métodos de caracterização tanto das nanoceluloses como dos minerais. É aqui descrito cada procedimento e os resultados de cada técnica utilizada: para a caracterização de minerais, FTIR-ATR (Espectroscopia de Infravermelho com reflexão total atenuada), difração de raios-X, TGA (Análise Termogravimétrica) e SEM (Microscopia Electrónica de Varrimento). A caracterização das nanoceluloses é completa com a determinação de consistência, rendimento e teor de carboxilos através de procedimentos já bem estudados e definidos segundo literatura do tema. Para além da caracterização preliminar, é estabelecido e exposto o procedimento experimental adotado que levou à síntese dos materiais – filmes compósitos de nanoceluloses e minerais.

No **Capítulo 4 – Resultados e Discussão** constam todos os resultados alcançados bem como a discussão sobre os mesmos, nomeadamente a caracterização da matéria-prima e dos filmes compósitos.

Por último, no **Capítulo 5 – Conclusões** são apresentadas todas as conclusões do trabalho realizado e ainda são feitas propostas para eventual trabalho futuro com base na análise em limitações encontradas durante a execução e conseqüentemente nos resultados obtidos.

Capítulo 2

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Madeira

É da madeira que provém a matéria-prima para o presente trabalho – a celulose. Por isso, procura-se explorar sucintamente a estrutura e composição química das folhosas, espécie fortemente abundante em Portugal.

A visualização do interior da estrutura das células da madeira requer equipamento de microscopia devido à escala da dimensão dos constituintes. São estes, a celulose como composto principal (cerca de 45%), seguido das hemiceluloses (30 a 35%), a lenhina (20 a 25%) e por fim em menor quantidade (5 a 8%), os extratáveis onde são incluídas as substâncias orgânicas e inorgânicas. Apesar de esta ser a composição detalhada, apenas será descrita a celulose por ser o único elemento usado na construção do objetivo desta dissertação.

2.1.1 Estrutura da fibra de celulose

A visualização microscópica da estrutura de uma fibra celulósica, cujo seu interior designa-se de lúmen, permite a deteção da constituição em camadas sucessivas da parede celular. São elas: lamela média, parede primária e parede secundária exterior em três áreas distintas – S₁ (camada exterior da parede secundária), S₂ (camada intermédia da parede secundária) e S₃ (camada interior da parede secundária), como exemplificado na **Figura 2.1**.

A posição da lamela média, habitualmente lenhificada no meio das células, permite a junção entre estas. A parede primária é uma fina camada formada de celulose, hemicelulose, pectina e proteína, impregnada em lenhina (fluido que liga as várias fibras). Nesta parede, a posição das microfibrilas não tem qualquer orientação preferencial denotando-se uma ligeira inclinação perpendicular ao eixo da camada S₁. Do lado interno da parede primária, está a parede secundária que comporta três camadas de baixa espessura. A formação destas 3 subcamadas é temporal na medida em que, estas formam-se quando a parede secundária está totalmente desenvolvida. De entre as várias camadas, a mais relevante é a camada intermédia S₂. Aqui, as microfibrilas encontram-se alinhadas segundo uma ordem natural preferencial, a qual influenciará as propriedades de rigidez da fibra. Para além disso, devido à sua espessura, nesta camada está também a maior fração de componentes da fibra. Dada a significância da camada S₂, é de todo o interesse que aquando dos procedimentos químicos e mecânicos a que as fibras são sujeitas, as camadas S₁ e S₃ não sejam significativamente afetadas de modo a que a celulose em S₂ permaneça nas condições pretendidas, isto é, mantenha a sua estrutura praticamente inalterada. (Sjöström, 1994)

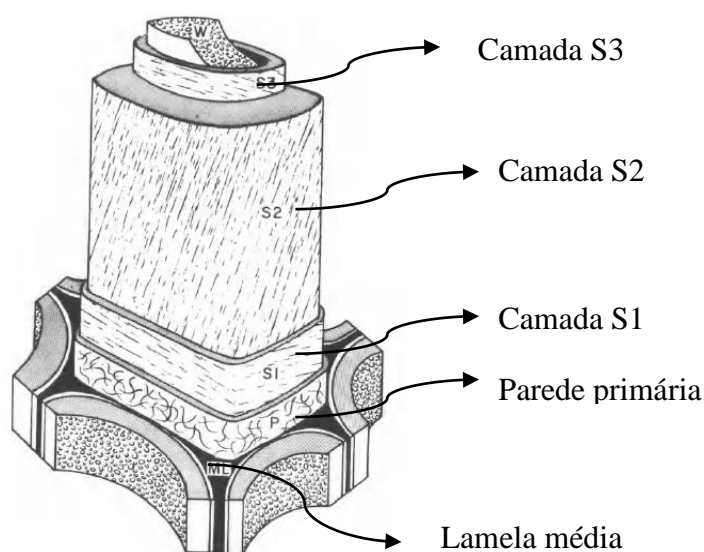


Figura 2.1 - Representação esquemática da parede celular de uma fibra (Adaptado de (Sjöström, 1994)

2.2 Celulose

A celulose, principal constituinte da madeira, trata-se de um polímero natural fortemente abundante e com especial utilização na indústria papelreira. A fórmula química geral é $(C_6H_{10}O_5)_n$, em que n se refere ao número de unidades de repetição do monómero, e é o correspondente ao grau de polimerização. A unidade repetitiva é a celobiose, constituída por duas unidades de glucose que sofreram condensação, com ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$. As ligações entre as várias moléculas de celulose são feitas a partir de ligações *Van der Waals* entre diferentes planos e por pontes de hidrogénio no mesmo plano, sendo que constituem uma cadeia linear como se demonstra na **Figura 2.2**. No interior da parede celular de uma fibra de madeira encontram-se as fibras de celulose, que mais não são do que microfibrilas aglomeradas em fibrilas. É do arranjo das microfibrilas, constituídas por regiões amorfas e zonas cristalinas, que se pode inferir acerca das propriedades das fibras. No caso de existirem mais zonas cristalinas bem como um maior grau de polimerização, então as fibras apresentam uma boa resistência mecânica. Ao invés, se as regiões amorfas predominarem, as fibras serão mais flexíveis e com baixa resistência mecânica. (Carvalho, 1999; Ferreira, 2000)

De facto, a cristalinidade é de todo importante pois contribui numa eventual modificação química, a qual poderá trazer benefícios para eventuais aplicações das fibras. (Pan et al., 2010). O carácter hidrofílico da celulose resume-se à presença dos grupos hidroxilo (-OH) envolvidos nas ligações, enquanto a região cristalina dificulta a entrada total de água pelo que se atinge um “equilíbrio” hidrofílico da celulose (Ferreira, 2000).

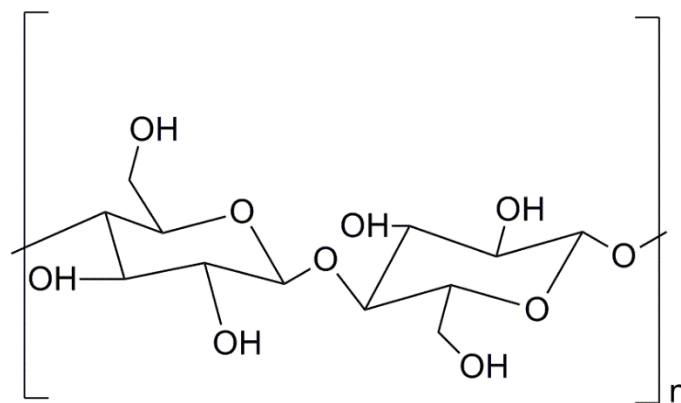


Figura 2.2 - Estrutura química da celulose.

2.2.1 O potencial à escala nano – nanocelulose

As nanoceluloses consistem de uma estrutura derivada da celulose natural a partir da fibrilação com pelo menos uma dimensão na escala nanométrica (< 100 nm).

O interesse em tamanhos reduzidos de celulose – nanoceluloses – resume-se às propriedades intrínsecas destas partículas, que são a biodegradabilidade, baixa densidade, elevada razão comprimento-largura, comportamento viscoelástico, módulo de elasticidade elevado, robustez mecânica e rigidez (Kumar et al., 2014; Salas et al., 2014). A capacidade de formação de nanoceluloses a partir da celulose com as mesmas propriedades de interesse - resistência mecânica por exemplo, apenas se deve à estrutura natural semi-cristalina do polímero. Esta alteração de tamanho das partículas pode ser feita por estratégias mecânicas, químicas ou por combinação de ambas.

Importa ainda mencionar que, dependendo do processamento a que as fibras de celulose são submetidas, os nanomateriais celulósicos resultantes são categorizados em 3 grupos. Assim, quando estes materiais resultam de desintegração mecânica com tratamento prévio químico os mesmos podem ser igualmente designados por micro ou nanocelulose fibrilar (MFC/NFC) não estando inequivocamente estabelecido a nível científico a distinção. Tem-se ainda os nano cristais de celulose (NCC) que são produzidos sobretudo por hidrólise ácida, e por último a celulose bacteriana (BC). Cada um destes materiais acaba por diferir nas características estruturais e no processo de produção. Mediante estas condições, cada nanomaterial apresenta um potencial específico para aplicações diferentes (Siró, 2010)

2.2.2 Métodos de preparação

A variedade dos métodos capazes de desintegrar e desfibrilar as fibras de celulose tem por fim dois aspetos relevantes, o primeiro é assegurar o baixo consumo energético durante o processo e o segundo é a obtenção de fibras de tamanho reduzido que mantenham as propriedades intrínsecas da celulose (na forma natural) para as possíveis aplicações. Os procedimentos mecânicos são os mais tradicionais e bem aceites pela comunidade científica desde longa data, mas apesar dos bons resultados em termos da qualidade das fibras apresentados, estes revelam elevados consumos de energia daí a investigação em novos

métodos – químicos, que possam auxiliar o procedimento mecânico e colmatar as suas desvantagens (Kumar et al., 2014; Siqueira et al., 2011).

Os procedimentos mecânicos mais comuns fazem uso de homogeneizadores a alta pressão, o tratamento ultrassom e o crio-esmagamento (Heiskanen, 2014). Geralmente, consistem em repetidos passos de refinação e homogeneização a alta pressão que nem sempre se mostram vantajosos podendo ocorrer uma desintegração excessiva das fibras da pasta, e com isto deteriorar a estrutura das microfibrilas por redução do peso molecular e grau de cristalinidade (Anderson et al., 2014; Siró, 2010).

Por estes motivos, foram estudadas várias combinações de tratamento mecânico com auxílio de tratamentos enzimáticos, químicos, ou outros (Henriksson et al., 2007). A função destes pré-tratamentos é auxiliar os procedimentos mecânicos tendo em vista reduzir o consumo energético com a diminuição da necessidade de utilização de homogeneizadores de alta pressão, sabendo também que estes apresentam a vantagem de não comprometer a estrutura natural das fibras. Seguidamente são explicados sucintamente os métodos de pré - tratamento mais comuns para produção de material nanocelulósico. São eles, a carboximetilação, hidrólise enzimática e a oxidação química via *TEMPO*.

2.2.2.1 Carboximetilação

O princípio base deste pré tratamento é a introdução de grupos carregados anionicamente, como os grupos carboxílicos, dentro da parede das fibras por forma a facilitar a delaminação das mesmas. Trata-se de um processo de substituição de grupos hidroxilo no monómero glucopiranosose por grupos carboximetilo.

Esta substituição é resultado da reação química entre a celulose e o ácido monocloroacético em hidróxido de sódio. Este último reagente, ao proporcionar condições alcalinas, faz com que as fibras sofram o efeito *swelling* (inchaço osmótico) na parede celular conduzindo a uma maior facilidade na fibrilação em processos mecânicos. É no entanto a repulsão mútua entre os grupos carboxílicos introduzidos que favorece especialmente a fibrilação. À semelhança de outros pré-tratamentos, o consumo de energia na etapa mecânica fica significativamente reduzido (Ankerfors, 2015; Junka, 2014).

Como inconveniente da reação de carboximetilação está o grau de cristalinidade e agregação das fibrilas que dificultam a difusão dos reagentes.

2.2.2.2 Hidrólise enzimática

A hidrólise enzimática está diversas vezes associada à ácida, no entanto esta é preferível devido à maior especificidade e melhor qualidade estrutural apresentada pelas nanofibras resultantes (Siró, 2010). Para além disso, em termos ambientais apresenta menor corrosividade face aos tratamentos químicos (Henriksson et al., 2007).

Aliado ao interesse em produzir fibras de celulose de menores dimensões e aplicá-las a compósitos, desde 1942 com o uso de hemicelulases provenientes das espécies *Aspergillus* e *Bacillus* que têm sido feitos progressos na atuação de enzimas em processos de refinação da pasta de celulose (Rashmi, 2010).

As enzimas mais comuns empregues para a hidrólise enzimática são as celulases, como *Phanaerochaete chrysosporium*, *Aspergillus niger* e das hemicelulases são as *xylanases* e *mannanases*, tendo estas uma atuação seletiva sobre a celulose e hemicelulose respetivamente. (Rashmi, 2010).

Conforme o tipo de atuação, as enzimas podem ser classificadas em três grupos: as endocelulases, as exocelulases e celobiase/beta-glucosidase.

Diz-se que existe uma sinergia entre as enzimas dado que cada uma desempenha uma função na desfibrilação das fibras de celulose. Assim, as endocelulases atacam as regiões amorfas das cadeias de celulose e quebram ligações químicas nessa zona, formando fragmentos mais curtos. De seguida, as exocelulases atacam os terminais expostos dos novos fragmentos e libertam a celobiose para que, por último, a beta-glucosidase hidrolise a celobiose a glucose. Desta forma tem-se a redução e diminuição do comprimento da cadeia bem como menor grau de polimerização (Janardhan, 2006).

Geralmente, a combinação dos tratamentos mecânicos e enzimáticos pode ser dividida em várias fases intercalares. A ação enzimática reduz fortemente as ligações entre as fibras ao decompor a celulose, o que permite reduzir o uso de tratamento mecânico e o consumo energético como pretendido (Anderson et al., 2014).

2.2.2.3 Oxidação mediada por radical TEMPO

Da investigação recente de procedimentos químicos surge a oxidação mediada por TEMPO, na qual são introduzidos grupos carboxílicos e aldeídos na superfície das fibras de celulose (Siró, 2010). A oxidação via N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina é o método mais promissor na medida em que se conseguem as celuloses com menor tamanho até à data alcançado.

Nesta reação de oxidação que utiliza o NaClO (hipoclorito de sódio) como oxidante e o NaBr (brometo de sódio) como catalisador, a celulose é oxidada seletivamente no carbono 6 (C6) a grupos carboxilo via oxidação primária a grupos aldeído. Os aldeídos, sendo produtos intermédios e termicamente instáveis, ao afetarem a dispersão da celulose oxidada em água são indesejáveis. Contudo, é sabido que um aumento da quantidade de NaClO na reação permite aumentar a quantidade de grupos carboxilo, por intermédio da oxidação adicional dos grupos aldeído formados (Saito et al., 2009; Wu et al., 2012).

No caso de se ter celulose pura, a morfologia fibrosa inicial é mantida depois de submetida a oxidação por TEMPO. Isto porque, apenas ocorre oxidação na superfície das microfibrilas que se tornam carregadas negativamente, sendo este efeito que origina a repulsão das fibras proporcionando a separação (fibrilação) (Saito et al., 2007; Siró, 2010). A presença dos grupos carboxilos aniónicos entre as microfibrilas de celulose suplanta o número de ligações de hidrogénio interfibrilares nas paredes da fibra de celulose e é isso que provoca a repulsão eletrostática e por, conseguinte, a força de adesão entre as microfibrilas diminui (Fukuzumi et al., 2009).

No que diz respeito às reações secundárias, devem ser tidas em conta as condições de operação, uma vez que estas podem influenciar o grau de polimerização e inerentemente a força, comprimento e flexibilidade das fibrilas de celulose. Assim, é esperado que as reações se processem em modo básico ou neutro (Shinoda et al., 2012). Os tratamentos mecânicos seguintes dão origem a nanofibras de cerca de 3 a 15 nm de diâmetro.

2.3 Minerais argilosos fibrosos

Clarificados os conceitos respeitantes às nanofibras de celulose, procede-se à introdução das noções teóricas sobre os minerais, segundo constituinte principal do presente

trabalho. Deve ficar compreendida a estrutura e morfologia destes minerais para que se possa depreender sobre o comportamento destes e das nanoceluloses aquando da sua junção.

Com base na hierarquia de organização estrutural dos minerais argilosos, a sepiolite juntamente com a paligorsquite (também designada comercialmente por atapulgite) pertencem ao grupo de minerais silicatos. Embora haja dificuldade em definir o conceito de mineral argiloso devido à definição individual de cada um destes termos, poder-se-á dizer que, minerais argilosos contemplam todos os minerais filossilicatos e minerais que tornam a argila plástica e que endurecem por secagem ou cozedura (Guggenheim and Martin, 1995).

O mineral argiloso pode ser encontrado em vários sedimentos (lacustres ou marinhos) e solos áridos, desde que neles esteja presente água. É pela presença da água que se forma a argila e é por isso que estes minerais são também definidos como silicatos de alumínio hidratados. Além de silício e também alumínio, os minerais de argila podem incluir elementos de ferro, magnésio e em menores quantidades o cálcio, o sódio e potássio, entre muitos outros. Estes materiais naturais apresentam-se como partículas finas, por norma de tamanho inferior a dois micrómetros.

A formação destes minerais fibrosos pode advir de uma série de processos em que atuam os agentes ambientais. São o transporte de detritos por ação do vento, a modificação de cinzas vulcânicas, entre outros. De várias hipóteses enunciadas, a paligorsquite e sepiolite procedem sobretudo de solos condicionados por flutuações de caudal de água, como por exemplo em cones aluviais que levam à transformação de esmectite rica em magnésio / serpentina, e magnesite nos minerais referidos (Bouza et al., 2007; Eylu, 2002). Para além desta condição, a formação dos minerais fibrosos é favorecida por um meio envolvente alcalino (pH alto) e pela atividade dos elementos magnésio (Mg) e silício (Si). (Bouza et al., 2007; E. Christidis, 2009)

Quando estes minerais são encontrados em ambiente continental, diz-se que provém de um processo de sedimentação das rochas que é segmentado por fases autigénicas. Por outro lado, a deteção destes minerais em ambientes marinhos pode resultar do processo de diagénese em que os sedimentos móveis passam a rochas sedimentares compactas. É também sabido que nestes ambientes, a formação autigénica da paligorsquite depende de substratos que são usualmente esmectite, resíduos de origem vulcânica (é do vidro vulcânico e da

esmeectite que vem o Al e Fe presente na paligorsquite) e a forte presença de silício na água intersticial dos solos.

O mecanismo de formação em solos áridos ocorre devido ao facto das águas do solo serem ricas em silício e magnésio de tal forma que os silicatos de magnésio precipitam. Os detritos minerais do solo como é exemplo a esmeectite e ilite são instáveis em solos concentrados em Si e Mg, pelo que sofrem fenómenos de evaporação e posterior dissolução, dando origem aos então minerais sepiolite e paligorsquite. A existência destes minerais em ambientes áridos é relativamente abundante, mas sem apresentar claramente viabilidade económica, isto porque os depósitos contêm uma percentagem significativa de detritos impuros. (E. Christidis, 2009)

2.3.1 Estrutura cristalina da sepiolite e paligorsquite

Tanto a sepiolite como a paligorsquite são aluminosilicatos de magnésio fibrosos hidratados cuja estrutura cristalina é reconhecida como 2:1, isto é, formada por 2 camadas de sílica tetraédrica que encaixam com 1 camada central de magnésio octaédrico (ilustrado na **Figura 2.4**).

Em contraste com o típico grupo de minerais filossilicatos, as folhas tetraédricas contêm átomos de oxigénio apicais em várias direções, além do plano contínuo de átomos de oxigénio basais como é característico. São os oxigénios apicais que dão origem a uma tira ou fita que se prolonga em toda a extensão de comprimento, os quais se vão unir ao metal que estiver próximo, comumente iões de Mg ou Al. Esta união forma uma fração do que se define por unidade de coordenação da folha octaédrica. A inversão do sentido dos átomos de oxigénio apicais nas extremidades de cada tetraedro para além de permitir a ligação entre fitas por ligações covalentes de siloxano (Si-O-Si), é responsável pelo aspeto fibroso do mineral. (Galan, 1996; Serratos, 1979). A formação destas fitas dá origem a longos canais/túneis livres em toda a extensão do comprimento da fita. Estes canais são ocupados fracionalmente por água e apresentam tamanha relevância nas propriedades de interesse destes minerais (ver **Figura 2.3**)

Para além da água zeolítica no exterior dos canais, nos cantos do plano octaédrico os cations de magnésio presentes estão também sujeitos a unirem-se a moléculas de água, para além de os grupos hidroxilo existentes poderem conectar-se a certos átomos de Mg. Para

temperaturas entre 100 e 300 °C a água zeolítica é facilmente removida na sepiolite. (Benny Kian Goan, 2012; Post et al., 2007; Serratosa, 1979) As ligações de hidrogénio desta água ao reagir com os grupos hidroxilos que estão mais próximos provocam a perda de metade das moléculas de água conectadas, isto para temperaturas de 300 °C no ar e 175 °C em vácuo. Sendo assim, a quebra da rede de ligações de hidrogénio desmonta a rotação das fitas e a aproximação entre estas dá origem a alterações na estrutura cristalina, fenómeno que é designado por dobramento cristal (Benny Kian Goan, 2012; Serratosa, 1979).

Como efeito direto, os túneis encolhem devido a perda de volume levando a modificações na topografia da superfície. Por ventura, facilmente se retrocede à estrutura inicial em normais condições ambientais de temperatura e humidade com a absorção de água (Benny Kian Goan, 2012; Serratosa, 1979). No que diz respeito à paligorsquite, a diferença está que a perda de água e o consequente fenómeno de dobramento ocorre a temperaturas menores relativamente à sepiolite.

A fórmula química genérica da paligorsquite (David Barthelmy, 2016) é $(Mg, Al)_2Si_4O_{10}(OH).4(H_2O)$ da sepiolite (David Barthelmy, 2016) é $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2.6(H_2O)$, sendo que o magnésio pode ser parcialmente substituído pelo elemento alumínio na estrutura química.

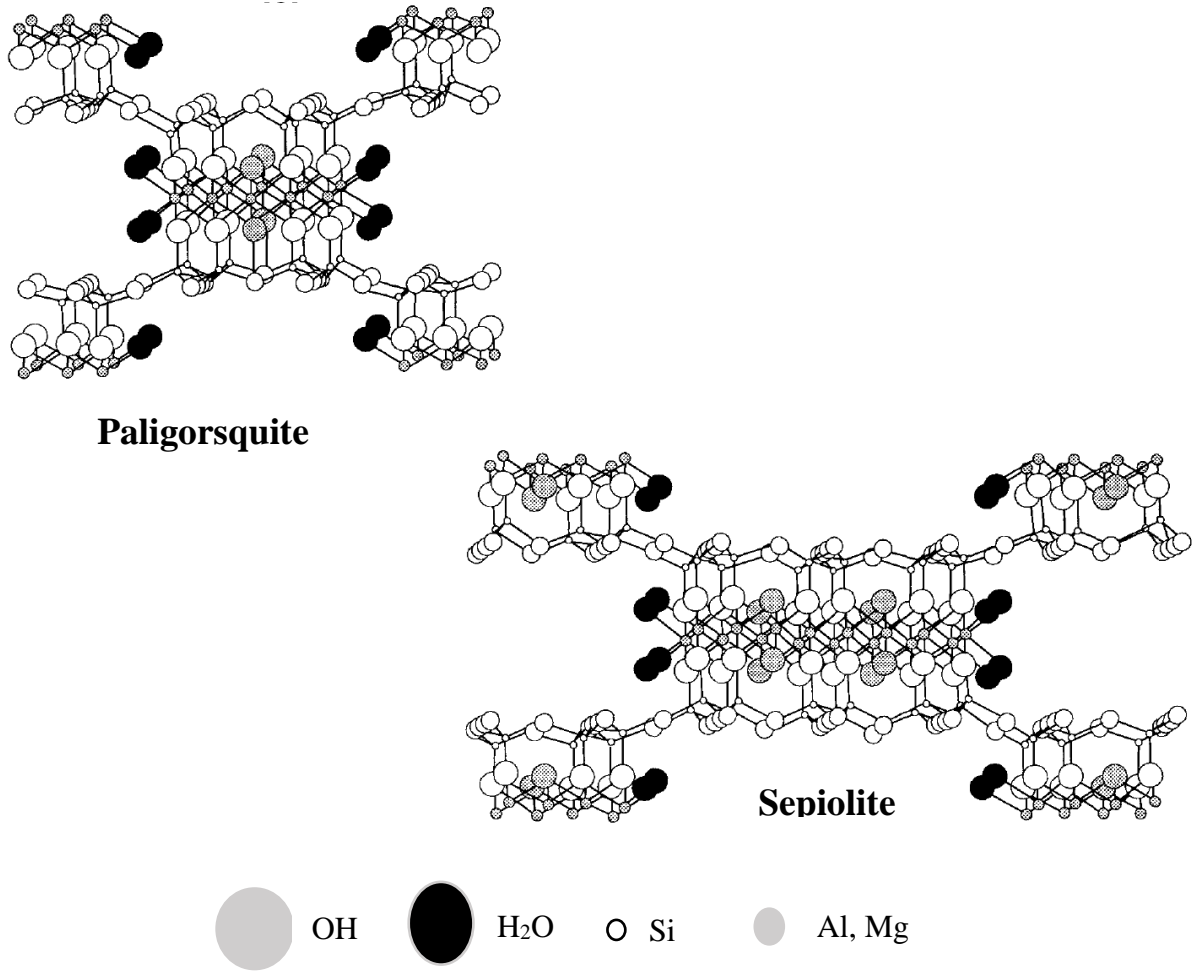


Figura 2.3 - Estrutura dos minerais paligorsquite e sepiolite (Adaptado de (Bott, 2014; Galan, 1996)

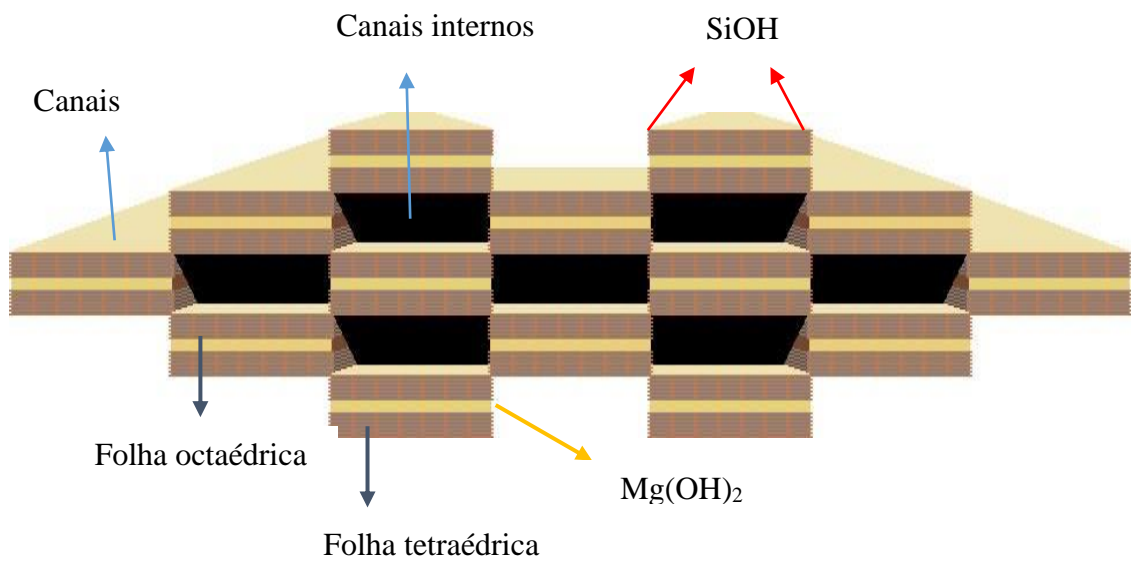


Figura 2.4 - Estrutura da paligorsquite (outra perspetiva).

1.3.2. Morfologia da sepiolite e paligorsquite

A escolha dos minerais fibrosos, em particular a sepiolite e paligorsquite resulta muito das particularidades da sua morfologia. É necessário entender e saber de antemão qual o aspeto estrutural interno mas também superficial, com particular interesse nos sítios ativos e disponíveis destes minerais para se proceder às ligações com as nanofibras de celulose.

Em primeiro lugar, as partículas minerais assemelham-se a fibras cujo comprimento pode tomar valores entre 0,2 a 2 μm , e largura desde 10 a 30 nm. Os canais longitudinais ao longo do eixo da fibra têm dimensões iguais a $3,6 \times 10,6 \text{ \AA}$. (Post et al., 2007).

Tanto a sepiolite e paligorsquite possuem vários centros ativos, nomeadamente os iões de oxigénio nas folhas tetraédricas ao longo das fitas (Serratos, 1979). As moléculas de água coordenadas a iões de magnésio (posicionados de lado nas fitas) (ver **Figura 2.4**) constituem também um ponto de interação, sendo que um átomo de H por cada molécula de H_2O induz ligações de hidrogénio com oxigénios da fita mais próxima. Por fim, os grupos silanol (SiOH) estão em destaque pela forte abundância das folhas de sílica tetraédricas nas superfícies externas das fitas. A carga das ligações Si-O-Si quebradas é equilibrada com a junção a átomos de H ou a grupos hidroxilo, o que dá origem novamente a grupos silanol. Estes grupos encontram-se ao longo de todo o comprimento da fibra e a sua presença pode inferir sobre as imperfeições cristalinas, isto porque, se a estrutura cristalina se mostrar bastante compacta, então há menos arestas ou extremidades disponíveis e portanto menos grupos silanol. No caso de partículas fibrosas com uma superfície rugosa verifica-se maior número de grupos Si-OH. Relativamente ao mineral paligorsquite, este tem menor número de grupos silanol comparativamente à sepiolite, o que é consistente com a sua menor área de superfície específica (Serratos, 1979).

A relevância dos grupos silanol são as ligações covalentes que estes podem formar com compostos orgânicos. As reações com reagentes orgânicos podem ocorrer tanto em fase de vapor como em solução com solventes orgânicos inertes (Serratos, 1979).

De todas estas características, importa salientar a semelhança destes minerais às fibras de nanocelulose. Também de forma igual às nanoceluloses, os minerais fibrosos apresentam uma elevada razão comprimento- largura e conseqüentemente uma elevada área de superfície. Estes atributos conferem aos minerais a nanoporosidade que é responsável pela elevada e seletiva capacidade de adsorção. Como também já se referenciou, os grupos silanol sobre a

superfície externa e os diferentes tipos de água são elementos chaves nas propriedades da superfície, determinando a eficácia da interação entre os elementos que formam a estrutura do material. É por bem mencionar a estrutura em bloco com fitas paralelas ao eixo das fibras, pois a existência de cavidades internas denominadas por canais ou túneis define a superfície interna, ao passo que externamente se verifica uma superfície aberta ou livre. E é nas extremidades da superfície externa que se situam os grupos Si-OH, projetando-se grupos hidroxilo (OH) disponíveis para interagir com outros componentes, nomeadamente as nanofibras de celulose (Galan, 2011).

2.3.2 Propriedades físico-químicas e aplicações

A grande atratividade por estes minerais argilosos advém fundamentalmente de três aspetos: a elevada área de superfície, da morfologia acicular de partícula e a formação de canais enquanto característica estrutural.(Haden, 1961; Murray, 2000) Como resultado destas propriedades são atribuídas à paligorskite e sepiolite inúmeras aplicações em diversas áreas, as quais se apresentam sumariamente na **Tabela 2-1**.

Aquando de uma forte substituição do elemento magnésio pelos elementos alumínio e ferro na camada octaédrica, a carga das partículas aumenta pelo que aliado a uma área de superfície específica considerável confere a ambos os minerais a excelente capacidade de absorção. Normalmente existem três locais de sorção, que podem ser os iões de oxigénio no plano tetraédrico, alguns iões que induzam a permuta iónica e os grupos silanol ao longo do eixo da fibra (Bilotti and Mary, 2009; Galan, 1996). Esta capacidade de absorção de água e até óleos e gorduras é maior que noutras argilas e é consequência de alta porosidade mas acima de tudo de uma baixa densidade relativa.

De entre os minerais argilosos, a sepiolite é que apresenta maior área de superfície, cerca de 300 m²/g (Bilotti and Mary, 2009). Fora isso, contém grande quantidade de grupos silanol o que explica o carácter hidrofílico do mineral.

As experiências mais recentes mostram que a sepiolite e a paligorskite podem também ser aplicados a revestimentos como é o caso do papel químico usado em cópias de documentos ou formulários.

Além do potencial de aplicação destes minerais, é pertinente a vantagem face a outros materiais sintéticos uma vez que as argilas são produtos naturais, logo o baixo custo associado desencadeará maior investigação no futuro (Haden, 1961).

Tabela 2-1 -- Aplicações da sepiolite e paligorsquite (adaptado de Murray, 2000)).

Adesivos	Fertilizantes em suspensão	Agentes de enchimento “ <i>fillers</i> ”
Produtos farmacêuticos	Tintas	Absorventes de pavimento
Fluidos de perfuração	Absorventes de poluentes tóxicos	Construção civil (telhados)

2.4 Compósitos celulósicos com minerais – estado da arte

A abundância do polímero celulose e respetivas características morfológicas e estruturais, motiva a que sejam estudadas aplicações para nanopartículas de celulose. Começando pela matéria-prima, a celulose desde logo confere a biodegradabilidade na formação de novos materiais. Este é um ponto fulcral na medida em que, atualmente se presencia a escassez de fontes de energia não renováveis, como é o caso do petróleo - fonte de matéria-prima do plástico. Além da vantagem no âmbito da sustentabilidade, os compósitos a partir deste biopolímero apresentam outras propriedades interessantes que podem potencialmente ser utilizadas na área farmacêutica, ambiente, eletrónica e alimentar. Esta é portanto, uma possível utilização das partículas nano celulósicas – formação de filmes de embalagem de produtos alimentares ou material médico que devido à baixa densidade e alta resistência a tração reforçam a qualidade da embalagem.

As experiências até agora conseguidas, fazem uso de nanoceluloses produzidas a partir de oxidação química via *TEMPO* ou por pré-tratamento de carboximetilação e minerais lamelares como a montmorillonita ou vermiculite. A **Tabela 2-2** resume esquematicamente os pontos a destacar dos vários estudos feitos a partir destes materiais.

Tabela 2-2- Referências da literatura que fazem uso de nanoceluloses e minerais lamelares para produção de filmes compósitos.

Autores	Sistema químico	Procedimento	Principais resultados e conclusões
(Aulin et al., 2012)	<ul style="list-style-type: none"> • NFC produzidas por pré-tratamento de carboximetilação com posterior passagem num homogeneizador de alta pressão; • Mineral Vermiculite (VER) 	<ul style="list-style-type: none"> • Preparada suspensão aquosa de 0,2% de NFC e 0,2% de mineral-VER • A dispersão de NFC é adicionada à suspensão de VER cuja mistura é agitada por 24h seguindo-se homogeneização a alta-pressão • Filmes de NFC/VER com 0,5, 10 e 20% em peso de mineral são preparados. • Filmes formados em caixas de poliestireno com gramagens de 20 g/m² e 8 g/m². • Secagem natural. 	<ul style="list-style-type: none"> • Obtidos filmes finos, fortes e resistentes; • Microscopia eletrónica aponta uma dispersão homogénea do mineral na matriz de NFC; • A adição do mineral melhora as capacidades de barreira a oxigénio em condições de humidade relativa alta, face a filmes de NFC pura; • A transmissão de vapor de água é bastante reduzida pelo aumento da quantidade de mineral utilizado, em condições de humidade relativa elevada (50 e 80%).

Tabela 2-3- Referências da literatura que fazem uso de nanoceluloses e minerais lamelares para produção de filmes compósitos (continuação).

Autores	Sistema químico	Procedimento	Principais resultados e conclusões
(Wu et al., 2014)	<ul style="list-style-type: none"> • NFC via <i>TEMPO</i>; • Mineral Saponite (SPN) 	<ul style="list-style-type: none"> • Suspensão de SPN 2% é adicionada a suspensão de NFC 0,1%; • Mistura é agitada por 1 hora e de seguida vertida para caixa de Petri de poliestireno; • Secagem em forno a 40°C por 3 dias; • O filme formado na caixa é armazenado num ambiente a 23°C e a uma humidade relativa 50%; • Obtidos filmes de NFC/SPN com vários rácios em peso. 	<ul style="list-style-type: none"> • As superfícies de SPN e NFC carregadas negativamente possibilitam uma boa dispersabilidade em água. • Propriedades mecânicas dos filmes NFC/SPN variam com o conteúdo de mineral. A resistência à tração aumenta com o aumento até 10% de mineral. Depois, diminui, possivelmente devido à agregação das partículas do mineral no interior da matriz do compósito.
(Wu et al., 2012)	<ul style="list-style-type: none"> • NFC via <i>TEMPO</i>; • Mineral Montmorilonite (MTM) 	<ul style="list-style-type: none"> • Suspensão de MTM 2% é adicionada à suspensão 0,1% de NFC sob 1 hora de agitação; • Mistura é vertida para caixa de Petri de poliestireno e seca a 40°C por 3 dias; • O filme obtido é armazenado a 25°C e a humidade relativa 50%. • São produzidos filmes de NFC/MTM com vários rácios em peso. 	<ul style="list-style-type: none"> • Os filmes contendo 5% de MTM apresentam excelentes propriedades mecânicas, que resultam da excelente dispersão homogênea das partículas lamelares do mineral MTM na matriz de NFC, formando pontes de hidrogénio e interações eletrostáticas nas interfaces entre o mineral e a nanocelulose.

A escolha do processo de produção de nanoceluloses via oxidação é a mais promissora, pois conseguem-se nanofibrilas de celulose com maior relação comprimento/largura (Wu et al., 2012), que potenciam o aumento das resistências à tração e propriedades de barreira do compósito.

As qualidades mecânicas do compósito resultam muito do grau de cristalinidade da matriz (NFC), bem como do grau de polimerização. A existência de bastantes regiões cristalinas no interior da rede proporciona o aumento da resistência intrínseca do material face a forças externas (Klemm et al., 2011). Para um grau de polimerização elevado, as cadeias de celulose têm maior resistência à tração (Junka, 2014).

No que diz respeito às propriedades de barreira, estas têm despertado bastante atenção devido à formação de um “caminho tortuoso” (ver **Figura 2.5**) pelo qual as nanopartículas de celulose são responsáveis. Esta propriedade de barreira é reforçada pelo uso de minerais argilosos cuja estrutura em camada evidencia a intransponibilidade dos filmes. Este caminho torna-se um obstáculo à passagem fácil de substâncias, sendo útil em filmes de nanocelulose e/ou nanocompósitos não só para embalagens mas como retardantes de chama. Assim como para as propriedades mecânicas, a impermeabilidade das nanoceluloses advém de uma rede cristalina densa. Embora a celulose tenha caráter hidrofílico, a desintegração das fibras diminui a permeabilidade ao vapor de água e oxigénio, sustentando a afirmação anterior. Em filmes e revestimentos com estes componentes, é claramente interessante usar as nanopartículas de celulose juntamente com minerais uma vez que, filmes unicamente de celulose mostram ser degradáveis em atmosferas com alta humidade, o que se contraria com a junção de minerais (Dufresne, 2013; Kumar et al., 2014).

Estes constam ser os principais resultados da combinação dos materiais, nanoceluloses e minerais lamelares. No presente trabalho, é testada a formação de filmes de NFC via *TEMPO* com minerais fibrosos, tendo por objetivo verificar se os resultados se mantêm promissores por alteração do tipo de mineral.

De acordo com (Ming et al., 2016), o potencial de minerais argilosos é vasto mas a sua aptidão fica condicionada a uma boa dispersão e estabilidade em suspensões aquosas. Estes possíveis obstáculos derivam da heterogeneidade da superfície das partículas (fortes interações eletrostáticas entre componentes) que propicia a aglomeração entre estas. O que este estudo apresenta é a capacidade que as nanoceluloses produzidas por oxidação química via *TEMPO* têm em dispersar uma suspensão aquosa de argila, verificando-se que o conteúdo de carboxilos em NFC (facilmente ajustado pela dosagem do reagente NaClO usado durante a

oxidação química) influencia significativamente a repulsão estática entre as partículas de argila na tal suspensão.

A boa dispersão em água das NFC e minerais silicatados tipo lamelar juntamente com a baixa energia interfacial entre estes componentes nos filmes resultantes significa a existência de uma boa interface entre a matriz NFC e o *filler* mineral, resultado que provém de ligações de hidrogénio e interações iónicas. As interações eletrostáticas entre as nanoceluloses e os minerais filossilicatos dão-se entre os grupos polares, tais como os grupos hidroxilo e carboxilo (COO^-Na^+) das nanofibras e os grupos de óxido de magnésio (MgO^-Na^+) do mineral (Wu et al., 2014).

Esta situação é contrária quando é adicionado *filler* (carbonato de cálcio) durante a fabricação de papel, facto que se deve à fraca compatibilidade físico-química (que é o mesmo que dizer baixa adesão) entre as fibras e o *filler*. Como consequência, geralmente as propriedades de resistência mecânica do papel ficam limitadas com a introdução de grandes quantidades de *filler* (Gamelas and Ferraz, 2015).

De acordo com a informação citada, pode depreender-se que as nanofibras de celulose e minerais de argila lamelares exibem boa conexão, muito devido às características morfológicas e estruturais individuais.

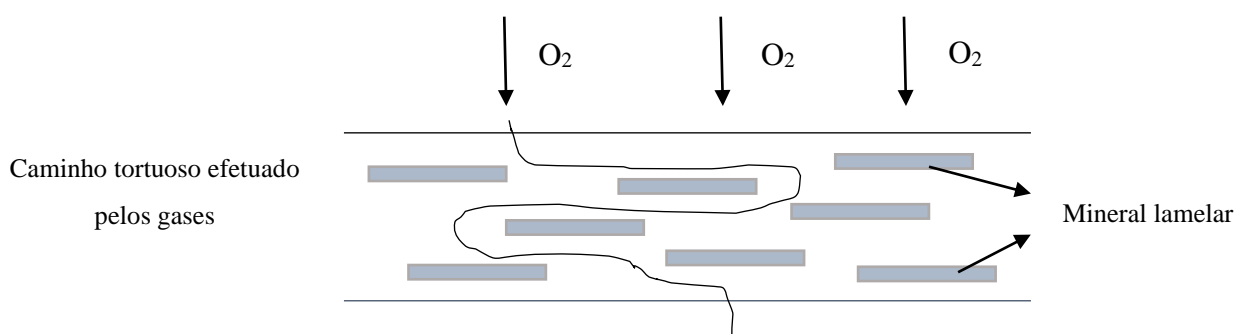


Figura 2.5- Representação esquemática da capacidade de barreira a gases dos filmes nanocompósitos NFC/mineral lamelar.

Capítulo 3

3 Materiais e métodos

3.1 Materiais

A nanocelulose utilizada neste trabalho foi produzida a partir de pasta kraft branca de *Eucalyptus globulus* por oxidação química via *TEMPO* seguida de homogeneização, nas instalações do RAIZ (Instituto de Investigação da Floresta e Papel, Aveiro). Em específico, as fibras de eucalipto (previamente refinadas a 4000 rev. num refinador tipo PFI) foram dispersas em água destilada contendo os reagentes: TEMPO (0,016 g por g de fibras) e NaBr (0,1 g por g de fibras). A mistura foi então agitada por 15 min à temperatura ambiente por forma a assegurar uma boa dispersão dos componentes. De seguida, foi adicionado NaClO (5 mmol/g de fibras) enquanto o pH do meio era ajustado a 10, pela adição de gotas de NaOH 0.1M. A reação foi considerada completa após 2 horas, quando o pH estabilizou em 10. Por fim, as fibras oxidadas foram posteriormente filtradas e lavadas com água destilada, seguindo-se a etapa de tratamento mecânico por homogeneização, onde foram feitas duas passagens no homogeneizador. A amostra resultante foi identificada como NFC 2P5R.

Quanto aos minerais argilosos usados, estes foram: nano sepiolite, micro sepiolite e micro paligorsquite de designação comercial *Adins Clay NC*, *Pansil* e *Cimsil G-30* respetivamente. As amostras foram fornecidas pela Tolsa SA – Madrid, Espanha. De mencionar que uma das amostras (nano sepiolite) foi processada por tratamento químico,

sendo que as outras receberam algum tratamento mecânico relativamente ao tamanho de partícula (micronização).

Previamente à produção de filmes, objetivo principal desta dissertação, foi caracterizada a matéria-prima de todo o trabalho. Fala-se da nanocelulose e dos minerais.

3.2 Caracterização da nanocelulose

A nanocelulose foi caracterizada determinando três parâmetros habituais: a consistência, o rendimento e o teor de carboxilos.

3.2.1 Consistência

A medição da consistência das NFC é um procedimento bastante simples. Note-se que normalmente são produzidas nanoceluloses com consistência entre 0,8 e 1,5%. Inicialmente são pesadas duas caixas de *petri* vazias e a seguir são novamente pesadas com amostra de nanocelulose. Posteriormente as caixas de *petri* com a amostra são levadas a uma estufa onde são secas a 105 °C por 24h até massa constante. No fim deste tempo, é pesado o material e a consistência é calculada pela seguinte expressão:

$$\text{Consistência (DC)\%} = \frac{\text{massa de pasta seca}}{\text{massa de suspensão}} \times 100 \quad (1)$$

3.2.2 Rendimento

O procedimento que visa o cálculo do rendimento da produção de material nanofibrilar a partir da celulose inicial é à semelhança da consistência, um processo simples mas com mais operações. Segue abaixo a descrição por etapas.

- Dilui-se a amostra original 2P5R cuja consistência é 0,85% para 0,2% e agita-se por 1 hora;

- São pesados 2 tubos de Falcon vazios. São encheidos os tubos com a suspensão 0,2% e pesados de novo para obter a massa de suspensão contida nos tubos;
- Os tubos são submetidos a centrifugação a 9000 rpm por 30 minutos;
- É eliminado o sobrenadante formado após a centrifugação;
- De seguida, os tubos de Falcon são levados a estufa a 105 °C por 24h;

No fim é pesado o material seco e calculado o rendimento pela expressão;

$$\text{Rendimento \%} = \left[1 - \left(\frac{\text{massa de sedimentado}}{0,002 \times \text{massa de suspensão}} \right) \right] \times 100 \% \quad (2)$$

3.2.3 Teor de carboxilos

Como já referido, o teor de grupos carboxilos nas nanoceluloses é bastante relevante pois permite inferir acerca da capacidade de ligação destas com outros materiais, uma vez que a carga aniónica das fibrilas advém da ionização destes grupos. Para além disso, os grupos iónicos importam na capacidade de *swelling* das fibras assim como para propriedades óticas e de força no fabrico de papel. A determinação dos grupos carboxilo pode ser feita por vários métodos, sendo que a titulação condutimétrica é a mais comum.

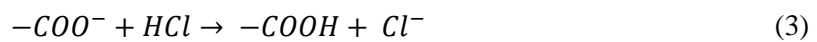
O procedimento adotado em laboratório foi semelhante aos existentes, segundo a norma SCAN-CM 65:02 (Scan-test, 2002), ajustando-se apenas as quantidades de reagentes envolvidas. Em algumas medições, acrescentou-se ainda NaCl à mistura com o intuito de aumentar a condutividade do meio e desta forma melhorar a precisão da determinação. Segue-se abaixo a abordagem efetuada:

- Pesar uma quantidade de gel de NFC, cuja consistência é igual a 0,85%, que permita obter cerca de 100 mg em base seca;
- Adicionar 45 mL de água;
- Adicionar 7 mL de solução de NaCl (0.01 M);
- Agitar durante 1 hora para ter uma dispersão homogénea;
- Adicionar HCl (0.01M), até a suspensão ter pH igual a 3;
- Deixar a mistura em agitação por 10 minutos antes da medição;
- Titular com NaOH (0.01M), adicionando 0.5 mL de cada vez;

- Terminar a titulação quando a condutividade final for próxima do valor inicial.

A compreensão desta técnica pode ser simplificada em três fases distintas, que se seguem a um pré-tratamento inicial.

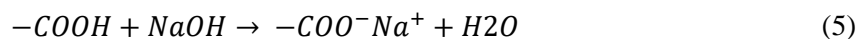
No pré-tratamento é usado ácido clorídrico, o qual é responsável pela alteração das fibras para a forma protónica por reação com os grupos H^+ do ácido (ver Equação 3). Nesta etapa inicial é medido o pH a cada adição de HCl à solução de nanoceluloses.



Após a estabilização do pH da amostra de NFC a 3 com a adição de HCl, segue-se a titulação com hidróxido de sódio, NaOH. Numa 1ª fase, a condutividade da solução decresce, quando os grupos acídicos fortes são neutralizados com NaOH. Isto porque, para uma mesma concentração, o ião H^+ (ião mais pequeno) conduz mais facilmente a corrente do que o Na^+ , assim a adição de iões Na^+ induz o decréscimo da condutividade. (ver Equação 4)



Posteriormente, na fase 2, dá-se a neutralização dos grupos carboxilos, momento em que a condutividade se mantém inalterada. Os iões de Na^+ são absorvidos como contra iões dos grupos carboxilos e os protões dissociados são neutralizados pelos iões hidróxido OH^- . Como os iões COO^- e Na^+ não estão dissociados, a condutividade atinge um valor mínimo constante. (ver Equação 5)



Por último, com a contínua adição de NaOH que fica em excesso, os iões Na^+ e OH^- ficam livres e portanto, a condutividade torna a aumentar.

A determinação do teor de grupos carboxilos é dada pela construção do gráfico da condutividade ($\mu S/cm$) em função do volume (mL) de NaOH adicionado, no qual importa a diferença de volume da solução de NaOH adicionada entre os pontos de equivalência. (ver **Figura 3.1**) A expressão que permite o cálculo do teor de grupos carboxilos (mmol/g) é:

$$[COOH] = \frac{(V2 - V1)}{m} \times C_{NaOH} \quad (6)$$

Sendo V2 e V1 os volumes (mL) no momento em que a condutividade é constante, m (g) a massa de NFC utilizada (em base seca) e C_{NaOH} (mmol/mL) a concentração da solução de NaOH.

A verificação dos pontos de equivalência é dada pela imposição de ajuste linear aos pontos antes e depois da curvatura, sendo que a linha horizontal indica o valor dos volumes V1 e V2, como é exemplificado na **Figura 3.1**.

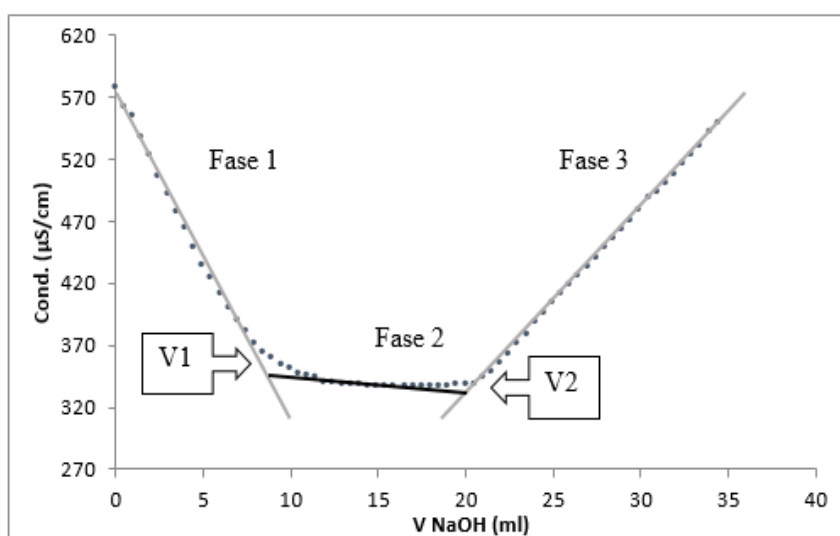


Figura 3.1 - Representação do método gráfico usado para a determinação de grupos carboxílicos

3.3 Caracterização dos minerais fibrosos

No que diz respeito aos minerais, a sua caracterização foi feita quanto ao tamanho e forma das partículas utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varrimento de alta-resolução, quanto à composição química por *FTIR-ATR* e quanto às fases inorgânicas presentes e portanto a sua pureza através da difração de raios-X. A estabilidade térmica foi ainda analisada por *TGA-DSC*.

3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varrimento

A análise de Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) foi usada no presente trabalho com o intuito de obter informações acerca do tamanho e aparência morfológica das partículas dos minerais, ao serem produzidas imagens de elevada ampliação. Trata-se de uma técnica fortemente utilizada na análise de materiais. O seu princípio de funcionamento é mediado pela emissão de um feixe de elétrons de elevada energia focado para a superfície do material, neste caso os minerais fibrosos. Por norma, a amostra deve encontrar-se no estado sólido e ser condutora, possibilitando a interação dos elétrons do feixe com a superfície e desta forma serem produzidos sinais, dos quais se retiram as informações pretendidas.

A amostra de mineral foi colocada num porta amostras (suporte) sobre fita de carbono, ligeiramente comprimida e de seguida deu entrada no microscópio. Esta análise foi realizada no aparelho *Zeiss Merlin* e as ampliações utilizadas para cada mineral foram 5 000x, 20 000x e 40 000x.

3.3.2 Espectroscopia de infravermelho com reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

A utilização deste método de análise deve-se ao interesse em obter informação sobre a estrutura química das amostras, nomeadamente sobre a presença de certos grupos funcionais nos minerais. Esta técnica é de baixa complexidade mas eficaz, sendo apenas precisa uma pequena quantidade de amostra.

Antes de prosseguir para a análise dos respetivos espectros, é conveniente introduzir alguns conceitos teóricos sobre a energia vibracional das moléculas. Esta energia é dependente das vibrações dos átomos nas ligações covalentes. Se idealizarmos uma mola elástica, a ligação covalente é o que mantém os átomos afastados por uma distância chamada de comprimento de ligação de equilíbrio. Quando é aplicada à ligação covalente uma força de compressão ou de distensão, os átomos sofrem uma vibração que se denomina por alongamento (*stretching*). As vibrações a que os átomos são alvos podem ser vibrações de alongamento simétricas e assimétricas segundo variações no comprimento de ligação. Existem também as vibrações de deformação (*bending*) cujas alterações se verificam nos ângulos de ligação. A frequência de vibração é influenciada pelo peso molecular dos átomos na ligação covalente para vibrações do tipo *stretching*. Isto é, se o peso molecular dos átomos

aumentar, verifica-se tendencialmente uma diminuição na frequência de vibração. Logo, diz-se que a frequência de vibração é função da massa dos átomos e por isso é característica única para cada ligação.

Assim sendo, a identificação dos grupos funcionais resulta da absorção de radiação da amostra num comprimento de onda específico, que é detetada pelo aparelho e traduzido através de um espectro. (Wade and Simek, 2013)

O equipamento utilizado nesta análise foi o espectrómetro JASCO FT/IR- 4200 numa gama de 600-4000 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} e um número de scans de 128.

3.3.3 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X tem como propósito detalhar a composição química e estrutura cristalográfica de diversos materiais (naturais ou processados) que se pretenda estudar. A caracterização estrutural da amostra é feita com base na incidência de um feixe de raios-X com comprimento de onda conhecido e na medição da interação deste com a amostra. Desta interação, obtêm-se ângulos de difração (conhecido por ângulos de Bragg 2θ) a partir dos quais são calculáveis a distância interplanar do cristal, permitindo a identificação dos compostos.

A representação da intensidade da radiação difractada em função do ângulo de Bragg resulta em vários picos que são característicos de cada composto segundo a sua posição, intensidade e forma. A análise dos picos em cada difractograma permite a respetiva análise quantitativa já que a altura dos picos é dependente da concentração de certo composto na amostra estudada.

Os resultados obtidos referentes a esta técnica foram conseguidos no difractómetro Philips X'Pert segundo a configuração Bragg com a fonte $\text{Co-K}\alpha$ ($\lambda = 1,79 \text{ \AA}$), uma corrente de 35 mA e uma aceleração de 40 kV. Os dados foram recolhidos segundo o método de contagem de passo (passo 0.025° e tempo de 1s) no intervalo 2θ de $5-60^\circ$ (Alves, 2012).

3.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica consiste na avaliação da perda de massa da amostra sob influência da variação de temperatura, para uma taxa de aquecimento estabelecida. O resultado pode ser lido através de um gráfico onde é registado a massa em função da temperatura, e tem por intuito a avaliação da estabilidade térmica da amostra. A técnica permite tirar ilações acerca dos diferentes fenómenos que ocorrem no material, como a adsorção ou degradação. Dos perfis obtidos, pode determinar-se a temperatura de degradação, T_D (correspondente à temperatura para qual se verifica uma perda de massa significativa). A análise termogravimétrica no presente trabalho foi feita recorrendo ao equipamento *TA Instruments SDT Q600*, com o aquecimento das amostras a uma taxa de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 1000 °C. As massas de minerais utilizadas foram de 4 a 7 mg.

3.4 Caraterização dos filmes compósitos

De forma análoga à caracterização dos minerais, foram utilizadas na caracterização dos filmes obtidos as técnicas de microscopia eletrónica de varrimento, espectroscopia de infravermelho com reflexão atenuada (*FTIR-ATR*) e análise termogravimétrica. Adicionalmente foi feita a medição de transparência dos filmes e das suas propriedades mecânicas. Como grande parte das técnicas aqui enunciadas já foi apresentada no presente capítulo, apenas se acrescentarão conceitos teóricos relativamente aos métodos das análises adicionais que são relativos a propriedades de resistência mecânica e de transparência dos filmes.

3.4.1 Teste mecânico – Ensaio de tração

Os ensaios de tração são testes bastante relevantes na medida em que permitem analisar as propriedades mecânicas dos filmes. Dependendo da aplicação a que o material for sujeito, torna-se importante saber a resistência mecânica intrínseca face a uma força externa, e consequentemente a durabilidade do mesmo. Para isso, este teste é realizado sob determinadas

condições, como à temperatura de 23°C e 55% de humidade relativa, utilizando o equipamento *Twing-Albert Instrument Co., série EJA* com uma célula de 500 N de carga (ver **Figura 3.2**). Os filmes são previamente cortados em pequenos provetes retangulares com uma largura de 1,5 cm e comprimento de 7cm.

O teste inicia-se com o provete a ser puxado em duas extremidades opostas, na direção axial, em sentidos opostos. A força aplicada começa por alongar o material até ao ponto em que ocorre deformação plástica e posterior rutura. Assim, tem-se que à medida que a força é aplicada no material, as deformações ocorridas são medidas num gráfico de “força aplicada vs deformação”.

Deste teste, é calculado a tensão de rutura, alongamento até rutura e módulo de Young. A tensão de rutura é a resistência à tração dividida pela área de secção transversal do filme. O alongamento define-se como a deformação sofrida pelo papel até à rutura e o módulo de Young normalizado pela área da secção transversal do filme pode ser entendido como a medida de rigidez do material, sendo dado pelo declive máximo da curva de tração vs fração de deformação (ou seja, é o declive na zona elástica linear).

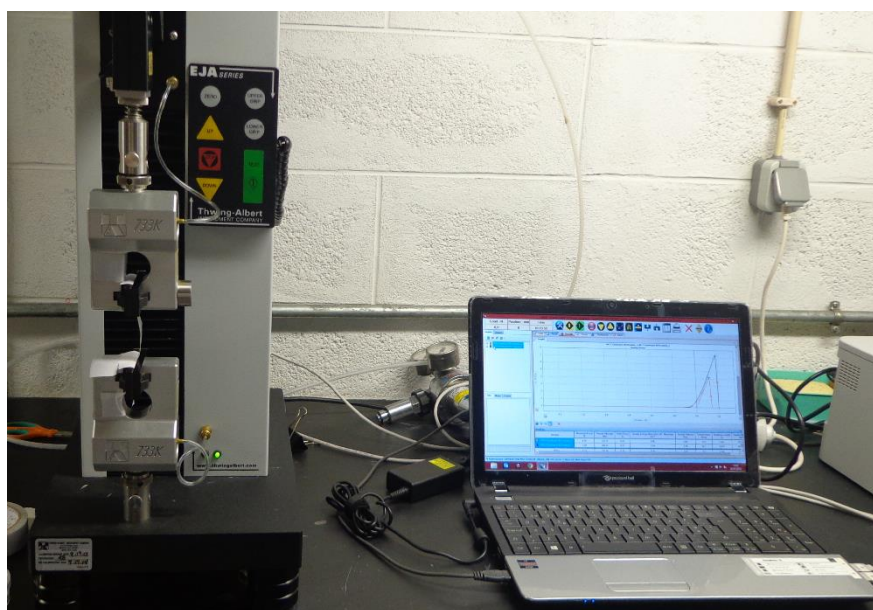


Figura 3.2 - Equipamento utilizado no ensaio de resistência mecânica.

3.4.2 Transmitância

Quando um raio de energia incide sobre uma superfície podem ocorrer três fenômenos óticos diferentes: a transmissão, absorção ou reflexão.

A transmissão refere-se ao processo em que o fluxo de energia incidente ultrapassa a superfície, normalmente do lado oposto ao lado incidente. Este é o processo que interessa estudar nos filmes obtidos. Quanto maior a transmissão, maior é a transparência da amostra ao comprimento de onda testado.

Os espectrofotômetros convencionais apresentam a configuração de duplo feixe, em que a saída do sinal é a razão entre o sinal que sai do feixe da amostra e o sinal do feixe da célula de referência. O resultado é demonstrado num gráfico de transmissão *vs* comprimento de onda.

O tipo de amostra é também uma condicionante para esta análise. Quando se trata de amostras líquidas, estas preenchem a célula de teste e não se antevê grandes dificuldades, ao contrário de amostras sólidas como é o presente caso. Todavia, os filmes foram cortados em pequenos retângulos que cobriram por inteiro uma face da célula, estando toda a face disponível para entrar em contacto com o feixe de luz incidente. (Bass et al., 2009)

No presente trabalho foram registados espectros de transmitância dos filmes na região do visível com uma velocidade de varrimento de 200 nm/min, utilizando células de quartzo e o equipamento *Jasco V550*.

3.5 Procedimento experimental usado para produção de filmes compósitos

A abordagem adotada para a preparação dos filmes compósitos tem por princípio as experiências feitas com os minerais lamelares (Aulin et al., 2012; Wu et al., 2012, 2014). As diferenças assentam sobretudo nos métodos de agitação/dispersão das suspensões de NFC e mineral. De forma simples, a metodologia utilizada neste trabalho é esquematizada como se mostra a seguir.

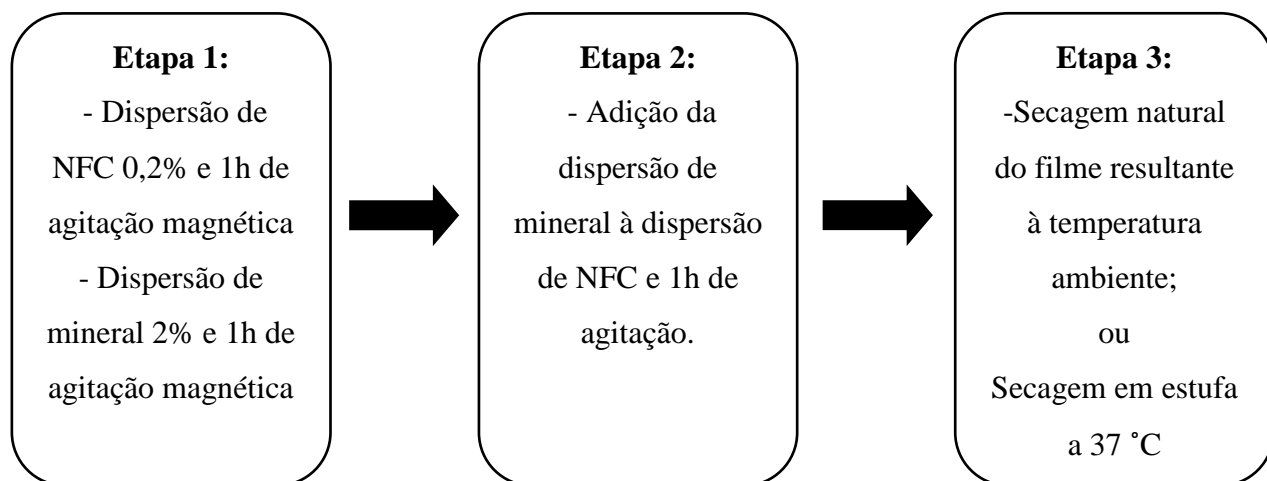


Figura 3.3- Esquema da metodologia experimental de produção de filmes compósitos.

desenvolvimento experimental sejam simples, sobretudo quando se pretende produzir os mesmos materiais via industrial. Além de serem recentes e poucos os estudos publicados sobre as nanoceluloses e minerais (ver secção 1.4), o trabalho laboratorial da presente dissertação tem por base a metodologia aplicada nesses mesmos trabalhos, sendo que o que mais difere entre eles seja o modo de agitação. Aqui foi testado o modo de agitação magnética tendo acabado por funcionar ao permitir o efeito de dispersão homogénea desejado.

De facto, os trabalhos já feitos com nanoceluloses e minerais remetem para a utilização de nanoceluloses cuja concentração seja de 0,2%. Ainda como tentativa, foi testada uma suspensão de NFC 0,4% também com as condições mencionadas anteriormente (**Figura 3.3**), todavia verificava-se a existência de aglomerados que condicionavam a rotação do magnete evidenciando uma má dispersão. A razão de ser deve-se à elevada viscosidade das nanoceluloses. Desta feita, foi então preparada uma suspensão a 0,2% a partir da solução mãe de NFC 2P5R 0,85%, em água ultrapura sob agitação magnética e à temperatura ambiente. Posto isto, assume-se uma suspensão 0,2% de NFC a utilizar em todos os filmes preparados.

Além da suspensão de NFC 0,2%, é preparada uma suspensão de mineral 2% também com água ultrapura, sob agitação magnética e à temperatura ambiente. De referir que nem todos os minerais (Clay-NC, Pansil e Cimsil G-30) se dispersam de igual forma em meio aquoso. Dos três minerais enunciados, o Clay-NC e o Pansil (ambos sepiolite) aparentam uma dispersão uniforme e homogénea, ao contrário do que se verifica com o Cimsil-G30, onde ao fim de poucos minutos já é visível a sua sedimentação, permitindo claramente a observação de 2 fases - o mineral e a água. De forma a contornar esta má dispersão, foram adicionados à suspensão do mineral Cimsil G-30 umas gotas de dispersante, como o polifosfato de sódio ou

poli-carbonato de sódio, que têm por função evitar a aglomeração do mineral e assim aumentar a qualidade da sua dispersão em água.

Na segunda etapa é retirada uma certa quantidade da suspensão de mineral para adicionar de seguida à suspensão de NFC, mistura que continua em agitação magnética por mais 1 hora e à temperatura ambiente. Tanto as quantidades a usar de NFC bem como a massa de suspensão de mineral a adicionar dependem dos rácios mássicos (NFC/mineral) que são pretendidos para cada filme. (ver respetivos cálculos no **Anexo B**).

Por fim, na terceira etapa, uma certa quantidade de mistura é vertida para caixas de Petri de poliestireno, cujo diâmetro é de 8 cm, onde permanece até evaporar toda a água a condições de temperatura ambiente, sem convecção forçada portanto. A quantidade de mistura necessária é calculada de forma a obter filmes com uma gramagem de 20 g/m². O tempo de secagem completa é em geral cerca de uma a uma semana e meia, dependendo também das condições atmosféricas no momento. Como expectável, as condições atmosféricas são um fator importante na medida em que podem condicionar o tempo de secagem e a “uniformidade” na secagem dos filmes. Por esta razão, foram adicionalmente produzidos filmes para secagem em estufa a 37 °C com sistema de convecção. Estes filmes foram mantidos a temperatura controlada por cerca de 48h. Os consequentes testes de caracterização permitirão perceber se as diferentes condições de secagem têm influência ou não nas propriedades dos filmes obtidos.

Por último, foi experimentado um sistema de agitação diferente, o banho de ultrassons. Este modo de agitação em complementaridade com a agitação magnética foi utilizado apenas para a agitação da suspensão final (a mistura das nanoceluloses com os minerais). O interesse em testar esta alternativa deve-se ao facto de alguns trabalhos anteriores fazerem uso de instrumentos de agitação mais fortes, como homogeneizadores de alta pressão.

A **Tabela 3-1** expressa os vários materiais compósitos de nanocelulose e mineral, produzidos para vários rácios entre os componentes.

Tabela 3-1 - Materiais compósitos produzidos e respetivos rácios mássicos de NFC/Mineral.

Rácio	Material		
90/10	NFC/Clay NC	NFC/Pansil	NFC/Cimsil
80/20	NFC/Clay NC	NFC/Pansil	NFC/Cimsil
50/50	NFC/Clay NC	NFC/Pansil	NFC/Cimsil
100/0	NFC		

Capítulo 4

4 Resultados e Discussão

O presente capítulo apresenta os resultados relativos à caracterização de matéria-prima (nanoceluloses e minerais argilosos) e dos filmes compósitos.

4.1 Caracterização da nanocelulose

A caracterização das NFC é uma etapa relevante, com particular interesse no cálculo de teor de carboxilos uma vez que está diretamente relacionado com a presença de uma superfície aniônica mais ou menos carregada, podendo influenciar a interação entre as nano e os minerais. A caracterização contemplou três propriedades, o teor de sólidos do gel NFC que é dado pelo valor da consistência, o rendimento do processo, ou seja, a quantidade de material nanofibrilado que foi produzido e por fim o teor de carboxilos presentes após a oxidação química via TEMPO.

O resultado obtido para a consistência e rendimento é um valor médio de duas medições, enquanto o teor de carboxilos (ver Anexo A, Figuras A.1 e A.2) é um valor médio de 7 medições. Os resultados finais são apresentados na **Tabela 4-1**.

Tabela 4-1 – Resultados da caracterização da nanocelulose utilizada.

Caracterização das nanoceluloses		
Consistência (%)	Rendimento (%)	Teor de Carboxilos (mmol/g)
0,85 %	~100 %	1,15 mmol/g

4.2 Caracterização dos minerais fibrosos

A presença de minerais remete para a importância do seu estudo, nomeadamente a observação e confirmação da morfologia fibrosa a partir da análise SEM, a presença de grupos funcionais relativos a estes minerais argilosos silicatados segundo a técnica de FTIR-ATR, a pureza quanto a fases inorgânicas através de Difração de raios-X e perfil térmico por análise TGA.

4.2.1 Análise da morfologia das partículas por SEM

As imagens apresentadas nas **Figura 4.1** a **4.3** são representativas dos 3 minerais em cada ampliação. Em cada imagem verifica-se o aspeto fibroso das partículas, sendo que na amostra de Cimsil G-30 (paligorsquite) observam-se ainda partículas em “bloco”, o que é atribuído à presença de contaminantes. Relativamente às amostras de sepiolite, ambos os minerais são similares e não aparentam conter impurezas.

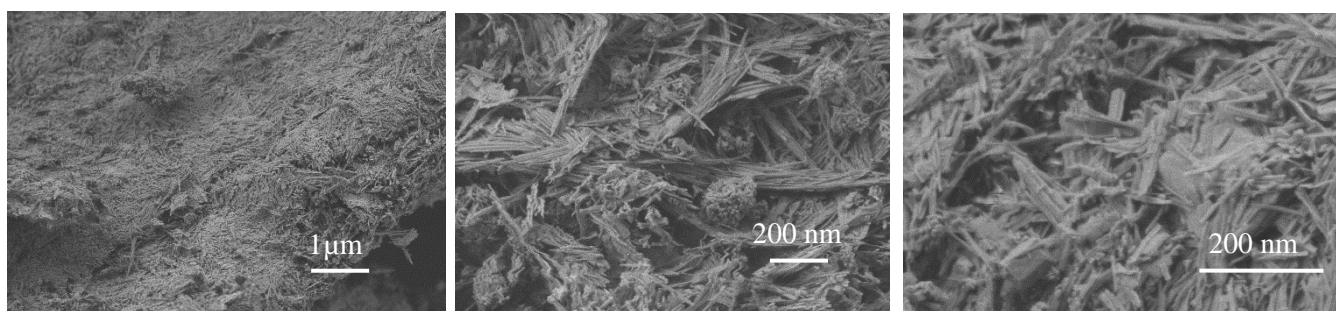


Figura 4.1 – Fotografias de SEM do mineral Cimsil G-30, micro paligorsquite (5 000x; 20 000x e 40 000x).

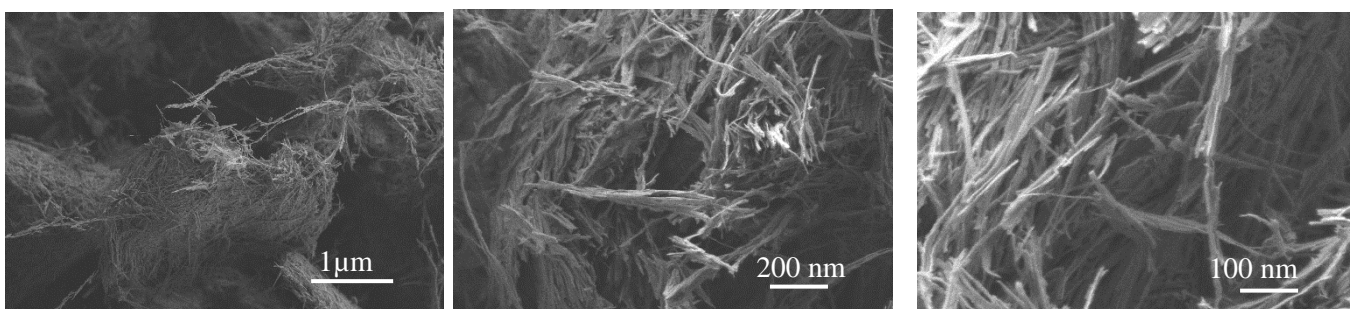


Figura 4.2 – Fotografias de SEM do mineral Clay NC, nano sepiolite (5 000x; 20 000x e 40 000x).

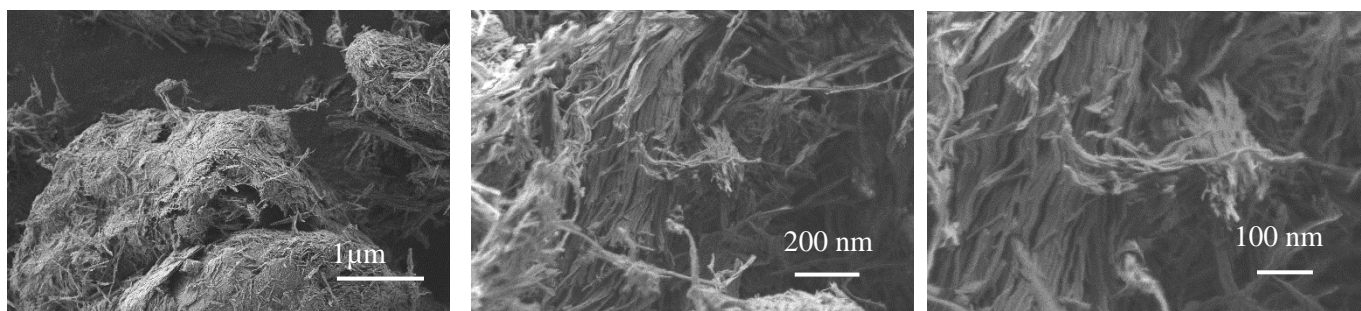


Figura 4.3 – Fotografias de SEM do mineral Pansil, micro sepiolite (5 000x; 20 000x e 40 000x).

4.2.2 Composição química por FTIR-ATR

A **Figura 4.4** apresenta os espectros de infravermelho dos três minerais argilosos fibrosos obtidos. Da sua observação é evidente a semelhança entre as estruturas químicas dos minerais através da correspondência entre os picos. De referir apenas a ligeira diferença entre o mineral Cimsil G30 e os restantes, sendo que este se trata de paligorsquite e os outros de sepiolite. De facto, na região à volta de 3500 cm^{-1} as bandas referentes às vibrações de grupos hidroxilos ocorrem a 3560 e 3620 cm^{-1} para as duas amostras de sepiolite (Clay NC e Pansil) e a números de onda menores (3550 e 3610 cm^{-1}) no espectro da amostra de paligorsquite (Cimsil G-30). Além disso, a amostra de paligorsquite apresenta uma absorção a cerca de 1430 cm^{-1} atribuída à presença de carbonato, não evidenciada nas amostras de sepiolite.

A zona de absorção mais intensa é entre $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ que é característica dos silicatos e deve-se aos modos de alongamento e flexão das ligações Si-O-Si, atingindo o pico máximo de absorção a $969\text{-}974\text{ cm}^{-1}$.

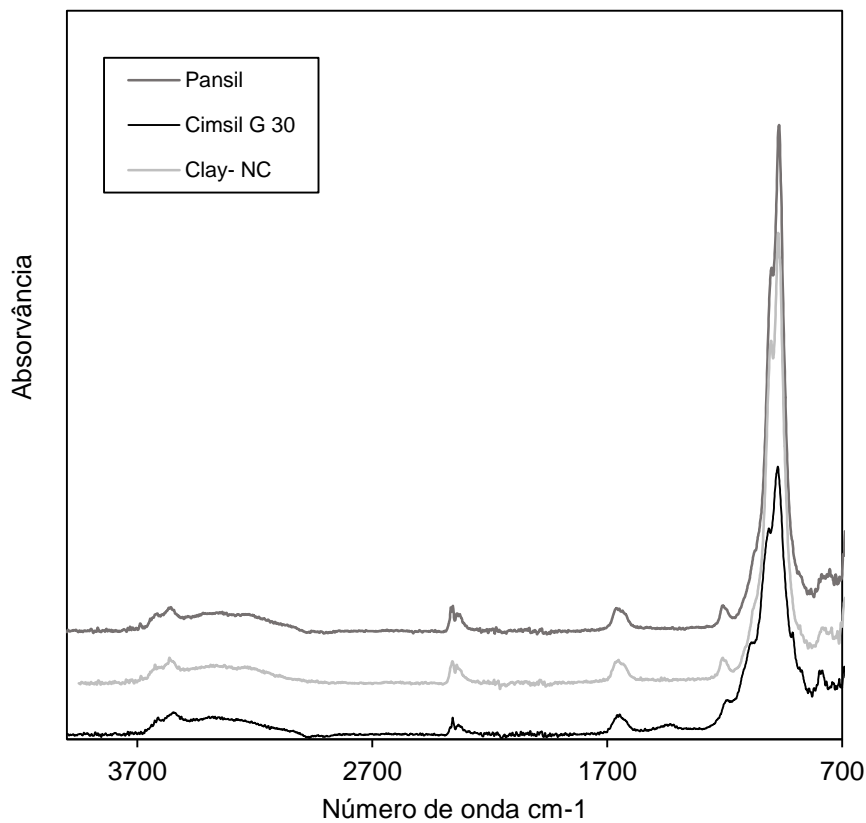


Figura 4.4 – Espectros de FTIR-ATR de todos os minerais.

4.2.3 Pureza por Difração de Raios-X

Da **Figura 4.5** é clarividente a semelhança entre as duas amostras de sepiolite: Pansil e Clay NC. Ambas as amostras contêm apenas sepiolite ao invés da amostra de paligorsquite, Cimsil G-30, na qual foram detetados na sua constituição outros minerais como quartzo, calcite, dolomite, siderite, anortóclase e ainda sepiolite. Desta forma, e em consonância com a análise SEM, constata-se que ambas as amostras de sepiolite são monominerais e a paligorsquite é uma amostra polimineral.

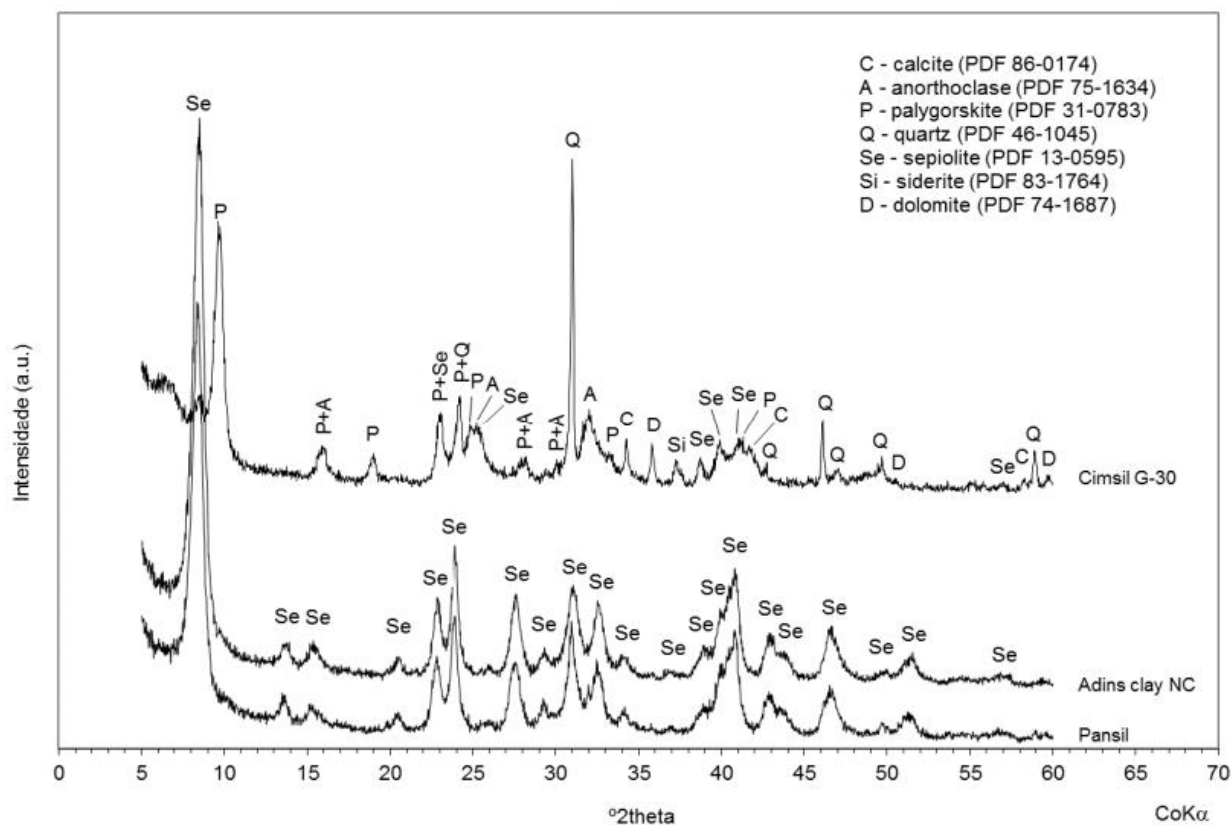
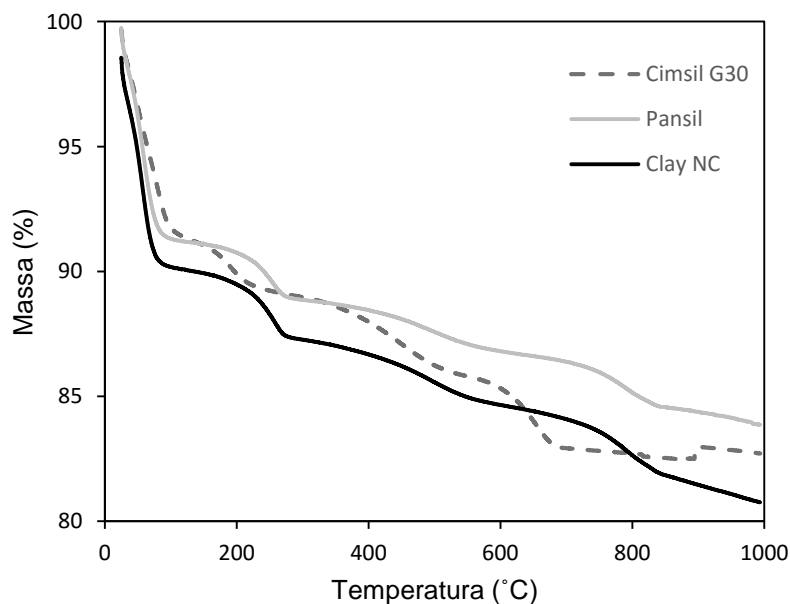


Figura 4.5 - Difração de raios-X dos minerais fibrosos com identificação das fases inorgânicas.

4.2.4 Propriedades térmicas

Nesta secção são apresentados os perfis de degradação térmica dos minerais Cimsil, Pansil e Clay. São ainda descritos os fenómenos de perda associados a cada mineral e na **Tabela 4-2** é apresentada toda a informação relativa aos momentos de perda de massa (temperatura, percentagem de massa perdida e fenómeno associado).



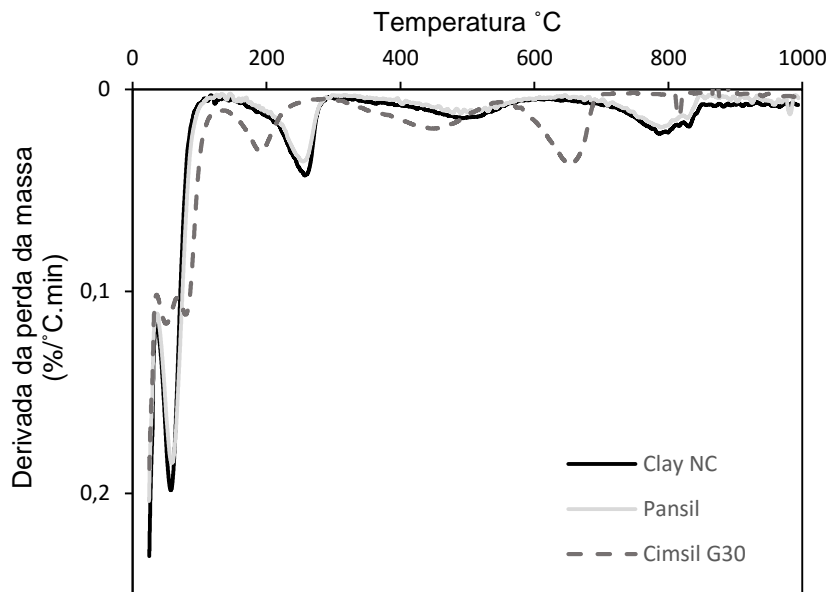


Figura 4.6- Curvas da derivada termogravimétrica para os minerais Clay, Pansil e Cimsil.

Analisando os termogramas, no que diz respeito aos minerais de sepiolite, o Clay-NC e Pansil, observa-se claramente a semelhança dos respectivos perfis comprovando mais uma vez a semelhança da composição química, tendo o Cimsil G30 apresentado um comportamento ligeiramente diferente. Para esta amostra, existem as mesmas etapas térmicas mas com início a temperaturas mais baixas indicando uma menor estabilidade térmica relativamente às restantes amostras. A **Tabela 4-2** apresenta sumariamente uma descrição de cada fenómeno de perda de massa e respetivas temperaturas de ocorrência.

Os tipos de moléculas de água na estrutura da sepiolite e paligorskite são similares e como visto anteriormente, são as águas conectadas ao ião de magnésio, a água zeolítica nos canais estruturais e a água adsorvida na superfície externa.

A primeira quebra de massa ocorre entre os 25 e 100 °C e representa a perda da água livre/adsorvida nas superfícies externas da estrutura.

A segunda etapa de perda de massa dá-se entre cerca dos 100 a 280 °C e diz respeito à água zeolítica. Segue-se a terceira etapa, de cerca de 280 a 600 °C e é respeitante a água coordenada aos iões de magnésio e alumínio. Por fim, o último fenómeno que se dá a temperaturas superiores a 600°C é referente ao desaparecimento dos grupos hidroxilo (OH). (Földvári, 2011; Hisato, 1969)

Tabela 4-2 - Resultados obtidos da análise térmica para os vários minerais utilizados. (Földvári, 2011; Hisato, 1969)

Mineral	$\Delta T/ ^\circ C$	Descrição do fenômeno	Perda de massa / %	Total %
Clay NC (sepiolite)	25-100	Perda de água livre (adsorvida)	10	19
	100 -280	Perda de água zeolítica.	3	
	280-600	Perda de água coordenada a iões de Mg e Al.	3	
	600-850	Perda de grupos OH	3	
Pansil (sepiolite)	25-100	Perda de água livre (adsorvida)	9	15
	100-280	Perda de água zeolítica	2	
	280-600	Perda de água coordenada a iões de Mg e Al	2	
	600-850	Perda de grupos OH	2	
Cimsil G30 (paligorsquite)	25-100	Perda de água livre (adsorvida)	8	17
	100-235	Perda de água zeolítica	2	
	235-485	Perda de água coordenada a iões de Mg e Al	3	
	485-720	Perda de grupos OH	4	

4.3 Caracterização dos Filmes compósitos

Antes de se proceder à discussão de resultados experimentais de medidas nos filmes produzidos, são apresentadas na **Tabela 4-3** a fotografia e respetivas observações visuais de cada material. De referir que dos cerca de 50 filmes produzidos em várias condições (como explicado no Procedimento experimental – Capítulo 2), apenas se apresentam fotografias de alguns materiais obtidos com diferentes condições de preparação (secagem natural, secagem por estufa e utilização de ultrassons).

Contrariamente ao que se esperava, os filmes com o mineral Cimsil (cuja dispersão foi melhorada com a adição de dispersante) foram os que visualmente mostraram ser os melhores filmes, com superfície homogénea, lisa e com transparência. A utilização do sistema de ultrassons não aparenta grande influência na dispersão dos componentes, uma vez que os filmes apresentam-se encarquilhados.

Tabela 4-3 - Apresentação do aspeto e observações visuais das características dos materiais.


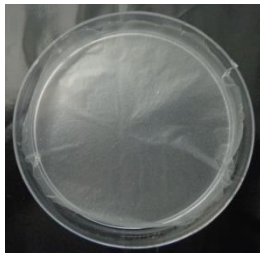
Material*	Fotografia	Observações
NFC		Filme muito transparente e brilhante; Aparentemente resistente; Algo enrugado.
NFC/Cimsil_P_90/10		Filme homogéneo, sem enrugações; Relativamente menos transparente que filme de NFC. Fácil remoção.

Tabela 4-4 - Apresentação do aspeto e observações visuais das características dos materiais (continuação).

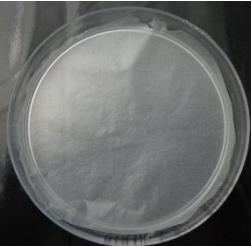

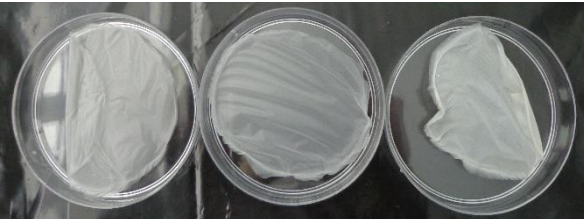
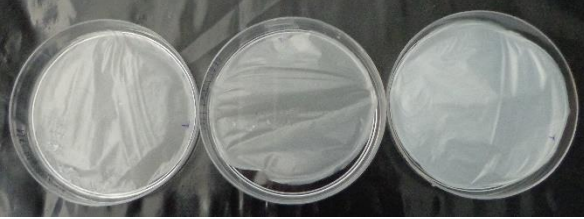


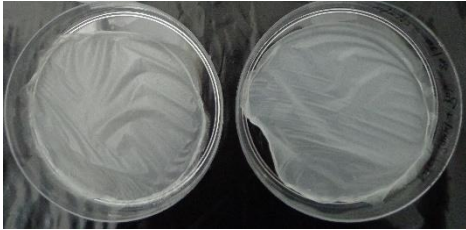
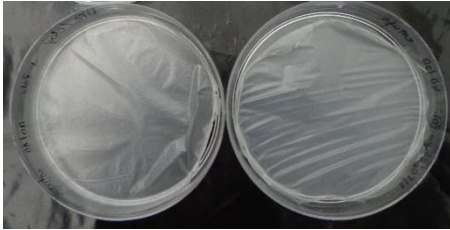
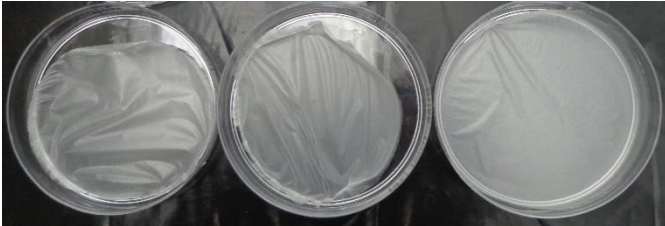
<p>NFC/Cimsil_P_80/20</p>		<p>Conclusões idênticas ao filme anterior mas com ligeira perda de transparência;</p>
<p>NFC/Cimsil_P_50/50</p>		<p>Fácil remoção; Superfície lisa e homogénea; Filme branco e baço.</p>
<p>NFC/Pansil 90/10;80/20;50/50</p>		<p>Filmes muito enrugados; quebradiços. Filme 50/50 encolheu e é opaco.</p>
<p>NFC/Clay 90/10;80/20;50/50</p>		<p>Filme 90/10 e 80/20 algo encarquilhados mas com alguma transparência. Filme 50/50 mais branco.</p>
<p>NFC 0,2%_estufa</p>		<p>Filme transparente, mais colado ao suporte mas removível. Superfície não lisa.</p>
<p>NFC/Cimsil_P estufa 90/10; 80/20</p>		<p>Alteração do modo de Secagem; Filmes mais enrugados. Filme 80/20 encolheu.</p>

Tabela 4-5 - Apresentação do aspeto e observações visuais das características dos materiais (continuação).

<p>NFC/Pansil_P estufa 90/10; 80/20</p>		<p>Alteração do modo de secagem; Filmes um pouco melhores face aos respetivos anteriores.</p>
<p>NFC/Clay_P Estufa 90/10;80/20</p>		<p>Alteração do modo de secagem; Filmes com aspeto idêntico aos respetivos anteriores.</p>
<p>NFC/Clay_P/ NFC/Pansil_P/ NFC/Cimsil_P/ Ultrassons_80/20</p>		<p>Filmes sem aspeto melhorado após utilização do banho de ultrassons aquando da suspensão final.</p>

*"P" significa adição de dispersante (polifosfato de sódio) à suspensão de mineral.

4.3.1 Propriedades óticas – transparência

A transparência dos filmes de nanocelulose varia desde logo com o tipo de pasta celulósica empregue para a produção de NFC. Comparados filmes de nanoceluloses produzidos por oxidação química via *TEMPO*, existem diferenças quanto à capacidade de transmitância no visível caso se trate da espécie “*hardwood*” (“folhosas” com tamanho de fibra curta) ou “*softwood*” (“coníferas” com tamanho de fibra longa). Entre estas duas espécies, a celulose proveniente das folhosas apresenta menor transparência (~78%) do que celuloses de fibra longa (~90%) segundo um comprimento de onda de 600 nm. Segundo a literatura (Fukuzumi et al., 2009), a justificação para tal é que a celulose proveniente das folhosas tem como hemiceluloses predominantes as xilanas que são moléculas hidrofóbicas (devido à ausência de grupos hidroxilos) e impedem uma dispersão completa em água. Para além disso, a estrutura densa da celulose também contribuirá para transparências não muito elevadas.

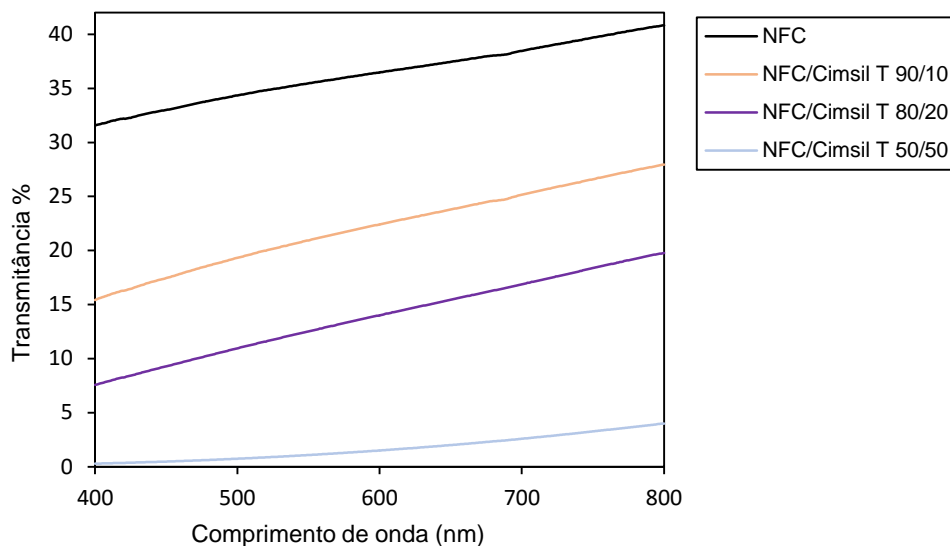


Figura 4.7 - Transparência dos filmes NFC e NFC/Cimsil T 90/10; 80/20 e 50/50.

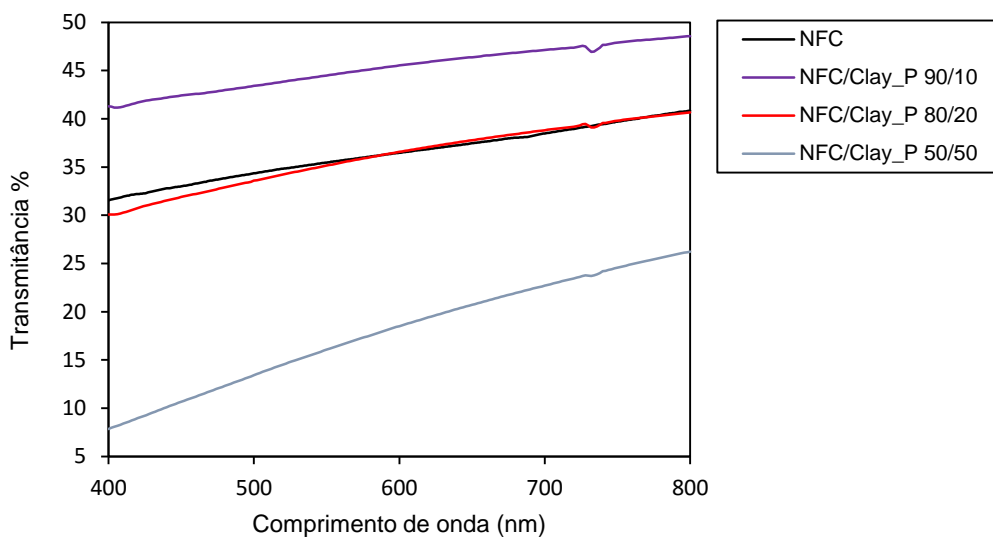


Figura 4.8 - Transparência dos filmes NFC e NFC/Clay_P 90/10; 80/20 e 50/50

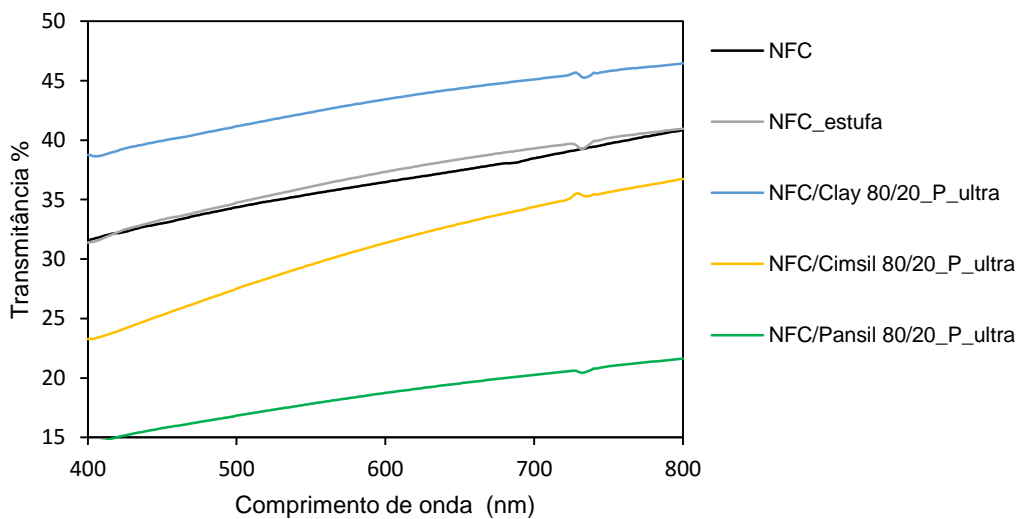


Figura 4.9 - Transparência dos filmes NFC, NFC_estufa e NFC/Clay, NFC/Cimsil, NFC/ Pansil 80/20_P_ultra

O filme de NFC obtido apresenta uma transmitância de cerca de 35% a 600 nm, valor que é bastante inferior ao valor de literatura mencionado acima (~78%). Os filmes de NFC com Cimsil (paligorsquite) mostram que a introdução deste mineral afeta substancialmente a transparência dos filmes (**Figura 4.7**). Com apenas 10% de mineral no filme, só é transmitido 22% da intensidade do feixe incidente de luz a 600 nm. Com o aumento da quantidade de mineral verifica-se também o aumento do aspeto branqueado do filme e isso corresponde à perda de transparência, sendo que o filme com maior percentagem de mineral é praticamente opaco.

No que diz respeito a filmes de NFC com o mineral Clay (sepiolite), as propriedades óticas são melhoradas comparativamente ao uso do mineral anterior. Da **Figura 4.8**, observa-se que a presença de 10% de mineral no filme aumenta a transparência relativamente ao filme de NFC, em cerca de 10% (de ~35 para ~45% a 600 nm). Apesar da diminuição desta propriedade com o aumento da percentagem de mineral, o filme NFC/Clay_P 80/20 exhibe valores de transparência muito similares aos do filme de NFC. Contrariamente ao filme de NFC/Cimsil T50/50 da **Figura 4.7**, o filme correspondente com o Clay apresentou valores razoáveis de transmitância, não revelando tanta opacidade.

Por último, foi averiguado se os filmes cujo método de dispersão foi o uso de ultrassons apresentariam diferenças relevantes face aos já analisados (**Figura 4.9**). Na mesma, estão os filmes de nanoceluloses, um obtido por secagem natural e outro por intermédio de uma estufa, onde não há diferenças a salientar, com os valores de transmitância a rondar 35% a 600 nm.

Quanto ao filme de NFC/Cimsil 80/20_P_ultra (**Figura 4.9**), este mostra um aumento na sua transmitância a 600 nm relativamente ao filme NFC/Cimsil_T 80/20 (**Figura 4.7**) de cerca de 12% para 30%. O mesmo acontece com o filme NFC/Clay P 80/20_ultra que transmite cerca de 43% do feixe incidente (**Figura 4.9**), ligeiramente mais que o filme NFC/Clay_P 80/20 com uma transmitância de ~35% (**Figura 4.8**). O filme NFC/Pansil P 80/20_ultra exhibe o valor de transmitância mais baixo dos filmes obtidos com uso de ultrassons, pelo que se pode destacar que para esta propriedade e nesta condição o mineral Clay seja melhor.

4.3.2 Testes mecânicos – Resistência à tração

As propriedades mecânicas dos filmes compósitos são dependentes do rácio entre as nanoceluloses e os minerais. Na **Tabela 4-6** constam os resultados obtidos para as propriedades de tensão de rutura, alongamento até rutura e módulo de Young de cada filme testado. Os resultados expostos apenas dizem respeito a filmes cujas medições foram possíveis.

Tabela 4-6- Resultados mecânicos dos ensaios de tração aos filmes produzidos.

Filme	Espessura (μm)	Tensão de rutura (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de Young (MPa)
NFC	11,0 \pm 0,3	16,3 \pm 7,00	0,68 \pm 0,27	8008 \pm 5315
NFC/Clay (90:10)	14,5 \pm 1,6	42,7 \pm 22,7	0,68 \pm 0,20	8819 \pm 3548
NFC/Clay (80:20)	15,7 \pm 2,9	43,3 \pm 18,8	0,83 \pm 0,13	6585 \pm 681
NFC/Clay+P (90:10)	10,8 \pm 0,4	24,3 \pm 5,9	0,27 \pm 0,08	16524 \pm 607
NFC/Clay+P (80:20)	14,2 \pm 0,8	66,5 \pm 11	0,86 \pm 0,15	11527 \pm 160
NFC/Pansil (80:20)	15,6 \pm 2,2	47,3 \pm 9,3	0,88 \pm 0,13	8093 \pm 1526
NFC/Pansil+P (90:10)	14,2 \pm 0,5	48,3 \pm 13,2	0,74 \pm 0,18	8249 \pm 426
NFC/Cimsil+P (90:10)	19,0 \pm 2,9	61,7 \pm 2,2	1,26 \pm 0,99	9202 \pm 3871
NFC/Cimsil+P (80:20)	14,6 \pm 2,5	39,7 \pm 6,4	0,89 \pm 0,03	13087 \pm 2759
NFC/Cimsil+P (50:50)	19,8 \pm 0,8	37,8 \pm 5,6	0,53 \pm 0,1	6062 \pm 41
NFC/Cimsil+T (90:10)	15,6 \pm 1,5	75,1 \pm 6,3	1,30 \pm 0,16	9633 \pm 627
NFC/Cimsil+T (80:20)	19,6 \pm 2,6	66,9 \pm 1,7	1,15 \pm 0,03	6892
NFC/Cimsil+T (50:50)	20,4 \pm 0,5	40,1 \pm 11,4	0,81 \pm 0,29	5816 \pm 451
NFC_estufa	12,5 \pm 1,3	68,4 \pm 9,13	1,11 \pm 0,20	13745 \pm 2455
NFC/Pansil+P_estufa (90:10)	18 \pm 0,5	26,2 \pm 6,4	0,66 \pm 0,04	5213 \pm 36
NFC/Pansil+P_estufa (80:20)	16 \pm 1,6	22 \pm 1,7	0,5 \pm 0,01	5757 \pm 497
NFC/Clay+P_estufa (90:10)	13 \pm 0,7	20,1 \pm 8,2	0,37 \pm 0,01	8669 \pm 4010
NFC/Cimsil+P_estufa (90:10)	15,2 \pm 0,4	19,1 \pm 7,3	0,31 \pm 0,09	8235 \pm 897
NFC/Pansil+P_ultra (80:20)	17 \pm 0,7	10,3 \pm 9,6	0,59 \pm 0,12	2144 \pm 824
NFC/Clay+P_ultra (80:20)	16,8 \pm 1,3	4,7 \pm 3,7	0,22 \pm 0,05	1573 \pm 1113
NFC/Cimsil+P_ultra (80:20)	14,8 \pm 0,8	3,6 \pm 2,3	0,28 \pm 0,06	1683 \pm 725

Como parte integrante dos resultados, deve-se referir os elevados erros de medição associados sobretudo às medições da tensão de rutura e alongamento até rutura. Enquanto os filmes eram submetidos ao ensaio de tração não se identificou nada que pudesse ser contornado de modo que pode deduzir que seja devido à formação dos filmes.

Antes de se tentar verificar alguma tendência entre os filmes de nanoceluloses e minerais, deve-se considerar o filme exclusivamente de NFC. É da análise crítica das propriedades mecânicas deste filme que se poderá inferir qual o efeito da adição do mineral na matriz do compósito.

Quanto aos valores medidos, deve dizer-se que tratando-se de nanofibras de celulose seria esperado valores razoáveis para as propriedades apresentadas. Isto porque, a estrutura densa e altamente cristalina aliada às dimensões (elevada razão comprimento-largura) são características que proporcionam boas propriedades mecânicas às NFC. Contudo, é também sabido que a abundância de grupos carboxilo ionizados (resultantes da reação com *TEMPO*) pode prejudicar a obtenção de boas propriedades mecânicas uma vez que, a presença destes grupos limita o número de ligações de hidrogénio existentes de se formar e com isto a força e resistência dos filmes (Fukuzumi et al., 2010).

Apesar dos resultados obtidos referentes aos parâmetros estudados (tensão de rutura de 16,3 MPa, 0,68% de alongamento até rutura e um módulo de Young de 8008 MPa) serem inferiores relativamente a alguns reportados para filmes de nanoceluloses via *TEMPO*, também estes últimos apresentam algumas discrepâncias significativas entre si, como por exemplo, o módulo de Young a variar entre 6 e 14 GPa (Aulin et al., 2012; Fukuzumi et al., 2009; Wu et al., 2012, 2014).

Por outro lado, em consonância com outros trabalhos, os valores atingidos mostram que a adição de mineral, em pequena quantidade, às nanoceluloses não afeta negativamente as propriedades mecânicas. Antes pelo contrário, em filmes cuja quantidade de mineral é baixa observa-se a influência positiva que o mineral propicia nas características mecânicas, aumentando-as até. Na **Figura 4.10**, é perceptível em todos os gráficos que até uma percentagem de 20% de mineral Cimsil existem benefícios ao nível da resistência mecânica.

Dos valores na **Tabela 3-6** pode afirmar-se que os filmes mais promissores são os que contém os minerais Cimsil (paligorsquite) e Clay (sepiolite) com o uso do dispersante polifosfato de sódio. Quanto a estes, demonstra-se que para baixas proporções (10 e 20%) de mineral as propriedades de resistência são em geral superiores face ao filme de NFC e restantes filmes com a maior percentagem de mineral (50%). Quanto aos filmes de NFC/Clay P 90/10 e 80/20, verifica-se que com 20% de mineral no compósito se conseguem melhores resultados no alongamento (0,86%) e tensão de rutura (66,5 MPa), contrariamente à ligeira

diminuição no módulo de *Young* (11527 MPa). Os filmes de NFC/Cimsil exibem uma tendência oposta a esta, isto é, de 10 para 20% de mineral há um decréscimo de valores do alongamento e tensão de rutura e um aumento de módulo de *Young* (**Figura 4.10**). Para o filme de NFC/Cimsil+P (50:50) observa-se uma quebra acentuada no módulo de *Young*, mas, ainda assim, o valor obtido é pouco inferior ao exibido pelo filme exclusivamente de nanocelulose.

Uma possível explicação para o contributo dos minerais tem a ver com a presença de grupos silanol, os quais têm elevada afinidade para formar fortes ligações de hidrogénio com moléculas orgânicas como é o caso das nanoceluloses.

Os bons resultados são também indicação da boa distribuição dos minerais fibrosos no seio/matriz das nanoceluloses, evidenciando a formação de ligações de hidrogénio e interações iónicas na interface das nanocelulose com os minerais. Esta simbiose entre os materiais advém também das características estruturais de ambos, por um lado o tamanho nanométrico e fibroso e por outro a existência de grupos funcionais como os grupos hidroxilo e carboxilatos nas nanoceluloses, além da superfície altamente aniónica das nanoceluloses que potencia a ligação entre os materiais (Wu et al., 2012).

Em suma e tendo em conta os erros evidenciados em algumas medições, pode afirmar-se que a adição de mineral não prejudica a resistência dos filmes relativamente ao filme de NFC. De forma geral, todos os filmes com quantidade incorporada de mineral de 10 e 20% apresentaram resultados de propriedades mecânicas razoáveis. Convém referir que, a utilização de dispersantes como o polifosfato pode ser um fator condicionante nos resultados, já que os filmes de NFC/Clay com polifosfato de sódio exibem muito melhores valores comparativamente aos filmes sem o seu uso.

Relativamente ao método de secagem, o filme de NFC seco na estufa com ventilação apresentou uma tensão de rutura de 68,4 MPa, um alongamento até rutura de 1,11% e um módulo de *Young* igual a 13745 MPa, o que corresponde a um aumento respetivo de 76,2%, 38,7% e 41,7% comparativamente ao filme por secagem natural. Contrariamente, qualquer filme de NFC com mineral (Pansil, Cimsil e Clay) que tenha sido seco na estufa exibiu resultados inferiores face aos mesmos secos ao ar. O que se pode depreender daqui é que a secagem acelerada pode provocar um desordenamento das partículas minerais no seio da matriz de NFC/mineral e desta forma uma estrutura interna mais frágil.

Quanto ao efeito do uso do equipamento ultrassons na dispersão da mistura final, os resultados foram muito inferiores aos alcançados através da agitação magnética, sendo mesmo os piores filmes obtidos a nível de resistência mecânica. Estes resultados não eram esperados já que em estudos publicados são utilizados equipamentos de homogeneização mais fortes, daí

expectar-se que os ultrassons pudessem acrescentar melhorias nos resultados. Porém, o uso deste equipamento nunca foi mencionado em nenhum dos tais estudos pelo que se tratou de uma opção e da qual se conclui não ser benéfica.

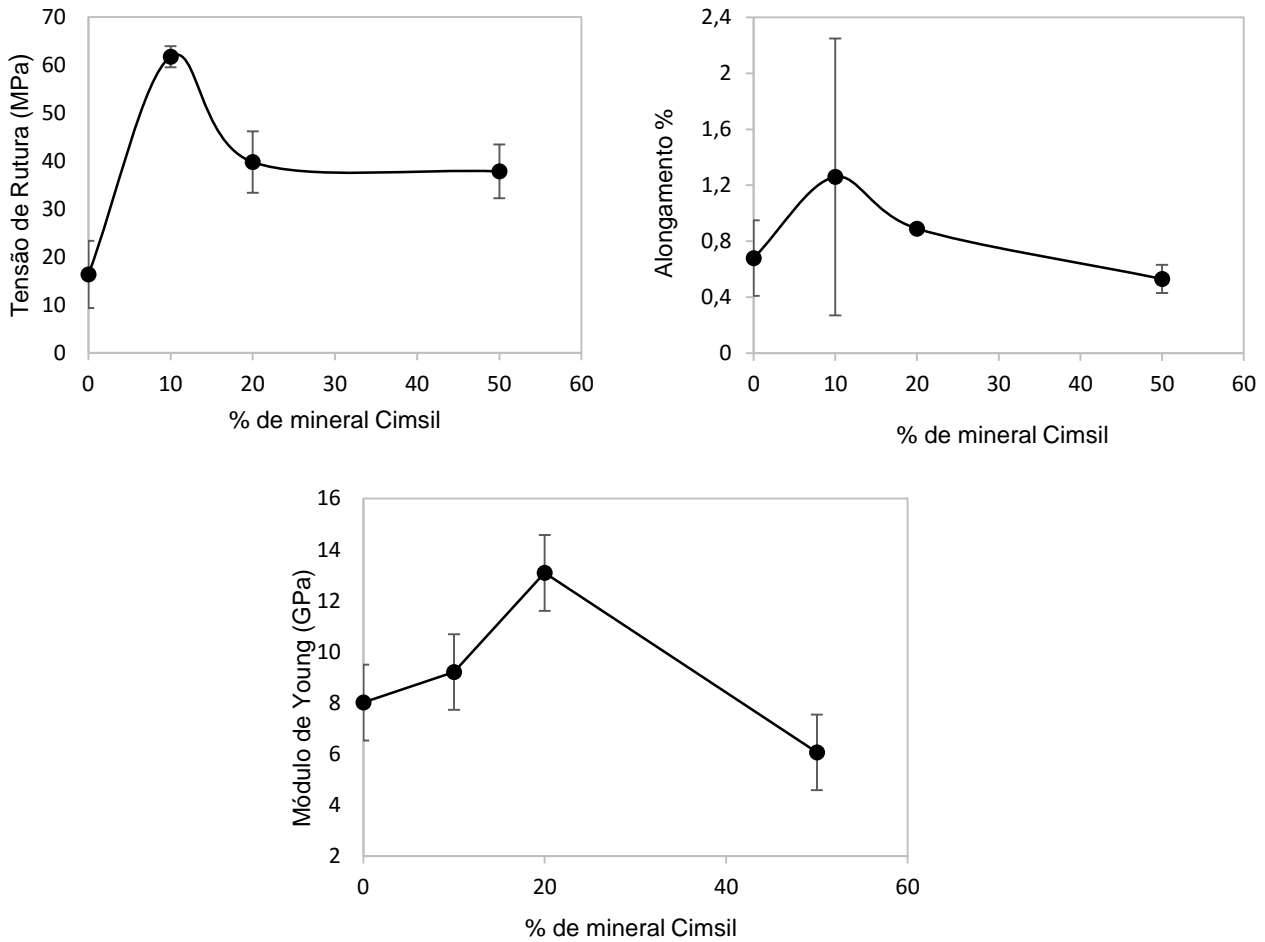


Figura 4.10 - Propriedades mecânicas dos filmes NFC/Cimsil+P em função da quantidade incorporada de mineral. (a) Tensão de ruptura; b) alongamento até ruptura e c) módulo de Young.

4.3.3 Análise FTIR-ATR

Como explicitado anteriormente, a análise FTIR permite a caracterização estrutural das amostras em estudo. Espera-se que os espectros permitam a observação dos componentes individuais dos filmes compósitos e eventualmente de interações entre si. As **Figuras 4.11 e 4.12** apresentam, como exemplos, os espectros obtidos para os filmes NFC/Clay NC (sepiolite) e NFC/Cimsil (paligorsquite), juntamente com os espectros dos compostos de partida.

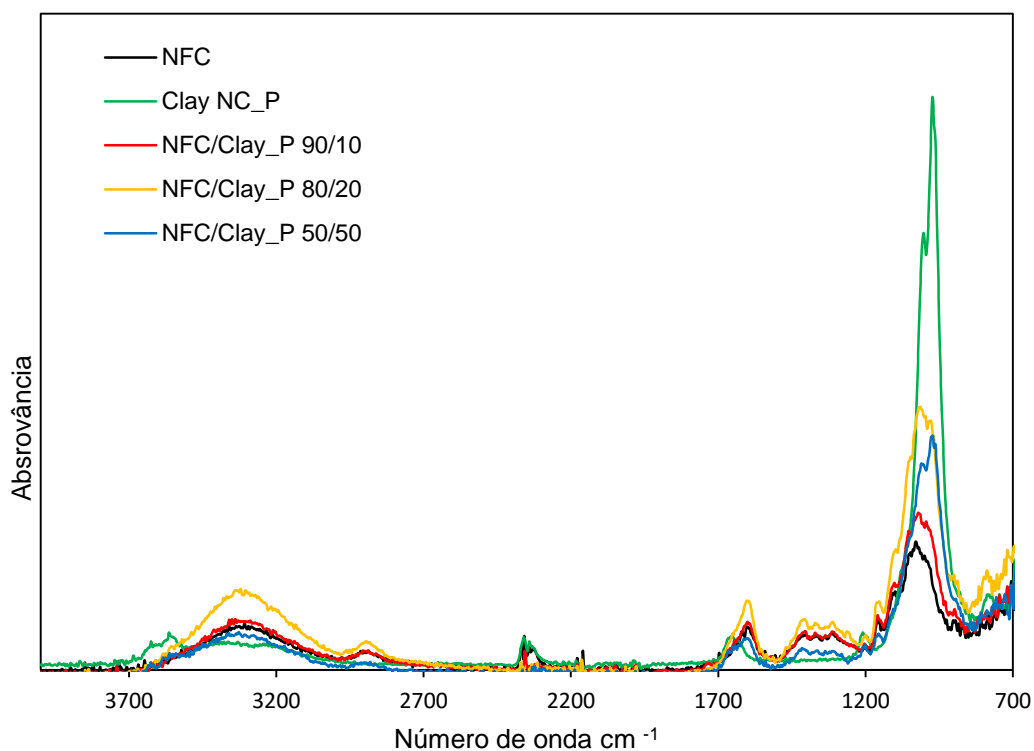


Figura 4.11 - Espectros de FTIR para o filme de NFC e filmes de NFC-Clay

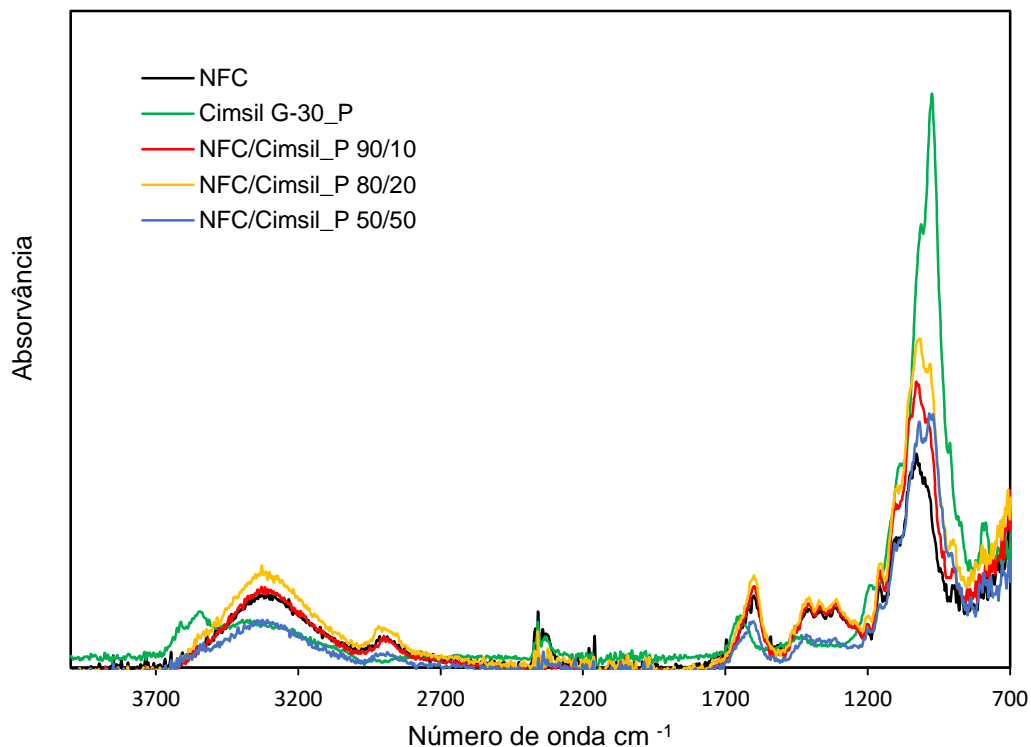


Figura 4.12 - Espectros de FTIR para o filme de NFC e filmes de NFC-Cimsil.

Pela observação das **Figuras 4.11 e 4.12**, os espectros FTIR comprovam a presença dos dois componentes usados neste trabalho – as nanoceluloses e os minerais fibrosos. Embora alguns picos característicos destes componentes sejam bastante próximos entre si, conseguem salientar-se as frequências distintivas de cada um. Note-se que o espectro individual da nanocelulose apresenta a absorção mais intensa na mesma região de maior absorção dos minerais ($\sim 900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$), como resultado das vibrações de alongamento C-O-H e C-O-C, contudo com máximos a frequências distintas, em particular com o máximo absoluto de absorção a 1044 cm^{-1} . Além disso, evidencia picos característicos da vibração assimétrica e simétrica de alongamento dos grupos carboxilato a 1617 e 1388 cm^{-1} , respetivamente, e uma banda larga entre 3500 e 3200 cm^{-1} que pertence a vibrações de alongamento dos grupos hidroxilo e que representa em grande parte o número de ligações de hidrogénio presentes na estrutura. (Du et al., 2016). O espectro individual dos minerais já foi discutido anteriormente na secção 2.3.2.

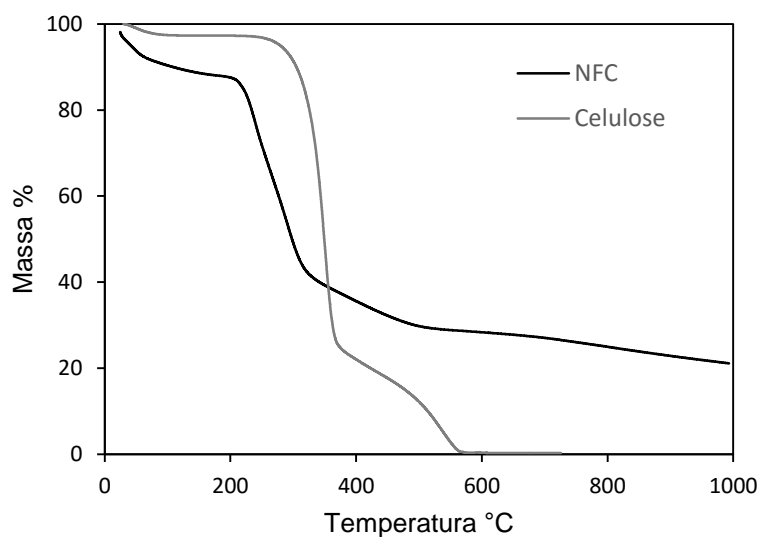
Relativamente aos filmes, verifica-se que consoante o conteúdo de mineral no filme, as bandas alteram-se. Ou seja, a banda identificativa da presença do mineral ($\sim 969\text{-}974\text{ cm}^{-1}$) aumenta em intensidade relativamente à banda característica de nanocelulose ($\sim 1044\text{ cm}^{-1}$) quando se incrementa a proporção de mineral no filme. De facto, se compararmos na **Figura 4.12** o espectro de NFC com o espectro de NFC-Cimsil 90/10 verifica-se que são muito

idênticos até porque neste último filme existe muito pouca quantidade de mineral, daí a banda característica do mineral estar em muito menor intensidade. No filme NFC-Cimsil 50/50, por oposição a banda característica do mineral já se evidencia mais do que a correspondente da nanocelulose. As anteriores conclusões são válidas no que diz respeito aos espectros da **Figura 4.11** referentes aos filmes compósitos com a sepiolite Clay NC, não existindo diferenças a salientar.

De uma primeira análise dos espectros FTIR não foi possível inferir novas ligações/interações químicas entre a nanocelulose e os minerais nos materiais compósitos. Contudo, por limitações de tempo e por já ser fora do âmbito de trabalho, também não se fez nenhuma análise matemática dos espectros (nomeadamente por métodos de decomposição das bandas nos seus componentes), a qual poderia revelar outro tipo de conclusões.

4.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

Neste sector são apresentados os resultados de análise térmica do filme de NFC (**Figura 4.13**), dos filmes de NFC/Cimsil_P em todas as proporções (**Figura 4.14**) e dos filmes de NFC/Pansil_P nas proporções de 90/10 e 80/20 (**Figura 4.15**) sendo que o filme de rácio 50/50 não se considerou dada a impossibilidade de realizar o respetivo teste mecânico.



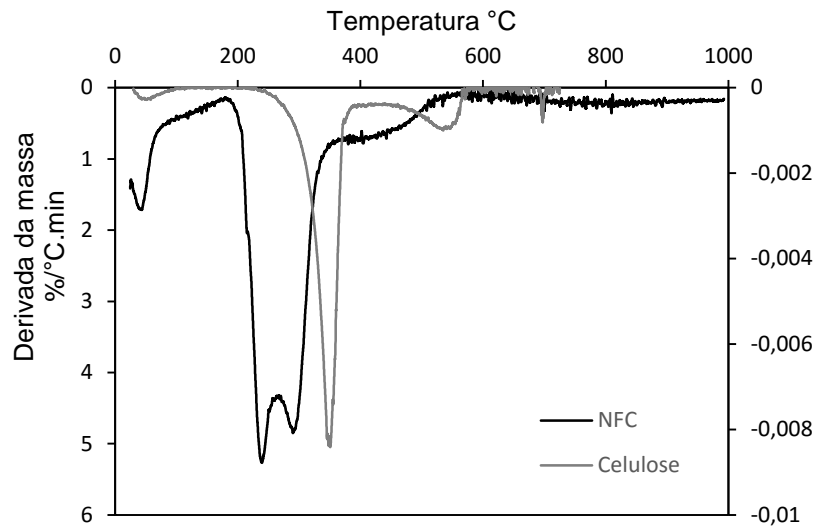


Figura 4.13 - Curva termogravimétrica e respetiva curva derivada para o filme de NFC por comparação com pasta branca de celulose.

A **Figura 4.13** diz respeito ao filme de nanocelulose que é também o filme de referência com o qual se comparam os resultados dos restantes filmes compósitos (NFC mais mineral) e celulose de partida usada para a preparação da nanocelulose. Neste caso, o método de produção de nanoceluloses influencia o desempenho térmico das mesmas. Quer isto dizer, que filmes de nanoceluloses produzidos por oxidação química via *TEMPO* tem a sua primeira degradação térmica significativa muito antes da celulose de partida (identificada na **Figura 4.13** como celulose). Todavia, na mesma figura observa-se a degradação total das cadeias na celulose o que não acontece com NFC preparada por tratamento químico.

Como se pode ver da figura anterior, a primeira perda significativa de massa começa a ocorrer aos ~210 °C enquanto a literatura indica que celuloses puras apresentam uma degradação mais tardia por volta dos 300 °C, tal como também é verificável através da curva térmica da celulose.

Tal acontece devido ao tratamento químico da celulose pelo radical *TEMPO* que converte seletivamente os carbonos na posição C-6 das cadeias celulósicas das microfibrilas a grupos de carboxilato de sódio (COO^-Na^+). Assim, há uma modificação parcial da unidade de repetição da celulose (glucose) para a nova unidade nas nanoceluloses oxidadas por *TEMPO* que é o glucuronato de sódio (Isogai and Kato, 1998) Consequentemente, ocorre decarbonatação destes ácidos o que provoca a diminuição da temperatura de degradação. (Fukuzumi et al., 2010)

Na prática, a perda de massa evidenciada pelo filme de NFC corresponde primeiro à destruição das regiões amorfas e à decomposição das moléculas de celulose nas regiões cristalinas. (Jradi et al., 2012)

Pode então concluir-se que esta perda de estabilidade térmica pode dificultar a adaptabilidade dos filmes de nanocelulose a certas aplicações, nomeadamente na produção de filmes compósitos com polímeros que requeiram processos térmicos exigentes.

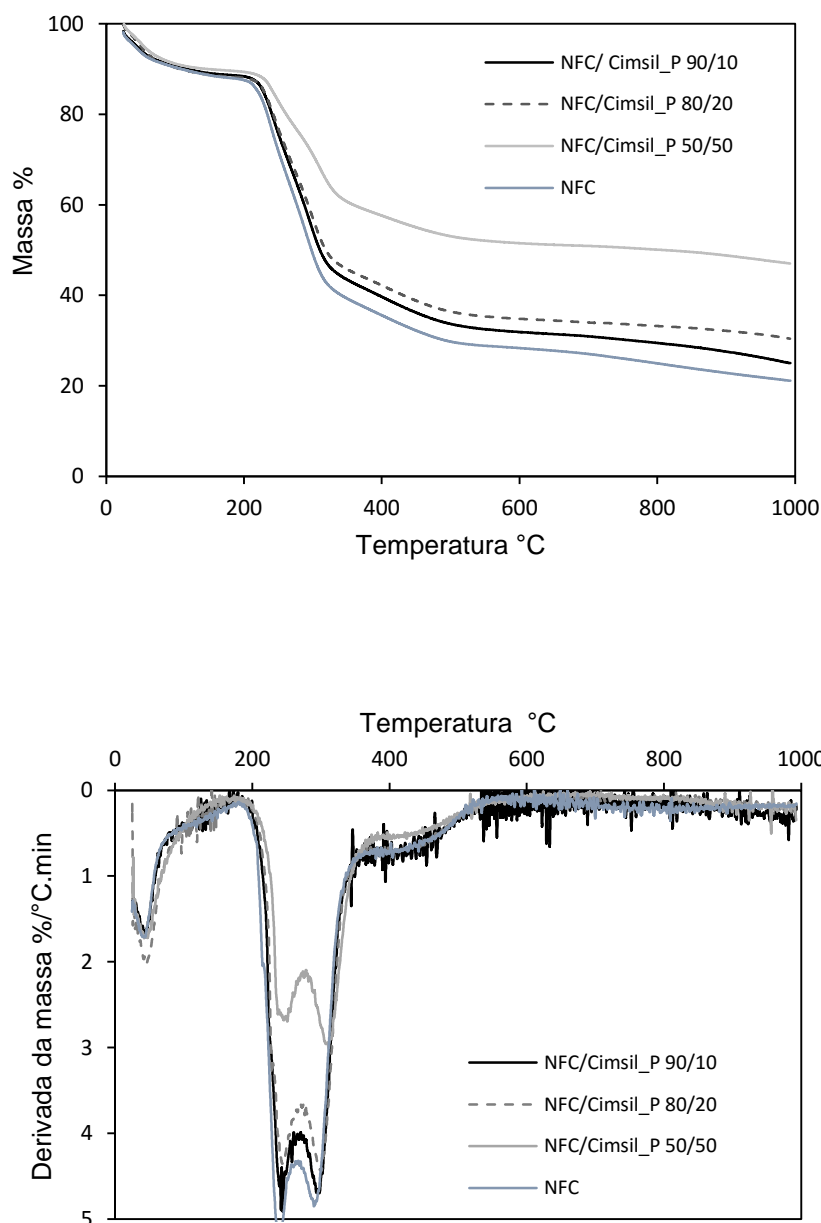


Figura 4.14 - Curva termogravimétrica e respetiva curva derivada para os filmes de NFC/Cimsil por comparação com o filme de NFC.

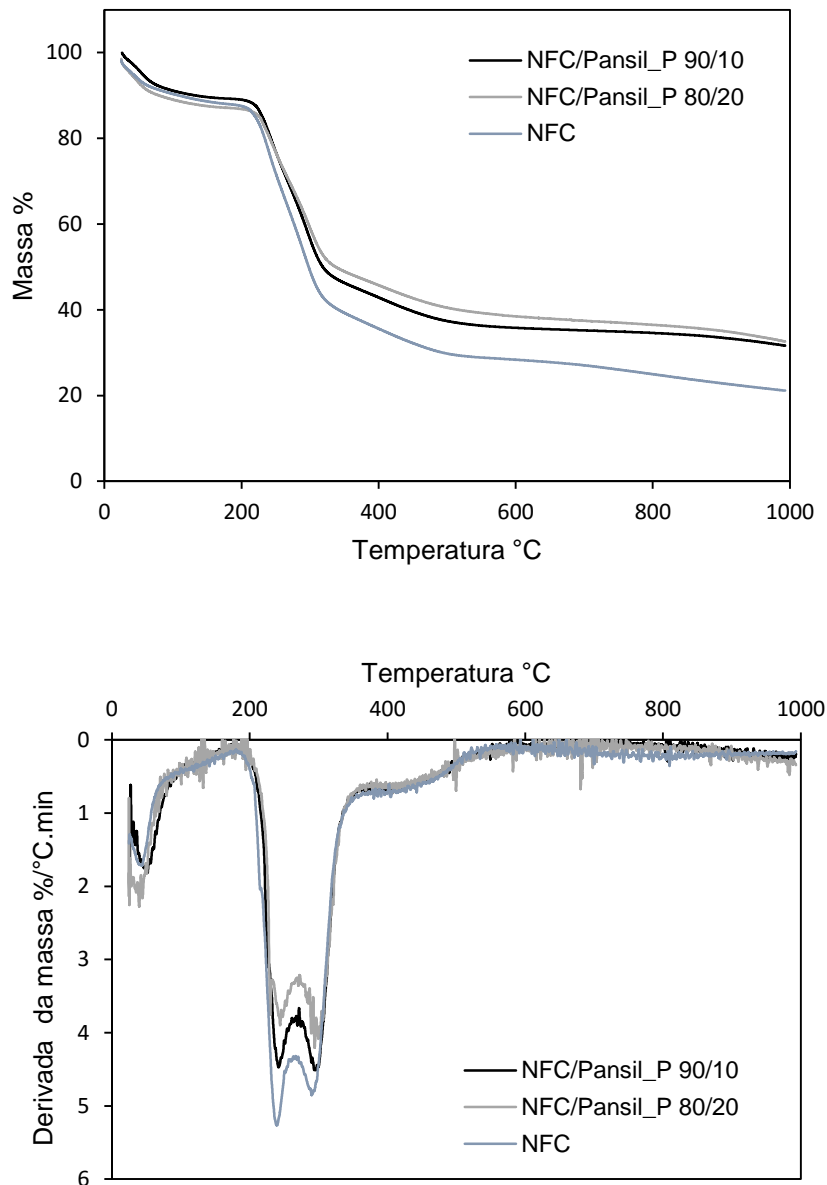


Figura 4.15 - Curva termogravimétrica e respectiva curva derivada para os filmes de NFC/Pansil por comparação com o filme de NFC.

Analisando agora as **Figuras 4.14** e **4.15**, referentes aos filmes de NFC com os minerais (paligorsquite e sepiolite), a primeira observação é a de proximidade entre as curvas termogravimétricas destes filmes e a do filme de nanocelulose. Esta situação revela que a nanocelulose é o componente que define o perfil térmico do compósito. Dito de outra forma, quando comparado qualquer filme de NFC/Cimsil ou NFC/Pansil relativamente ao mineral (**secção 4.2.4**) percebe-se que a introdução de NFC é responsável pela maior perda de massa observada no compósito (note-se que a nanocelulose à temperatura de 600 °C já perdeu quase toda a sua fração orgânica, enquanto os minerais degradam-se bastante menos).

Da **Tabela 4-7**, consegue-se verificar o efeito benéfico da adição do mineral relativamente à extensão da degradação térmica dos compósitos. Se compararmos a perda de massa do filme de NFC com a do filme NFC/Cimsil 50/50, a diferença é significativa sendo que este último não chega a perder metade da sua massa inicial. Neste sentido, a introdução de maior quantidade de mineral é benéfico, porém com esta quantidade de mineral as propriedades mecânicas são prejudicadas. Quanto aos restantes filmes com quantidades de mineral de 10 e 20%, também estes perdem menos massa que o filme das nano mas sem tão grande diferença.

Tabela 4-7 – Resultados decorrentes da análise termogravimétrica para os filmes de NFC/Cimsil.

Filme	$\Delta T/ ^\circ C$	Descrição do fenómeno	Perda de massa / %	Total %
NFC	33-213	Evaporação de água livre	13	70
	213-326	Descarbonatação do glucuronato de sódio e degradação das cadeias de celulose	44	
	326-580	Degradação das moléculas de celulose	13	
NFC/Cimsil 90/10	38-202	Evaporação de água livre	11	65
	202-336	Descarbonatação do glucuronato de sódio, degradação das cadeias de celulose e perda de água zeolítica do mineral	43	
	336-520	Degradação das moléculas de celulose e saída de água coordenada aos iões de Mg (e Al) do mineral	11	

Tabela 4-8 – Resultados decorrentes da análise termogravimétrica para os filmes de NFC/Cimsil (continuação).

Filme	$\Delta T/ ^\circ C$	Descrição do fenômeno	Perda de massa / %	Total %
NFC/Cimsil 80/20	38-202	Evaporação de água livre	12	64
	202-336	Descarbonatação do glucuronato de sódio, degradação das cadeias de celulose e perda de água zeolítica do mineral	41	
	336-520	Degradação das moléculas de celulose e saída de água coordenada aos íons de Mg (e Al) do mineral	11	
NFC/Cimsil 50/50	38-218	Evaporação de água livre	11	46
	218-354	Descarbonatação do glucuronato de sódio, degradação das cadeias de celulose e perda de água zeolítica do mineral	28	
	354-523	Degradação das moléculas de celulose e saída de água coordenada aos íons de Mg (e Al) do mineral	7	

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM)

Nas Figuras 4.16 e 4.18 estão as imagens obtidas através de SEM da superfície de dois filmes, NFC/Cimsil_Poli 80/20 e NFC 0,2% com ampliações diferentes.

Na Figura 4.16 destacam-se sobretudo as fibras do mineral cuja aparência remete para fibras rígidas, contrariamente às fibras flexíveis (tipicamente em forma de novelo) características das nanoceluloses. Para além das fibras de nanocelulose (que estarão em maior quantidade dada a percentagem no filme) e de mineral, observam-se alguns “blocos” que se sugerem ser de impurezas, neste caso possivelmente poeiras oriundas da secagem ao ar dos filmes, bem como fases contaminantes identificadas nas análises de caracterização do mineral Cimsil já referidas anteriormente. Quanto ao corte transversal numa tira de filme e a observação na região do corte (Figura 4.17) a imagem mostra uma estrutura estratificada no filme compósito, porém é difícil através da mesma identificar as zonas específicas que dizem

respeito às fibras de nanocelulose e mineral. Por outro lado, esta estratificação organizada deixa antever uma boa capacidade de barreira a oxigênio e outros gases, o que é também desejável enquanto propriedade dos compósitos.

Quanto ao filme de NFC (**Figura 4.18**) observa-se uma superfície lisa e homogênea em oposição à do filme compósito analisado (evidenciam-se ainda algumas partículas contaminantes, porventura com a mesma possível origem de poeiras apontada acima). Das imagens do corte transversal (**Figura 4.19**) é possível reconhecerem-se as fibras de nanocelulose (mais flexíveis do que as fibras do mineral) e uma estrutura menos homogênea e não tão estratificada como a do filme de NFC com mineral.

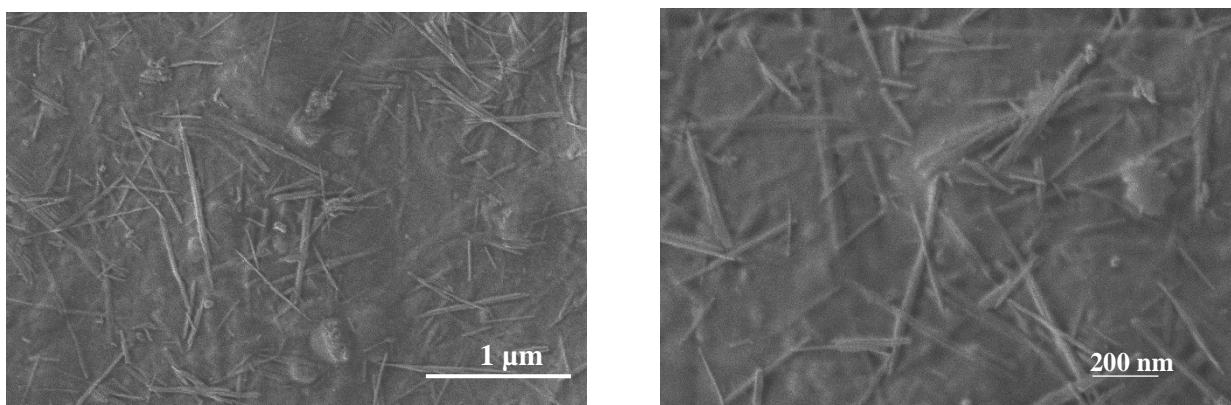


Figura 4.16 - Fotografias de SEM da superfície do filme NFC/Cimsil_poli 80/20 (20 000x e 40 000x).

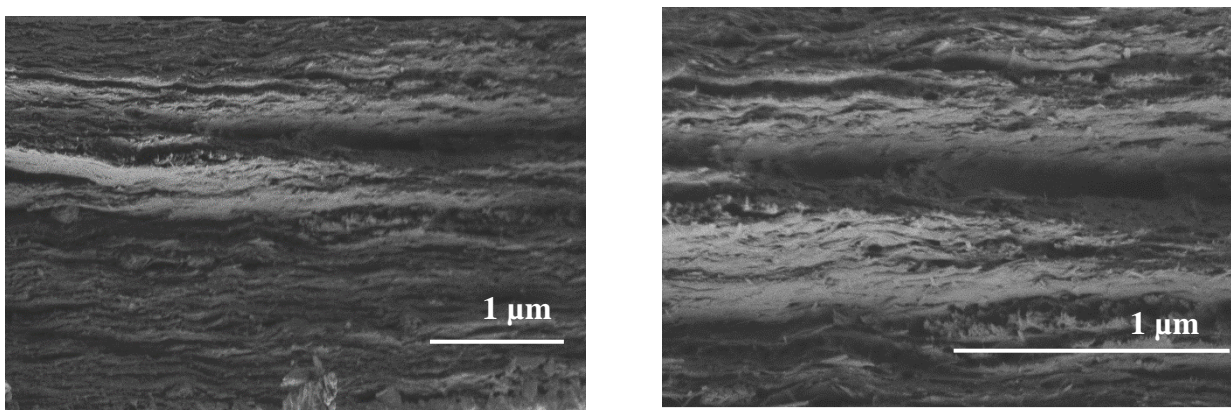


Figura 4.17 - Fotografias de SEM de um corte transversal do filme NFC/Cimsil_poli 80/20 (15 000x e 30 000x)

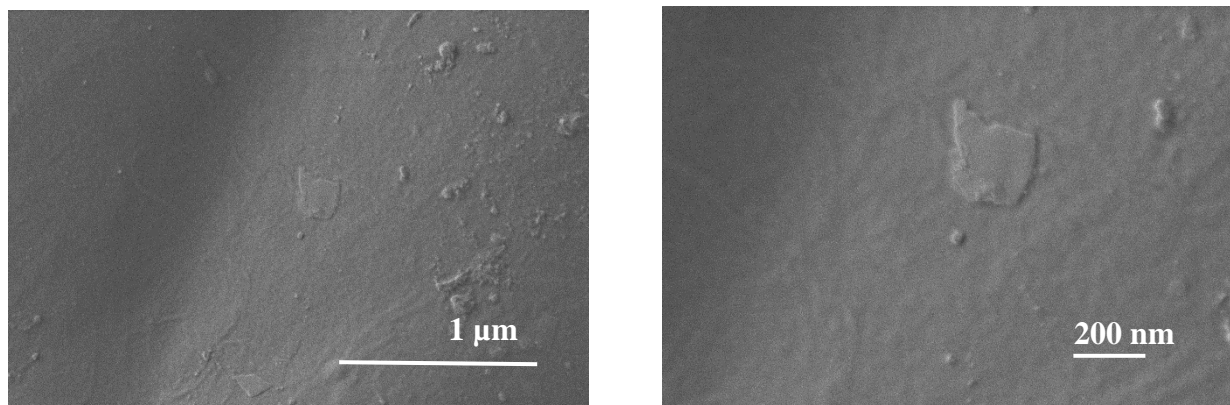


Figura 4.18 - Fotografias de SEM da superfície do filme NFC_0,2% (20 000x e 40 000x).

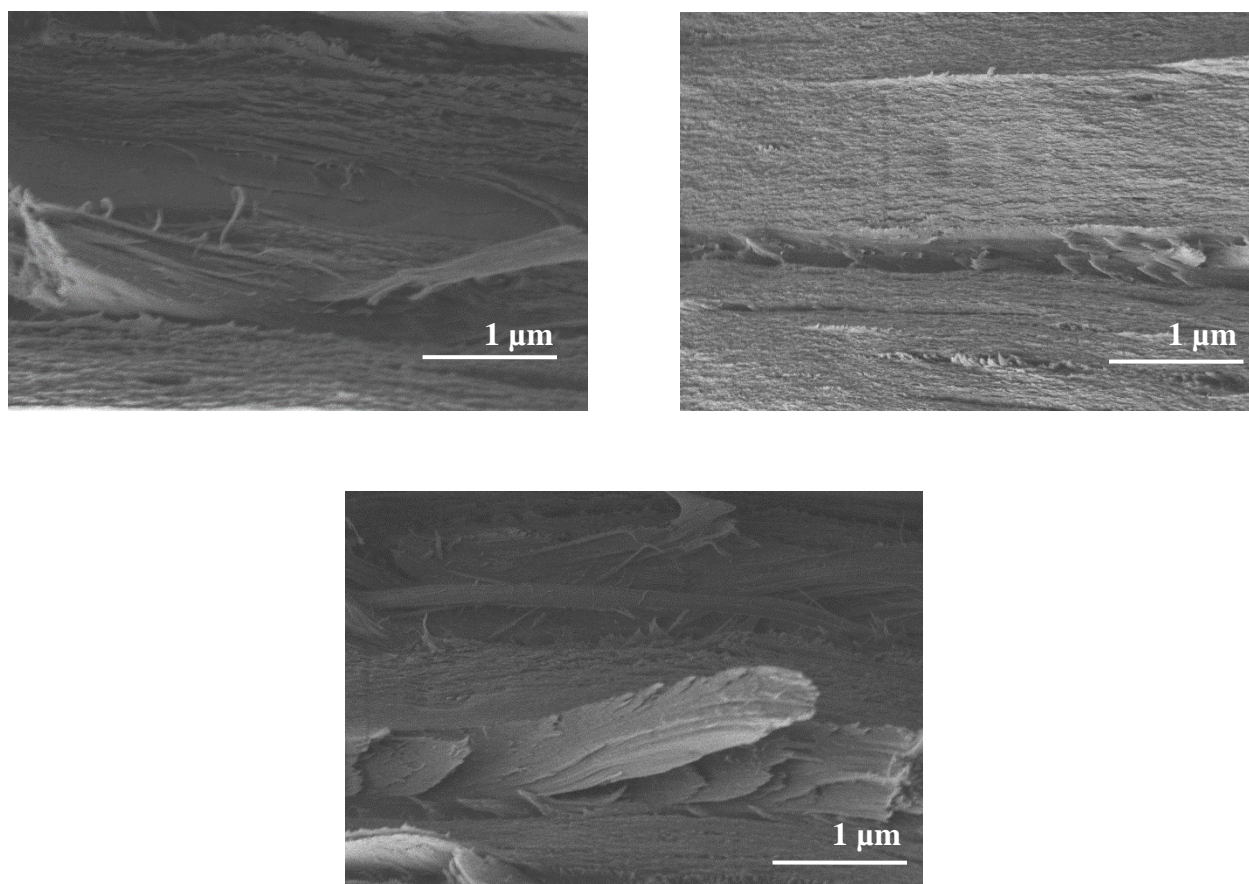


Figura 4.19 - Fotografias de SEM de um corte transversal do filme de NFC_0,2% (15 000x , 30 000x e 15 000x)

Em complementaridade com a análise de SEM, foram feitas análises químicas da superfície dos filmes NFC/Cimsil_Poli 80/20 e NFC_0,2% por Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS). Nas tabelas 4-9 e 4-10, Figuras 3.20 e 3.21 são apresentados os resultados obtidos.

Tabela 4-9 - Quantidade relativa de cada elemento na superfície do filme

NFC/Cimsil_poli 80/20.

NFC/Cimsil_Poli 80/20		
Elemento	% relativa (peso/peso)	Erro
C	49,9	0,4
O	32,0	0,3
Si	9,7	0,3
Na	5,3	0,2
Mg	1,9	0,1
Al	1,2	0,1

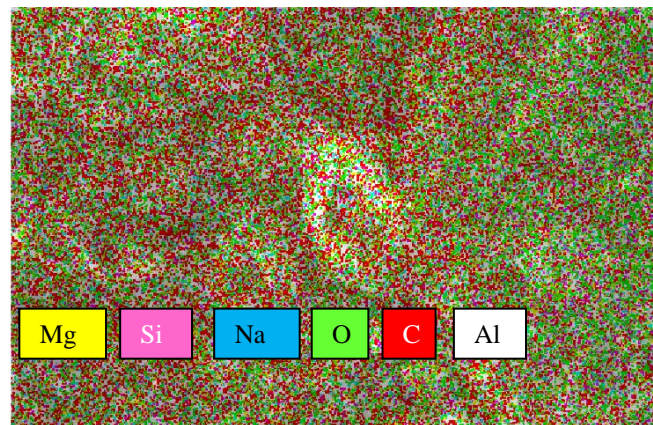


Figura 4.20 - Mapa de EDS do filme NFC/Cimsil_poli 80/20.

Dos resultados obtidos para o filme NFC/Cimsil_Poli 80/20 confirma-se a presença dos elementos principais. Em maior quantidade está o carbono orgânico das fibras de nanocelulose em cerca de 50% dado que também a nanocelulose é o componente maioritário do filme compósito. Depois, seguem-se o oxigênio e o silício que são os elementos mais abundantes do mineral e por último o magnésio e alumínio em menores percentagens que os anteriores. Esta relação de valores advém da estrutura cristalina do mineral ser 2:1 (2 camadas de sílica tetraédrica para 1 de Mg/Al octaédrica). O sódio surge na **Tabela 4-9** com um valor algo significativo que pode ser atribuído maioritariamente à presença de grupos COO^-Na^+ provenientes da carboxilação da nanocelulose com TEMPO.

Tabela 4-10 – Quantidade relativa de cada elemento na superfície

do filme NFC 0,2%.

NFC 0,2%		
Elemento	% relativa (peso/peso)	Erro
C	67,7	0,6
O	21,2	0,3
Au	5,9	0,7
Na	5,3	0,2

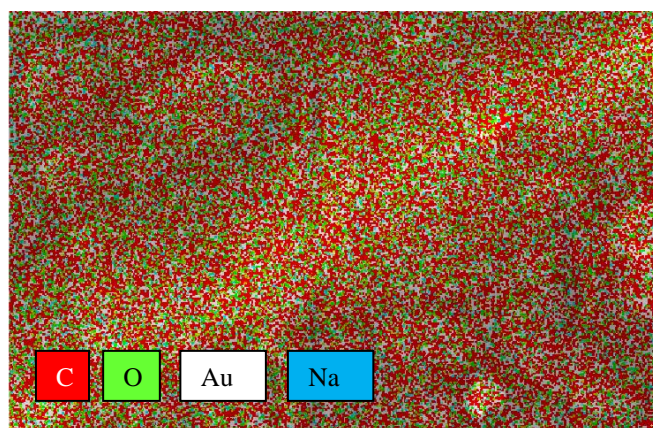


Figura 4.21 - Mapa de EDS do filme NFC 0,2%.

Para o filme de nanocelulose (**Tabela 4-10** e **Figura 4.21**) apenas existe carbono (em maior percentagem, 67,7%), oxigénio (21,2%) e sódio, este com origem nos referidos grupos carboxilato de sódio provenientes da oxidação com *TEMPO*; a presença adicional de ouro deveu-se ao facto de se ter feito um prévio revestimento da amostra com este elemento.

A mesma figura mostra ainda uma distribuição uniforme dos elementos na região de filme analisada (cerca de 10 x 10 μm), evidenciando a boa mistura das fibras dos dois componentes no caso da **Figura 4.21**.

Capítulo 5

5 Conclusões e perspectivas futuras

Neste trabalho foi desenvolvido um material compósito a partir de nanofibras de celulose e minerais fibrosos silicatados, com a intenção de ser aplicado na indústria eletrônica, reforço de embalagem na indústria alimentar, entre outras aplicações possíveis. Os componentes utilizados foram nanocelulose, produzida a partir de oxidação química com *TEMPO* e três minerais diferentes, duas sepiolites e uma paligorsquite, Clay NC, Pansil e Cimsil G-30, respetivamente.

Inicialmente foi caracterizada a matéria-prima usada (nanocelulose e minerais) dado que as suas condições iniciais poderiam influenciar o material resultante. No que diz respeito às nanoceluloses foi aferido o rendimento de produção de nanofibras, a consistência da suspensão e com particular importância o teor de carboxilos. A determinação de carboxilos nas nanoceluloses torna-se relevante dado que um valor excessivamente pequeno ou elevado pode não propiciar a formação de ligações entre as nano e os minerais. Os resultados indicaram que a nanocelulose produzida apresentava uma consistência de 0,85%, rendimento de 99,9% e teor de carboxilos de 1,15 mmol/g. Este último parâmetro apresenta um valor razoável tendo em conta que é pretendida uma carga suficientemente aniónica para que a nanocelulose possa interagir com a superfície dos minerais.

Da mesma forma, os minerais foram caracterizados quanto à sua morfologia e aspeto de superfície através da técnica de microscopia eletrónica de varrimento, quanto à presença de

grupos hidroxilo (-OH), iões de magnésio e alumínio (característicos deste tipo de minerais) por análise de FTIR-ATR, quanto à pureza dos mesmos por difração de raios-X e por último relativamente à estabilidade térmica segundo a análise termogravimétrica. Os vários testes de caracterização aos minerais revelaram que das três amostras de minerais, o Clay NC e o Pansil são amostras puras com apenas sepiolite ao invés do Cimsil G-30, que para além de paligorsquite, apresenta outros constituintes (impurezas) como feldspato e quartzo. A partir dos perfis térmicos dos minerais constata-se que estes não perdem mais do que 20% da sua massa inicial até ~1000°C.

O procedimento experimental de produção dos filmes compósitos consistiu em 3 etapas: na primeira foram preparadas individualmente duas suspensões, uma de 0.2% de nanoceluloses e outra de 2% de mineral. Após uma hora de agitação magnética para cada suspensão, é adicionada uma porção certa da suspensão de mineral à suspensão de NFC. A quantidade de mineral adicionada dependeu do rácio (NFC/mineral) pretendido no filme resultante, tendo sido definidos três rácios: 90/10, 80/20 e 50/50. A mistura final foi agitada por mais uma hora até chegar à última fase em que foi vertida sobre caixas de Petri de poliestireno onde ocorreu a formação do filme por secagem ao ar. Alguns filmes foram ainda obtidos por secagem numa estufa com temperatura controlada (37°C) e convecção ou utilizando ultrassons como meio de dispersão da mistura final (NFC e mineral).

Salvas algumas exceções, em especial os filmes com maior percentagem de mineral, quase todos os filmes secos em condições naturais ou na estufa apresentaram visualmente bom aspeto. Isto é, com superfície lisa e sem regiões enrugadas. Quanto à utilização de ultrassons, da qual se poderia esperar uma melhor dispersão e conseqüentemente maior homogeneidade nos filmes resultantes, verificou-se o contrário. Os filmes apresentavam-se algo encarquilhados não se denotando melhorias no aspeto relativamente aos filmes conseguidos pelas vias anteriores.

Os filmes foram alvo de vários testes de caracterização, uns com o intuito de visualizar qual a relação das nanofibras de celulose e as partículas minerais na estrutura interna do compósito, e outros que diretamente podem clarificar quanto às propriedades de transparência, resistência mecânica e estabilidade térmica.

Da análise da transmitância dos filmes, concluiu-se que os filmes exclusivamente de nanoceluloses são os mais transparentes. Quer o filme de NFC seco em atmosfera ambiente

quer o filme seco na estufa com sistema de sucção apresentaram uma transmitância de ~37% a um comprimento de onda de 600 nm.

Comparando os filmes de NFC/Cimsil_T e NFC/Clay_P verificou-se, para o mesmo rácio de mineral, que os filmes com o mineral Clay NC transmitem uma maior percentagem do feixe de luz incidente. Relacionando apenas os filmes com estes dois minerais, pode afirmar-se então que o mineral Clay NC, formado exclusivamente por sepiolite, é mais promissor que o mineral Cimsil, constituído maioritariamente por paligorsquite, caso se pretenda obter filmes mais transparentes. Como esperado, o aumento da quantidade de mineral nos compósitos diminui a transparência dos filmes e estes apresentam-se opacos. Curiosamente observou-se um efeito positivo do uso de ultrassons para dispersão da mistura (NFC + mineral) na transparência dos filmes obtidos.

Quanto à propriedade mais relevante dos filmes – resistência mecânica, a conclusão principal é que a adição de mineral, em pequenas quantidades, não diminui a resistência intrínseca que os filmes de nanoceluloses apresentam. De facto, com percentagens de mineral até 20% nos filmes compósitos conseguem-se bons valores quanto à tensão de rutura, alongamento até rutura e módulo de *Young*.

Os filmes que indicaram melhor resistência à tração são os que contêm os minerais cimsil (paligorsquite) e clay (sepiolite) nas proporções de 10 e 20%. A utilização do sistema de secagem com controlo de temperatura mostrou ser benéfico exclusivamente para o filme de NFC que aumentou consideravelmente as propriedades mecânicas, mas por outro lado esta tendência não se verificou nos restantes filmes com minerais. A utilização do equipamento de ultrassons em complementaridade com agitação magnética para agitação da mistura NFC + mineral conduziu a que os resultados do teste mecânico fossem bastante piores que todos os outros analisados, devendo-se sobretudo ao encarquilhamento dos filmes.

A técnica de FTIR-ATR confirmou a presença dos dois constituintes dos filmes, os minerais e NFC, sendo que a banda característica do mineral (~ 970 cm^{-1}) se sobrepõe em relação à banda identificativa de NFC (~ 1030 cm^{-1}) quando se aumenta a proporção de mineral no filme compósito. Da análise SEM pode antever-se a capacidade de barreira a gases dada a observação de uma estrutura interna estratificada. Finalmente, as curvas de degradação térmica mostraram que os filmes compósitos têm uma estabilidade térmica e um perfil de degradação semelhante ao do filme de NFC, indicando uma influência menor da presença de mineral.

5.1 Propostas para trabalho futuro

Em seguimento dos resultados conseguidos neste trabalho, sugerem-se algumas condições a tentar num trabalho futuro.

- Testar e comparar a utilização de nanoceluloses com menor teor de carboxilos como forma de perceber se uma superfície aniónica mais ou menos carregada promove a reação com a superfície dos minerais fibrosos;
- Utilizar equipamento de agitação/dispersão referido nos artigos mencionados na revisão bibliográfica e verificar se ocorrem ou não melhorias na qualidade das dispersões;
- Testar a utilização de um agente ligante, como o quitosano, entre a NFC e os minerais. E com isto perceber se há uma maior homogeneidade nos filmes resultantes através do ensaio mecânico de tração;
- Continuar a testar o efeito de secagem com e sem convecção e definir com clareza qual a melhor opção;
- Além da técnica de SEM, incluir uma técnica de análise química das partículas na superfície dos filmes: espectroscopia de fotoeletrões excitados por raios-X (XPS);
- Concluir a caracterização dos filmes com a análise de permeabilidade ao vapor de água e oxigénio.

Bibliografia

- Alves, A., 2012. Investigação de co-cristais de (R,S)-e (S)-Ibuprofeno. Tese de Mestrado. Universidade de Coimbra.
- Anderson, S.R., Esposito, D., Gillette, W., Zhu, J.Y., Baxa, U., Mcneil, S.E., 2014. Enzymatic preparation of nanocrystalline and microcrystalline cellulose. *TAPPI J.* 13, 35–42.
- Ankerfors, M., 2015. Microfibrillated cellulose : Energy efficient preparation techniques and applications in paper. KTH Royal Institute of Technology.
- Aulin, C., Salazar-Alvarez, G., Lindström, T., 2012. High strength, flexible and transparent nanofibrillated cellulose–nanoclay biohybrid films with tunable oxygen and water vapor permeability. *Nanoscale* 4, 6622–6628.
- Bass, M., DeCusatis, C., Enoch, J., Lakshminarayanan, V., Li, G., Macdonald, C., Mahajan, V., Stryland, E. Van, 2009. *Handbook of Optics: Design, Fabrication, and Testing; Sources and Detectors; Radiometry and Photometry.*, Third. ed. M.Bass.
- Benny Kian Goan, T., 2012. *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes*, Second Edi. ed. Elsevier Science.
- Bilotti, E., Mary, Q., 2009. *Polymer / Sepiolite Clay Nanocomposites*. Mater. Sci. University of London.
- Bouza, P.J., Simón, M., Aguilar, J., del Valle, H., Rostagno, M., 2007. Fibrous-clay mineral formation and soil evolution in Aridisols of northeastern Patagonia, Argentina. *Geoderma* 139, 38–50.
- Carvalho, M. da G.V.S., 1999. Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pasta Kraft de *Eucalyptus globulus*. Tese de Doutorado. Universidade de Coimbra.
- David Barthelmy, <http://www.webmineral.com/data/Palygorskite.shtml>. Consultado a 1 de Setembro, 2016.
- David Barthelmy, <http://www.webmineral.com/data/Sepiolite.shtml>. 1 de Setembro, 2016,.
- Du, C., Li, H., Li, B., Liu, M., Zhan, H., 2016. Characteristics and Properties of Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO Oxidation of Corn Husk. *BioResources* 11, 5276–5284.
- Dufresne, A., 2013. Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial. *Mater. Today* 16, 220–227.
- E. Christidis, G., 2009. *Advances in the characterization of Industrial Minerals*, Editor. ed. European Mineralogical Union (EMU), London.
- Eyly, D., 2002. Formation of Sepiolite-Palygorskite and Related Minerals From Solution. *Clays Clay Miner.* 50, 736–745.

- Ferreira, P., 2000. Estudos de Pastas Kraft de Eucalyptus globulus: Características estruturais e aptidão papeleira. Tese de Doutoramento. Universidade de Coimbra.
- Földvári, M., 2011. Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. Ocasional paper of the Geological Institute of Hungary. Geological Institute of Hungary, 213.
- 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.
- Fukuzumi, H., Saito, T., Okita, Y., Isogai, A., 2010. Thermal stabilization of TEMPO-oxidized cellulose. *Polym. Degrad. Stab.* 95, 1502–1508.
- Galan, E., 1996. Properties and Applications of Palygorskite-Speiolite Clays. *Clay Miner.* 31, 443–453.
- Galan, E., 2011. *Advances in the Structure and Chemistry of Sepiolite and Palygorskite*, First ed. Elsevier Ltd.
- Gamelas, J.A.F., Ferraz, E., 2015. Composite Films Based on Nanocellulose and Nanoclay Minerals as High Strength Materials with Gas Barrier Capabilities: Key Points and Challenges. *BioResources* 10, 6310–6313.
- Guggenheim, S., Martin, R.T., 1995. Report Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the Aipea Nomenclature and Cms Nomenclature Committees. *Clays Clay Miner.* 43, 255–256.
- Haden, W.L., 1961. Attapulgit: Properties and Uses. *Clays Clay Miner.* 10, 284–290.
- Heiskanen, I. et al, 2014. Process for producing microfibrillated cellulose.
- Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L.A., Lindström, T., 2007. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *Eur. Polym. J.* 43, 3434–3441.
- Hisato, H., 1969. Infrared study of sepiolite and palygorskite on heating. *Am. Mineral.* 53, 1613–1624.
- Isogai, A., Kato, Y., 1998. Preparation of polyuronic acid from cellulose by TEMPO-mediated oxidation. *Cellulose* 5, 153–164.
- Janardhan, S., 2006. Isolation of Cellulose microfibrils - an enzymatic approach. *BioResources* 1, 176–188.
- Jradi, K., Chabot, B., Jradi, K., Bideau, B., Chabot, B., Daneault, C., 2012. Characterization of conductive composite films based on TEMPO-oxidized cellulose nanofibers and polypyrrole. *Mater. Sci.* 47, 3752–3762.

- Junka, K., 2014. Modification of nanofibrillated cellulose in aqueous media. PhD Thesis. School of Chemical Technology.
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindstrom, T., Ankerfors, M., Gray, D., Dorris, A., 2011. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50, 5438–5466.
- Kumar, V., Bollström, R., Yang, A., Chen, Q., Chen, G., Salminen, P., Bousfield, D., Toivakka, M., 2014. Comparison of nano- and microfibrillated cellulose films. *Cellulose* 21, 3443–3456.
- Ming, S., Gang, C., Wu, Z., Su, L., He, J., Kuang, Y., Fang, Z., 2016. Effective dispersion of aqueous clay suspension using carboxylated nanofibrillated cellulose as dispersant. *RSC Adv.* 6, 37330–37336.
- Murray, H.H., 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: A general overview. *Appl. Clay Sci.* 17, 207–221.
- Pan, J., Hamad, W., Straus, S.K., 2010. Parameters affecting the chiral nematic phase of nanocrystalline cellulose films. *Macromolecules* 43, 3851–3858.
- Post, J.E., Bish, D.L., Heaney, P.J., 2007. Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of sepiolite. *Am. Mineral.* 92, 91–97.
- Rashmi, S. et al, 2010. Enzymatic Refining Of Pulps : An Overview. *APPTA J.* 22, 109–116.
- Saito, T., Hirota, M., Tamura, N., Kimura, S., Fukuzumi, H., Heux, L., Isogai, A., 2009. Individualization of Nano-Sized Plant Cellulose Fibrils by Direct Surface Carboxylation Using TEMPO Catalyst under Neutral Conditions. *Biomacromolecules* 10, 1992–1996.
- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., Isogai, A., 2007. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* 8, 2485–2491.
- Salas, C., Nypelö, T., Rodriguez-Abreu, C., Carrillo, C., Rojas, O.J., 2014. Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 19, 383–396.
- SCAN-CM standard (2002) 65:02, Total acidic group content, 2002. *Scand. pulp, Pap. board Test. Comm.*
- Serratos, J., 1979. Surface properties of fibrous clay minerals (palygorskite and sepiolite). *Dev. Sedimentol.* 22, 99–109.
- Shinoda, R., Saito, T., Okita, Y., Isogai, A., 2012. Relationship between length and degree of polymerization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils. *Biomacromolecules* 13, 842–849.
- Siqueira, G., Tapin-Lingua, S., Bras, J., da Silva Perez, D., Dufresne, A., 2011. Mechanical

properties of natural rubber nanocomposites reinforced with cellulosic nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. *Cellulose* 18, 57–65.

Siró, I., 2010. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. *Cellulose* 17, 459–494.

Sjöström, E., 1994. *Wood chemistry, fundamentals and applications*, Second. ed. Academic Press.

Wade, L.G., Simek, J.W., 2013. *Organic Chemistry*, 8th ed. Pearson Higher Ed.

Wu, C.N., Saito, T., Fujisawa, S., Fukuzumi, H., Isogai, A., 2012. Ultrastrong and high gas-barrier nanocellulose/clay-layered composites. *Biomacromolecules* 13, 1927–1932.

Wu, C.-N., Yang, Q., Takeuchi, M., Saito, T., Isogai, A., 2014. Highly tough and transparent layered composites of nanocellulose and synthetic silicate. *Nanoscale* 6, 392-399.

ANEXOS

Anexo A – Determinação do teor de carboxilos das nanoceluloses.

- Resultados sem aplicação de NaCl.

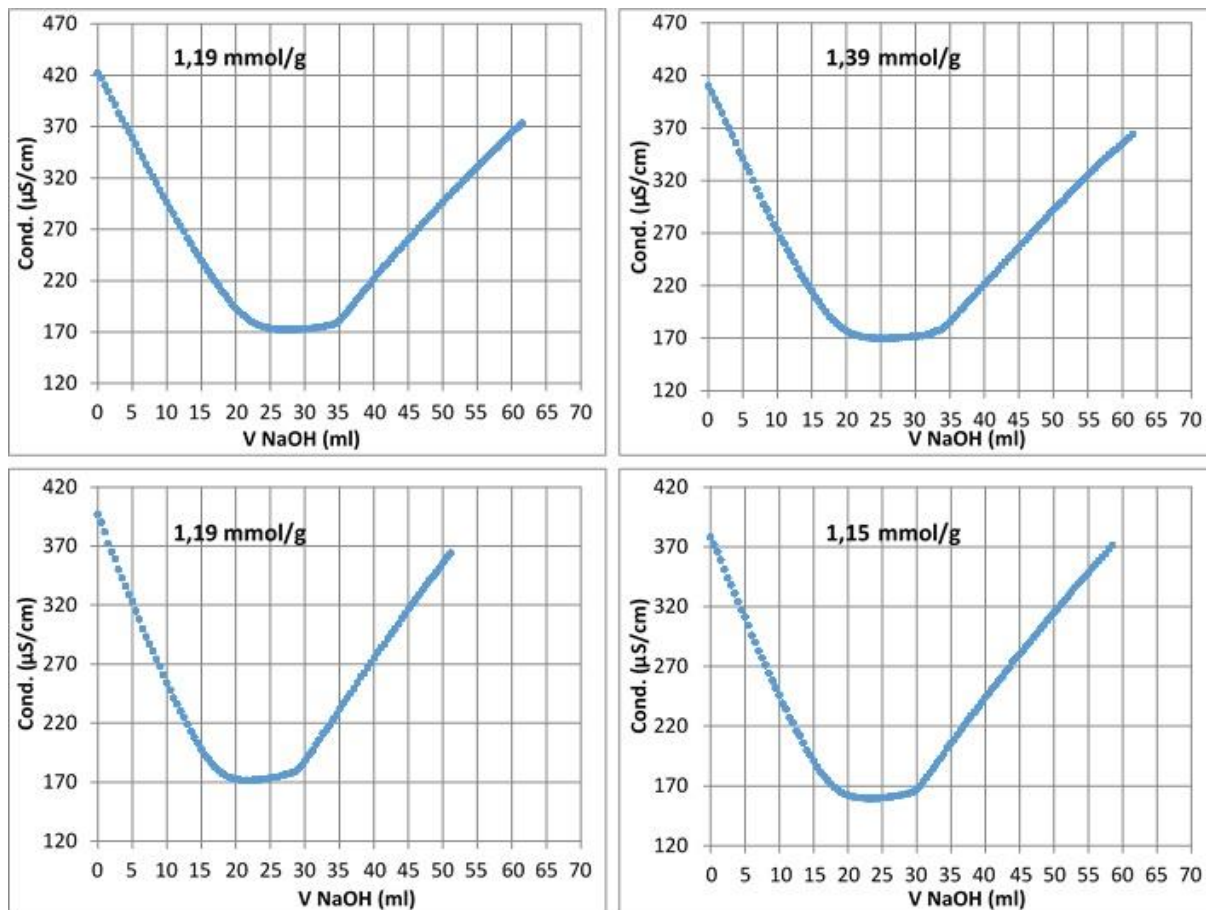


Figura A.1 – Determinação do teor de carboxilos de nanocelulose 2P5R.

- Resultados com aplicação de NaCl.

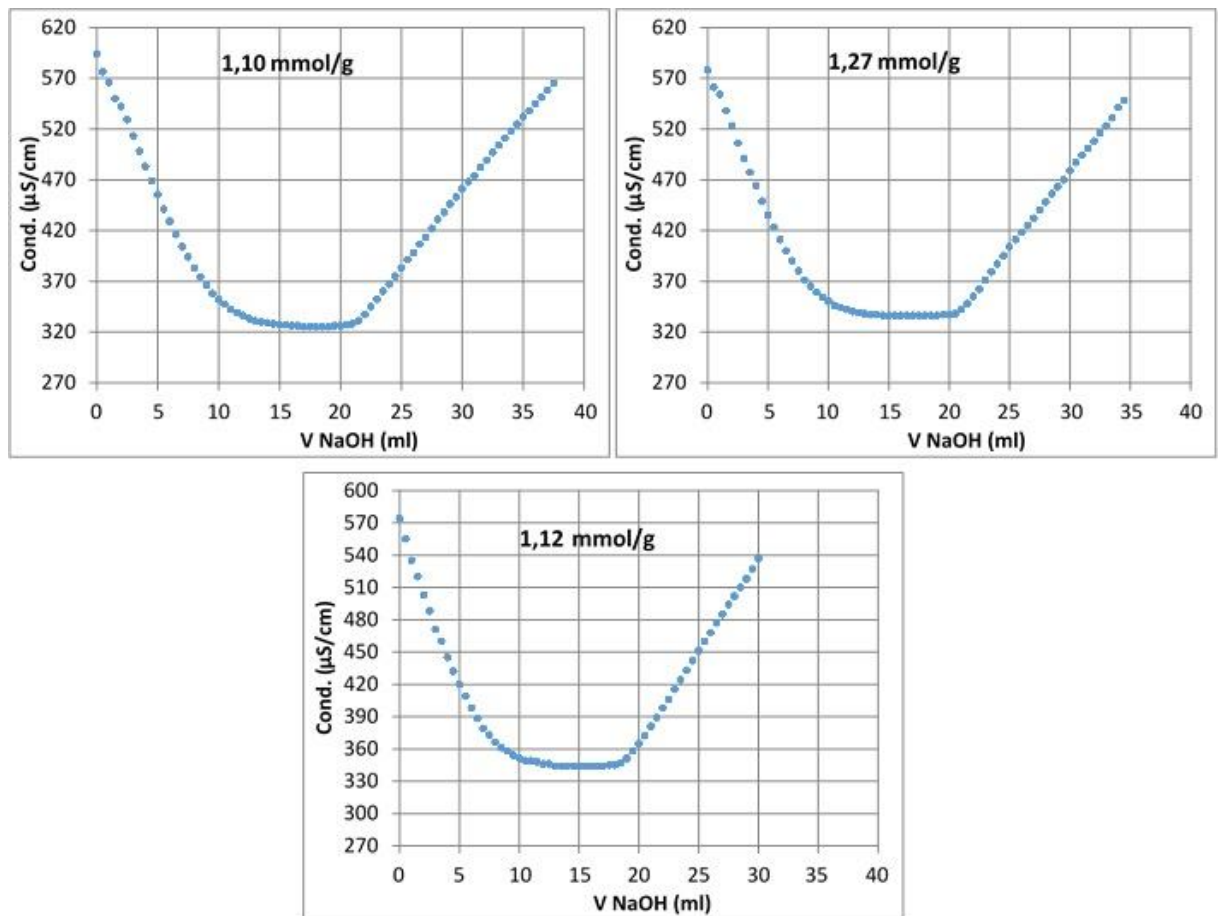


Figura A.2 - Determinação do teor de carboxilos com utilização de NaCl, de nanocelulose 2P5R.

Anexo B – Cálculos para a composição dos filmes nanocelulose/mineral.

- Exemplificação das expressões matemáticas para uma composição de filme cujo rácio é 90/10, de nanocelulose para mineral respetivamente.

O primeiro passo consiste em determinar as dimensões do suporte dos filmes, neste caso a caixa de Petri de material plástico. Abaixo é detalhado todo o raciocínio.

$$A_{cx,petri} = \frac{\pi}{4} * d^2$$

Como o diâmetro é igual a 0,0800 m e definindo uma gramagem de filme de 20 g/m², vem que a $A_{cx,petri} = 0,00503 \text{ m}^2$ e portanto a massa de filme, g (fibras de celulose e mineral) é calculado pela multiplicação da $A_{cx,petri}$ e a gramagem do filme, obtendo-se a massa de filme igual a 0,100 g.

A etapa seguinte consiste em escrever um sistema de equações que tratem o balanço entre a composição do filme e respetivo rácio dos componentes, da seguinte forma:

$$m_{filme} = m_{fibras} + m_{minerais};$$

$$\frac{m_{fibras}}{m_{minerais}} = 9:1; \quad \Rightarrow \quad 0,100531 = m_{fibra} + \frac{m_{fibras}}{9};$$

Logo vem que,

$$m_{fibras} = \frac{9 * 0,100531}{10} = 0,0905 \text{ g}$$

$$m_{minerais} = 0,100531 - 0,090478 = 0,0100 \text{ g}$$

- Exemplificação dos cálculos para preparação de solução de 0,2% de NFC.

Determinado primeiramente (ver **Capítulo 4**) a consistência das nanoceluloses, cerca de 0,85% e sabendo a massa de fibras secas que devem constar no filme, facilmente se calcula a massa de suspensão NFC a pesar:

$$m_{NFC, a\ pesar} = \frac{m_{fibras} * 100}{consistência} = \frac{0,090478 * 100}{0,85} = 10,6g$$

Como se pretende uma solução de 0,2%, deve adicionar-se uma quantidade de água até atingir a massa total de:

$$m_{total} = \frac{m_{NFC, a\ pesar} * consistência}{\% solução} = \frac{10,64446 * 0,85}{0,2} = 45,2 g$$

- Exemplificação dos cálculos para preparação de solução de 2% de mineral.

Para cerca de 0,4 g de mineral deve adicionar-se 19,6 g de água para assim ter a suspensão de 2%. Quanto à quantidade de suspensão mineral a adicionar à solução de NFC é facilmente calculada a partir da expressão:

$$m\ de\ susp\ mineral\ a\ adicionar = \frac{m_{minerais} * 100}{\% susp\ mineral} = \frac{0,010053 * 100}{2} = 0,503g$$

Para os restantes rácios – 80/20 e 50/50 os cálculos efetuados são em tudo similares.