



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

João Victor Alves de Souza Vieira

**FILMES PARA EMBALAGEM E
ELETRÓNICA IMPRESSA À BASE DE
NANOCELULOSE**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química
na área de Processo, Ambiente e Energia orientada pelo Doutor José
António Ferreira Gamelas e pelo Doutor Luís Carlos Henriques Alves, e
apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de
Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Coimbra, outubro 2022

João Victor Alves de Souza Vieira

**FILMES PARA EMBALAGEM E ELETRÓNICA
IMPRESSA À BASE DE NANOCELULOSE**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química,
apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de
Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Supervisores

Doutor José António Ferreira Gamelas

Doutor Luís Carlos Henriques Alves

Coimbra, outubro 2022

1 2



9 0

UNIVERSIDADE D
COIMBRA

“O que impede a ação favorece a ação,
O que fica no caminho torna-se o caminho”

Marco Aurélio, Meditações

Agradecimentos

A concretização deste trabalho não seria possível sem a ajuda de algumas pessoas, as quais serei eternamente grato.

Em primeiro lugar agradeço aos meus orientadores, Doutor José Gamelas e Doutor Luís Alves. Ao primeiro, agradeço a total disponibilidade oferecida, assim como o profissionalismo e dedicação demonstrada, fatores estes fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Ao Doutor Luís, a minha gratidão pelas ajudas prestadas não só no âmbito desta dissertação, mas também no foro pessoal, além da camaradagem e paciência demonstrada durante a realização desta dissertação.

À Doutora Ana Ramos da Universidade Beira Interior, o meu obrigado pela caracterização dos filmes preparados nesta dissertação, essenciais para o sucesso deste trabalho.

Aos amigos que fiz no laboratório B29 durante a parte experimental: Catarina, Solange e Jorge. Agradeço não só a companhia, mas também por toda ajuda que foi oferecida e o bom humor típicos de vocês. Agradeço também ao Ricardo, pela ajuda na determinação do grau de polimerização de algumas CNFs.

Sou muito grato ao Alfredo e Deuceny, o casal que me apadrinou nesta cidade e que me ajudou nos momentos mais difíceis, principalmente no meu primeiro ano. Não posso deixar de agradecer também pelos inúmeros almoços e jantares entre nós. Foi um privilégio ter conhecidos os meus conterrâneos no outro lado do mundo.

Às amigadas que fiz em Coimbra: Ana Paula, Bruno, Cláudio, César, Filomena, João Roberto, Juliano, Júlia e Mariana entre tantos outros.

Aos meus amigos e familiares capixabas, assim como todos os professores que tive no CELP e no Guimarães Rosa.

À Amanda, pela paciência, companheirismo e amizade durante todos estes anos em Coimbra. Sim, talvez só você saiba pelo o que eu passei. Obrigado por estar sempre ao meu lado e ter me ajudado tanto durante todo este período, principalmente os mais difíceis.

À minha irmã Júlia, por ter preenchido o espaço na nossa família que deixei quando me mudei de país. Durante este período, pude ver como você é forte. Agradeço a compreensão pelos vários momentos importantes em que não estive presente, mas sobretudo, pela amizade e confiança.

Último, mas não menos importante, agradeço aos meus pais. Sem vocês nada disso seria possível. Não é uma página no capítulo de agradecimentos que vai ser suficiente para agradecer por toda a confiança, amor e dedicação que vocês demonstram desde que eu nasci. Ao meu pai, Gilson, obrigado por ter sacrificado grande parte da sua vida para poder me ver conseguir alcançar os meus objetivos, renunciando ao seu próprio bem para ver o bem dos seus filhos. Agradeço também pelo bom humor, otimismo, carinho e conselhos que você transmitiu durante todos estes anos. À minha mãe, Ivanilde, obrigado pela paciência, amor, confiança e carinho que você demonstrou desde o momento que vim para este mundo. Como disse e repito: sem vocês nada disso seria possível.

Resumo

Atualmente o uso de plásticos derivados do petróleo está amplamente disseminado na sociedade em várias aplicações, entre as quais a eletrônica impressa e embalagem para alimentos, devido ao seu baixo custo, ótimas propriedades mecânicas, ópticas e de barreira ao vapor de água. No entanto, estes plásticos provocam diversos problemas a nível ambiental, sendo responsáveis por uma parte substancial da poluição ambiental atual. Dessa forma, materiais à base de celulose, como a celulose nanofibrilada (CNF) têm-se apresentado como uma alternativa promissora para serem utilizados como substituintes dos materiais plásticos de base petrolífera, devido às suas excelentes propriedades e por serem renováveis e biodegradáveis. Assim, a atual dissertação tem como objetivo a preparação de filmes compósitos de CNF e minerais, explorando principalmente a sinergia entre duas CNFs diferentes no mesmo filme e a combinação de diferentes minerais no filme à base de CNF, para aplicações na eletrônica impressa e embalagem para alimentos.

Foram utilizados quatro tipos de CNFs diferentes, de acordo com o pré-tratamento utilizado na sua produção (mecânica, catiônica e oxidada por TEMPO, com dois graus de oxidação diferentes) a partir de pasta kraft branqueada. Em relação aos minerais, foram utilizados minerais argilosos fibrosos, como a sepiolite e paligorsquite, e o mineral argiloso planar, a caulinite. Para investigar o efeito de um agente dispersante na preparação da suspensão de caulinite, foi selecionado o dispersante carboximetilcelulose (CMC). As CNFs foram caracterizadas em relação ao seu grau de fibrilação, grau de polimerização, potencial zeta, tamanho de partícula, teor de carboxilos, grau de substituição catiônica e ainda o seu custo de produção.

Os filmes foram produzidos através de uma filtração a vácuo seguida de uma etapa de secagem numa prensa a quente. Foram preparados, no total, 44 filmes com composições diferentes, fazendo variar a CNF e mineral utilizados nas proporções mássicas 20/30/40/50/60 % (m/m) de CNF Mec. Foram avaliadas as propriedades mecânicas dos filmes (módulo de Young, resistência à tração e alongamento), além da espessura, transparência e custo de produção. Para alguns filmes selecionados, foram medidas as propriedades de barreira ao vapor de água e realizada análise

termogravimétrica.

Através da caracterização das CNFs preparadas, é possível constatar que as CNFs preparadas por oxidação por TEMPO (T55 e T165) apresentam o maior grau de fibrilação e maior teor de carboxilos na superfície da CNF. Por isso, estas CNFs apresentam o menor grau de polimerização e possuem partículas de menor tamanho. Além disso, através da análise de custo, é possível demonstrar que a CNF com menor custo de produção é a CNF mecânica (Mec), seguida da CNF T55, catiónica (Cat) e T165.

No geral, a incorporação da paligorsquite nos filmes à base de CNF, em comparação com a sepiolite, levou a produção de filmes mais espessos, com menor transparência e com propriedades mecânicas inferiores, evidenciando que nas condições da atual dissertação, não foi vantajoso utilizar este mineral. Os filmes mais transparentes foram os preparados à base de CNF T165, enquanto os mais opacos foram filmes à base de CNF Mec. Filmes à base de CNF Cat mostraram ser promissores para obter filmes com maior ductilidade, enquanto a maior resistência à tração foi atingida com um filme à base de CNF T165. Com o uso da CNF T55, foi possível obter o filme com o maior módulo de Young. O filme 40 % Mec + 40% T55 + 20% sepiolite (ou paligorsquite) (m/m), apresentou-se como mistura ideal para se obter o maior valor de módulo de Young e resistência à tração, entre os filmes contendo CNF Mec, T55 e minerais. Os filmes com melhores propriedades mecânicas foram obtidos para filmes constituídos de apenas um tipo de CNF em conjunto com sepiolite e caulinite, com a adição do agente dispersante CMC. Os filmes com melhores propriedades de barreira ao vapor de água foram os filmes composto por 80% T55 + 20% sepiolite e 60% Mec + 20% T55 + 20% sepiolite (m/m), apresentando melhor desempenho de barreira que alguns filmes feitos à base de plásticos comercialmente disponíveis. Através da análise térmica, constatou-se que os filmes preparados, principalmente os formados por diferentes CNFs, apresentam boas propriedades térmicas.

Os resultados obtidos no atual trabalho revelaram-se altamente promissores para a preparação de filmes constituídos de CNF Mec em conjunto com outro tipo de CNF e minerais, sendo possível, em alguns casos, obter melhores valores das propriedades de interesse ao mesmo tempo em que o custo de produção é reduzido.

Palavras-chave: CNF, minerais, filtração a vácuo, eletrônica impressa, embalagem para alimentos.

Abstract

Currently, the use of petroleum-derived plastics is widely disseminated in society in various applications, including for printed electronics and food packaging, due to its low cost, excellent mechanical and optical properties and water vapor barrier. However, these plastics cause several environmental problems, being responsible for a substantial part of the current environmental pollution. In this way, cellulose-based materials such as nanofibrillated cellulose (NFC) have been presented as a promising alternative to be used as substitutes for petroleum-based plastic materials, due to their excellent properties and for being renewable and biodegradable. Thus, the current dissertation aims at the preparation of composite films of CNF and minerals, mainly by exploring the synergy between two different CNFs in the same film and the combination of different minerals in the CNF-based film, for applications in printed electronics and packaging for foods.

Four different types of CNFs were used, according to the pre-treatment used in their production (mechanical, cationic and oxidized by TEMPO, with two different degrees of oxidation) from bleached kraft pulp. Regarding minerals, fibrous clay minerals, such as sepiolite and palygorskite, and the planar clay mineral, kaolinite, were used. To investigate the effect of a dispersing agent in the preparation of the kaolinite suspension, the dispersant carboxymethylcellulose (CMC) was selected. CNFs were characterized in terms of their fibrillation yield, degree of polymerization, zeta potential, particle size, carboxyl content and degree of cationic substitution, and their cost of production was also evaluated.

The films were produced through vacuum filtration followed by a drying step in a hot press. A total of 44 films with different compositions were prepared, varying the CNF and mineral used in the mass proportions 20/30/40/50/60% (w/w) of NFC Mec. The mechanical properties of the films (young's modulus, tensile strength, and elongation), as well as thickness, transparency and production cost were evaluated. For some selected films, the water vapor barrier properties were measured, and thermogravimetric analysis was performed.

Through the characterization of the prepared CNFs, it is possible to verify that the CNFs prepared by oxidation by TEMPO (T55 and T165) have the highest fibrillation yield and the highest content of carboxyls groups on the CNF surface. On the other hand, these CNFs present the lowest degree of polymerization and smaller particles. In addition, through cost analysis, it is possible to demonstrate that the CNF with the lowest production cost is CNF mechanical (Mec), followed by CNF T55, cationic (Cat) and T165.

In general, the incorporation of palygorskite in CNF-based films, compared to sepiolite, led to the production of thicker films, with less transparency and with inferior mechanical properties, showing that under the conditions of the current dissertation, it was not advantageous to use this mineral. The most transparent films were those prepared based on CNF T165, while the opaquest ones were films based on CNF Mec. Films based on CNF Cat showed promising to obtain films with higher ductility, while the highest tensile strength was achieved with a film based on CNF T165. With the use of CNF T55, it was possible to obtain the film with the highest Young's modulus. The film 40% Mec + 40% T55 + 20% sepiolite (or palygorskite) (w/w) presented itself as the ideal mixture to obtain higher values of tensile strength and Young's modulus, among the films containing together CNF Mec, CNF T55 and minerals. The films with the best mechanical properties were obtained with only one type of CNF together with sepiolite and kaolinite, with the addition of the CMC agent. The films with the best water vapor barrier properties were the films 80% T55 + 20% sepiolite and 60% Mec + 20% T165 + 20% sepiolite (w/w), showing better barrier performance than some commercially available plastic-based films. Through thermal analysis, it was found that the prepared films, especially those formed by different CNFs, have good thermal properties.

The results obtained in the current work proved to be highly promising for the preparation of films consisting of CNF Mec together with another type of CNF and minerals, being possible, in some cases, to obtain better values of the properties of interest while the production cost is reduced.

Keywords: CNF, minerals, vacuum filtration, printed electronics, food packaging.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS	1
1.2 ESTRUTURA DA TESE	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 CELULOSE	4
2.2 CELULOSE À ESCALA NANO – NANOCELULOSE	5
2.3 NANOCELULOSE: CUSTO DE PRODUÇÃO	10
2.4 FILMES DE CNF: APLICAÇÕES PARA EMBALAGENS E ELETRÔNICA IMPRESSA	19
2.5 MINERAIS ARGILOSOS	23
2.6 COMPÓSITOS CNF/MINERAIS ARGILOSOS	26
2.7 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE FILMES	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 MATÉRIAS-PRIMAS	34
3.2 PREPARAÇÃO CNFs	34
3.3 PREPARAÇÃO DE SUSPENSÕES DE MINERAIS E AGENTE DISPERSANTE	36
3.4 CARACTERIZAÇÃO CNFs	36
3.5 PREPARAÇÃO DOS FILMES À BASE DE CNF	38
3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES À BASE DE CNF	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS CNFs	45
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES COMPÓSITOS À BASE DE CNF	48
4.2.1 Propriedades mecânicas, óticas e custo de produção dos filmes à base de CNF	48
4.2.2 Propriedades de barreira	64
4.2.3 Análise Termogravimétrica	69
5. CONCLUSÕES	73
6. TRABALHOS FUTUROS	75
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química da cadeia de celulose (obtido de [2]).	4
Figura 2. Esquema ilustrativo das escalas de dimensões desde a árvore até a molécula de celulose (obtido de [11]).	7
Figura 3. Equipamentos mecânicos usados na produção de fibrilas de celulose e seus respectivos diagramas esquemáticos (adaptado de [14]).	8
Figura 4. Diagrama de fluxo do processo proposto para a valorização de biomassa lignocelulósica (adaptado de [26]).	11
Figura 5. Esquema do processo de produção de CMNF em escala industrial (adaptado de [27]).	13
Figura 6. Esquema do processo de isolamento das nanofibras (adaptado de [28]).	15
Figura 7. Esquema da passagem de um gás pelo filme de CNF através de secções transversais (adaptado de [35]).	20
Figura 8. Representação esquemática da estrutura cristalina (secção transversal) da sepiolite (A) e da paligorsquite (B), assim como do modelo de arranjo de blocos e túneis ao longo do eixo C* da fibra (C) (adaptado de [51]).	25
Figura 9. Projeção da estrutura da sepiolite (obtido de [57]).	25
Figura 10. Projeção da estrutura da paligorsquite (obtido de [57]).	26
Figura 11. Tipos de dispersão de partículas possíveis na preparação de compósitos de CNF com minerais argilosos lamelares (adaptado de [10]).	28
Figura 12. Unidade de filtração acoplada a bomba de vácuo utilizada para a produção dos filmes.	41
Figura 13. Prensa de folhas fechada (à esquerda) e aberta (à direita) utilizada para a secagem dos filmes após a filtração.	41
Figura 14. Filmes contendo CNF Mec, Cat, T55 ou T165 em conjunto com sepiolite.	57
Figura 15. Filmes preparados de CNF Mec e T165, com sepiolite ou paligorsquite.	57
Figura 16. Filmes preparados com e sem adição do agente dispersante CMC.	58
Figura 17. Módulo de Young para os filmes contendo CNF Mec, T55 e Sep para diferentes razões mássicas.	60
Figura 18. Valores de WVTR e WVP para os filmes selecionados.	64
Figura 19. WVTR e custo de produção dos filmes contendo CNF Cat, Mec e Sep.	65
Figura 20. Curvas termogravimétricas dos filmes analisados.	70
Figura 21. Curvas derivadas dos filmes analisados.	70

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades marcantes das nanoceluloses [6].	5
Tabela 2. Custo de produção dos diferentes tipos de CNF preparados no âmbito do estudo de Delgado-Aguilar <i>et al.</i> (adaptado de [31]).	17
Tabela 3. Custo de produção das nanoceluloses (base seca) e condições de operação em cada estudo apresentado.	17
Tabela 4. Permeabilidade ao oxigénio de filmes de CNF comparativamente com filmes comercialmente disponíveis.	20
Tabela 5. Taxa de transmissão de vapor de água (WVTR) de nanocelulose em relação a materiais à base de petróleo e outros polímeros.	21
Tabela 6. Teor de sólidos de cada suspensão de CNF preparada, em percentagem (m/m, %).	35
Tabela 7. Materiais presentes em cada filme preparado e os respetivos rácios mássicos.	40
Tabela 8. Filmes selecionados para a medição das propriedades de barreira ao vapor de água.	42
Tabela 9. Valores encontrados para a caracterização das CNFs utilizadas.	45
Tabela 10. Custo de produção das CNF utilizadas em base seca.	47
Tabela 11. Espessura, tensão de rutura, alongamento, módulo de Young e transparência dos filmes obtidos.	48
Tabela 12. Melhores valores encontrados das propriedades analisados entre todos os filmes analisados no atual trabalho.	63
Tabela 13. Melhores valores obtidos para as propriedades analisadas apenas para filmes em que houve a introdução da CNF Mec em conjunto com outra CNF e minerais.	63
Tabela 14. Principais resultados da análise termogravimétrica dos filmes selecionados.	69

Simbologia

- A – Área de secção transversal do filme
- ACR - Resina acrílica termofixa Acrodur
- AGU - Unidade de anidroglicose
- BC – Celulose Bacteriana
- CAGR – Taxa Anual de Crescimento Composta
- Cau – Caulinite
- CED - Cupri-etilenodiamina
- CHPTAC - cloreto de 3-cloro-2-hidroxi-propiltrimetilamónio
- CMC - Carboximetilcelulose
- CMF - Celulose microfibrilada
- CMNF - Nano e microfibrilas de celulose
- CNC – Nanocristais de Celulose
- CNF – Nanofibrilas de Celulose
- DLS - *Dynamic Light Scattering*
- DP – Grau de Polimerização
- E – Módulo de Young
- EVOH - Álcool etileno vinílico
- F – Força aplicada
- HR – Humidade relativa
- HR_1 - Humidade relativa do *cabinet* (50%)
- HR_2 - Humidade relativa dentro dos copos (0%)
- HNT – Halosite
- L_o - Comprimento inicial do filme
- m – Massa de CNF em base seca
- MCC - Celulose Microcristalina
- MPSP – Custo Mínimo de Venda do Produto
- MTM - Montmorilonite
- MTMS – Metiltrimeotixissilano
- N_2 - Azoto
- OTR - Taxa de transmissão de oxigénio
- P - Pressão de vapor de saturação na temperatura de teste

PAE - poliamidoamina epiclorigrina
Pal – Paligorsquite
P-CNF- Fibras fosforiladas
pH – Potencial Hidrogeniônico
pKa - Logaritmo negativo da constante de dissociação ácida
PLA - Poli acido láctico
PVC – Policloreto de vinilo
PVdC - Cloreto de polivinilideno
RPM – Rotações por minuto
SEP - Sepiolite
TEMPO - N- oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
UV- Ultravioleta
VAL – Valor Presente Líquido
WVTR - Taxa de transmissão de vapor de água
WVP – Permeabilidade ao vapor de água
 ϵ - Espessura do filme
 ΔP - Diferença de pressão do vapor entre os dois lados da amostra (bar)
 ΔL - Variação do comprimento dos filmes
 η – Viscosidade intrínseca

1. Introdução

1.1 Motivações e objetivos

Com o aumento das preocupações ambientais sobre a sustentabilidade e o uso inconsequente dos plásticos convencionais, materiais derivados de recursos renováveis têm se apresentado como uma alternativa ao uso de materiais à base de plástico. A celulose é o biopolímero mais abundante na natureza e representa aproximadamente 40% da biomassa lignocelulósica. A produção de nanomateriais de celulose, como nanofibrilas de celulose (CNFs) abrem vastas possibilidades de utilização destes materiais para aplicações como embalagem para alimentos e eletrônica impressa. Este nanomaterial obtido da celulose tem diâmetro na faixa de 2 a 50 nm, apresenta grande área específica, alta rigidez e resistência, baixa densidade, alta biocompatibilidade e biodegradabilidade. A capacidade das CNFs em formar pontes de hidrogênio torna muito difícil a passagem das moléculas, conferindo boas propriedades de barreira.

Os materiais para embalagem de alimentos são utilizados para prevenir a deterioração física, bioquímica e microbiológica de alimentos e bebidas, cosméticos e outros bens de consumo. Estes materiais têm como função fornecer propriedades de barreira suficientes contra o oxigênio, vapor de água, gordura e microrganismos. Atualmente, os materiais de embalagem comercialmente disponíveis apresentam alta resistência mecânica e ótimas propriedades de barreira, sendo os mais comuns constituídos de vidro, alumínio ou plásticos sintéticos derivados de combustíveis fósseis.

A eletrônica impressa a partir de nanofibrilas de celulose, quando comparada com as técnicas convencionais de microfabricação, apresenta-se como uma alternativa mais sustentável e ecológica. Convencionalmente, plásticos derivados de combustíveis fósseis têm sido utilizados como materiais de substrato para a produção de componentes e circuitos eletrônicos flexíveis impressos. No entanto, as dimensões das fibras de celulose em nanoescala e o forte emaranhamento entre elas tornam a nanocelulose um material promissor para aplicações na eletrônica impressa.

Entretanto, as CNFs são ainda um material com um custo muito elevado, devido aos

custos de equipamentos, energia e reagentes necessários para a sua produção. Além disso, um filme de CNF apresenta algumas limitações, como alta hidrofobicidade/alta permeabilidade ao vapor de água, principalmente em condições de alta umidade. Filmes híbridos de CNF e minerais argilosos planares, como a caulinite ou montmorilonite, têm se apresentado como uma solução para reduzir a quantidade de CNF utilizada no filme, possibilitando a produção de filmes de menores custos, além de melhorar algumas características, como as suas propriedades mecânicas, de retardamento ao fogo e de barreira à gases e ao vapor de água.

Com uma morfologia parecida com as CNFs e uma estrutura química similar aos minerais argilosos planares, os minerais argilosos fibrosos, como a sepiolite e a paligorsquite, apresentam também uma alta área específica e porosidade, características ideais para a aplicação como material para embalagem. Estes dois minerais, em particular, têm começado a atrair atenção por parte dos investigadores e despontam como uma boa alternativa para a produção dos filmes compósitos com nanocelulose.

No entanto, filmes constituídos de mais de um tipo de CNF em conjunto com minerais no mesmo filme ainda têm sido pouco explorados na literatura. Neste contexto, esta tese tem como principal objetivo preparar filmes híbridos, constituídos por diferentes tipos de CNFs e por minerais argilosos fibrosos, nomeadamente a sepiolite e paligorsquite, explorando a sinergia entre dois tipos diferentes tipos de CNFs e os minerais fibrosos num mesmo filme, para aplicações para embalagem e eletrónica impressa. Desta forma, filmes com diferentes composições mássicas de quatro tipos diferentes de CNFs e minerais foram produzidos, através do processo de filtração a vácuo, seguida de secagem numa prensa a quente. Além disso, a interação entre os minerais fibrosos e planares em conjunto no filme à base de nanocelulose foi investigada, através da incorporação do mineral caulinite, assim como o efeito da adição de um agente dispersante na preparação das suspensões de caulinite.

Pretende-se ainda neste trabalho realizar uma análise de custo das nanoceluloses preparadas para este estudo, assim como de todos os filmes compósitos preparados, de forma a comparar os filmes não só em relação às suas propriedades mecânicas, óticas e térmicas, mas também de custo de produção, que atualmente é um dos principais fatores limitantes da aplicação deste material à larga escala.

1.2 Estrutura da tese

A atual dissertação está segmentada em seis capítulos e os anexos. Uma breve descrição do conteúdo presente em cada uma destas divisões está apresentada abaixo.

O **Capítulo 1 - Introdução** apresenta as motivações e objetivos da presente dissertação. Neste capítulo também está incluída a “Estrutura da tese”, que apresenta as informações presentes em cada capítulo.

No **Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica** são apresentados os conceitos teóricos e os trabalhos experimentais realizados previamente nesta área de estudo. Entre os conceitos abordados estão a celulose, nanocelulose e o seu custo de produção, as aplicações dos filmes à base de nanocelulose, minerais argilosos e os compósitos de nanocelulose e seus métodos de preparação.

No **Capítulo 3 - Materiais e Métodos** são descritas todas as técnicas e materiais utilizados para a preparação das nanoceluloses e minerais utilizadas no trabalho, assim como as suas respectivas caracterizações físico-químicas. Além disso, é apresentado o método de preparação dos filmes compósitos e as técnicas utilizadas para a caracterização destes filmes.

O **Capítulo 4 - Resultados e Discussão** apresenta os resultados experimentais obtidos. Nesta secção é ainda realizada a sua discussão com base em trabalhos feitos anteriormente e com os conceitos teóricos desta área de estudo.

O **Capítulo 5 – Conclusões** sumariza as discussões e conclusões apresentadas no capítulo anterior.

No **Capítulo 6 – Trabalhos futuros** as sugestões de possíveis trabalhos que podem contribuir para esta área de estudo e que não foi realizada neste atual trabalho são apresentadas.

Por fim, nos **Anexos** estão todas as informações complementares necessárias para a total compreensão do estudo e que foram referidas durante o trabalho.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Celulose

O biopolímero mais abundante disponível na natureza é a celulose, que pode ser obtido principalmente da madeira e de plantas, porém também pode ser sintetizado por algas, tunicados, e algumas bactérias. Este biopolímero é o principal constituinte da parede celular em plantas lignocelulósicas, e o seu teor depende de alguns fatores, como a espécie vegetal e suas respectivas características de ambiente de crescimento e maturidade. Geralmente, o teor de celulose em plantas lignocelulósicas varia de 23% a 53% em peso (base seca), menor do que se encontra no algodão, que é constituído por cerca de 90% de fibras de celulose pura [1].

A celulose é um homopolímero linear, não ramificado, constituído por unidades D-glucopirranose unidas por ligações β -1,4 glicosídicas ($C_{6n}H_{10n+2}O_{5n+1}$ (n = grau de polimerização da celulose)), como representado na figura 1. Como consequência destas ligações, a unidade estrutural que se repete na macromolécula de celulose é o dissacarídeo celobiose [2].

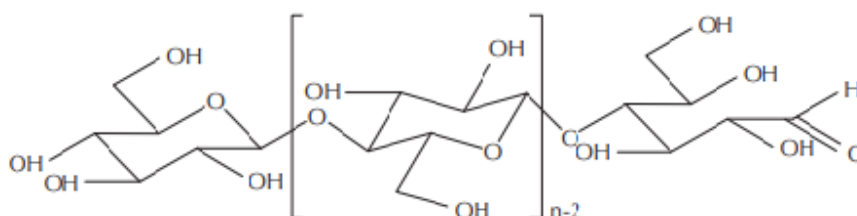


Figura 1. Estrutura química da cadeia de celulose (obtido de [2]).

Devido às complexas interações existentes na estrutura da celulose, das quais se salientam as pontes de hidrogénio intra- ou intermolecular, e as forças de van de Walls [3], as moléculas de celulose agregam-se e dão origem a microfibrilas, que formam domínios com diferentes graus de organização, menos ordenadas (amorfas) ou regiões altamente ordenadas (cristalinas). As microfibrilas juntam-se em fibrilas (também denominadas de macrofibrilas) e, finalmente, em fibras de celulose, que por sua vez compõem a parede celular das plantas. Este arranjo não só auxilia na estabilidade estrutural da planta, mas também demonstra que a celulose é um biomaterial com alta resistência e com excelentes

propriedades mecânicas [1,2].

Sendo o principal componente da parede celular da fibra de madeira, a celulose está localizada predominantemente na parede secundária. Na parede celular primária, a celulose consiste em aproximadamente 6 000 unidades de glucose e, na parede secundária, o número aumenta para 13 000 a 16 000 unidades. A celulose pura é inodora, insípida, insolúvel em água e biodegradável [2].

O grau de cristalinidade da celulose afeta diretamente as propriedades químicas e físicas das fibras. Assim, quanto maior for a cristalinidade maior será a densidade, rigidez e resistência à tração das fibras e menor a reatividade química. Apesar da presença de vários grupos funcionais hidroxilo (-OH), a celulose é apenas levemente hidrofílica, devido ao fato de a região cristalina da celulose não permitir a entrada de água [4]. Estudos científicos comprovaram que o arranjo cristalino da celulose é conduzido por interações hidrofóbicas [5].

2.2 Celulose à escala nano – Nanocelulose

São designadas como nanocelulose as estruturas de celulose que contém pelo menos uma das dimensões menor ou igual a 100 nm. Este material tem recebido muita atenção por acadêmicos devido a suas distintas propriedades físico-químicas, mecânicas e óticas [6]. A tabela 1 apresenta algumas propriedades das nanoceluloses.

Tabela 1. Propriedades marcantes das nanoceluloses [6].

Material	Características
Nanocelulose	Elevada transparência Elevado rácio L/d (>20) Elevada cristalinidade (>70%) Renovável e biodegradável Elevada área específica (50-200 m ² /g) Baixa densidade (0,1-1 g/cm ³)

A nanocelulose pode ser produzida de diferentes formas, resultando em diferentes propriedades e dimensões: Nanocristais de celulose (CNC), celulose nanofibrilada (CNF), e celulose Bacteriana (BC). CNC são obtidos normalmente por hidrólise ácida, e consiste em partículas cristalinas com cerca de 3 a 5 nm de largura e 50 a 500 nm de comprimento. Por seu lado, CNFs são produzidas através de tratamentos mecânicos, com possibilidade de pré-tratamento químico ou enzimático, e apresentam tanto regiões amorfas quanto cristalinas, com diâmetro de 5-30 nm e comprimentos desde 500 nm até alguns micrómetros [6].

A madeira é a fonte preferida de celulose devida a sua disponibilidade e alto teor de celulose. BC, por sua vez, é produzida por microrganismos, e apresenta dimensões típicas entre 6 a 50 nm de largura e alguns micrómetros de comprimento [7]. Uma visão geral para a melhor compreensão das escalas de tamanho desde a árvore até a molécula de celulose está representada na figura 2.

Para a produção de CNC e CNF, a matéria-prima de partida é a biomassa, principalmente oriunda da madeira. A biomassa é processada com o objetivo de remover a hemicelulose, lenhina, extratáveis, e contaminantes inorgânicos. Estes processos de transformação geralmente ocorrem na indústria da pasta e papel e para a fabricação de combustíveis de segunda geração. CNF e CNC são obtidas através de métodos *top-down*, diferentemente da BC, que é obtida por método *bottom-up*. Até ao momento, BC tem sido produzida com sucesso por meio de fermentação industrial através da síntese por bactérias, como as dos gêneros *Aerobacter*, *Sarcina* e *Agrobacterium* [8,9].

Entre os tipos de nanoceluloses apresentadas, CNF apresenta-se como uma opção ecologicamente correta, devido ao menor consumo de químicos durante a sua produção, quando comparada com o CNC, além de poder ser obtida em menor tempo que BC, já que esta requer longos tempos de biossíntese. CNF apresenta ainda propriedades únicas, como uma elevada área específica (até $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) muito maior que as fibras de celulose pura, elevada força de tração (até 180 MPa) e módulo de Young (até 45 GPa). Devido a estas propriedades, a CNF tem demonstrado ser útil para várias aplicações, como revestimento de papel, material de reforço em compósitos, para floculação e retenção de agente de enchimento na indústria de papel, material de barreira para embalagens e como substrato

para eletrônica impressa [10].

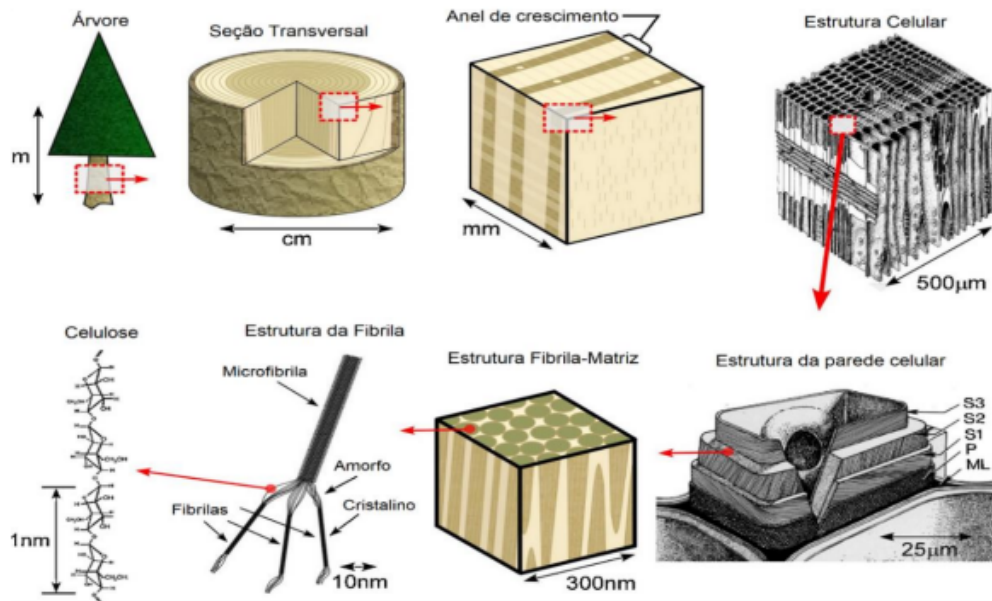


Figura 2. Esquema ilustrativo das escalas de dimensões desde a árvore até a molécula de celulose (obtido de [11]).

CNF é produzida através da aplicação de um processo mecânico intensivo às fibras da pasta de celulose ou outros materiais ricos em celulose. Os tratamentos mecânicos mais comuns são a homogeneização de alta pressão, microfluidização, moagem e criotrituração.

O processo de homogeneização de alta pressão inclui a passagem das fibras de celulose sob alta pressão num recipiente através de um orifício muito pequeno. A alta velocidade e a pressão exercida, bem como as forças de impacto e cisalhamento no fluido, ocasiona a redução do tamanho das fibras de celulose para a escala nanométrica. Este processo pode ser considerado como um método eficaz para a refinação das fibras celulósicas, devida a sua alta eficiência, simplicidade e a não necessidade de utilização de solventes orgânicos no processo. Um dos obstáculos que pode ser encontrado durante a operação é um possível entupimento, devido ao tamanho do orifício ser muito pequeno, sendo recomendado reduzir o tamanho das fibras antes de se fazer passar no homogeneizador de alta pressão, através de um processo de pré-tratamento apropriado [12].

Por seu lado, o microfluidizador é um instrumento similar ao homogeneizador de alta pressão, que inclui uma bomba intensificadora que tem o objetivo de aumentar a pressão e

uma câmara de interação para desfibrilar as fibras de celulose com o emprego de forças de cisalhamento e impacto [12]. Lee *et al.* estudaram o efeito de vários tempos de passagem na morfologia de nanofibrilas de celulose obtidas de uma amostra de celulose microcristalina (MCC) através de um microfluidizador a 137 MPa. De acordo com o autor, com a passagem da MCC cerca de 10-15 vezes através do microfluidizador, a razão de aspeto das fibrilas de celulose aumentou, enquanto quando se fez passar 20 vezes, observou-se a aglomeração das fibrilas de celulose devido ao aumento da área específica [13].

Outra estratégia para a produção de CNF é a moagem. No equipamento de moagem a pasta de celulose atravessa duas pedras de moagem, uma estática e outra rotativa. O mecanismo de fibrilação no triturador é baseado em quebrar as pontes de hidrogénio e a estrutura da parede celular por forças de cisalhamento e individualização da pasta celulósica para fibras em nanoescala [12]. A representação dos equipamentos descritos anteriormente e os seus respetivos diagramas esquemáticos apresenta-se na figura 3.

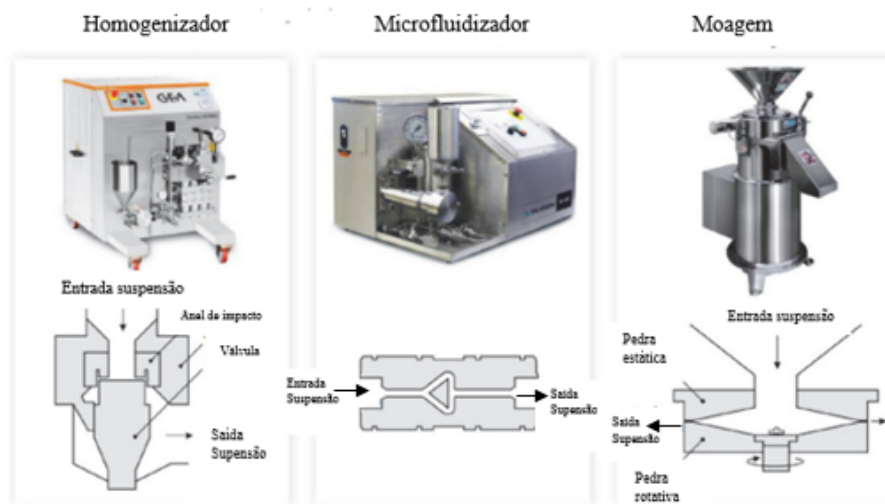


Figura 3. Equipamentos mecânicos usados na produção de fibrilas de celulose e seus respectivos diagramas esquemáticos (adaptado de [14]).

Por fim, no processo de criotrituração, as fibras celulósicas inchadas pela água são imersas em azoto líquido e posteriormente esmagadas por almofariz e pilão. A aplicação de forças de alto impacto às fibras congeladas ocasiona a rutura da parede celular devida à pressão exercida pelos cristais de gelo e, conseqüentemente, origina a libertação das nanofibras [12].

Entretanto, a nanofibrilação das fibras de celulose em CNFs apenas por tratamento mecânico apresenta como grande desvantagem o alto consumo de energia, bem como baixos graus de fibrilação [16]. Assim, vários pré-tratamentos têm sido propostos antes do estágio mecânico com o objetivo de reduzir o consumo de energia subsequente. Exemplos destes pré-tratamentos são: oxidação química mediada por N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (radical TEMPO), hidrólise enzimática, carboximetilação, cationização, tratamento com solução eletrolítica, acetilação e tratamento usando microemulsões.

O pré-tratamento por cationização baseia-se na introdução de grupos cationicamente carregados, como grupos quaternários de amônio, na estrutura da celulose. Dessa forma, é possível melhorar o grau de fibrilação e, ao mesmo tempo, permitir novas aplicações da nanocelulose, como floculante, adsorvente, biocidas, entre outros [17]. Em relação à hidrólise enzimática, esta apresenta alta seletividade e ocorre em condições mais suaves. Esta opção de pré-tratamento geralmente ocasiona uma ligeira redução no grau de polimerização e aumento do índice de cristalinidade, devido a ocorrência de hidrólise de algumas regiões amorfas na superfície das fibras. Este método também promove a “descamação” da fibra, que favorece a fibrilação das fibras de celulose no tratamento mecânico que se dará a seguir. A hidrólise enzimática possui como vantagem a utilização mínima ou nenhuma de solventes ou químicos. Contudo, o rendimento de nanofibrilação obtido por esta abordagem é baixo quando comparado aos outros métodos de pré-tratamento, com valores de aproximadamente 20% de rendimento [18].

Atualmente o pré-tratamento via oxidação da superfície da celulose, com a utilização com hipoclorito de sódio na presença do radical TEMPO e brometo de sódio, é um dos processos mais eficientes e mais amplamente utilizado [9]. O reagente TEMPO é um agente oxidante fraco, porém pode ser convertido em catião oxoamônio (um forte agente oxidante) por hipoclorito de sódio e oxidar de forma seletiva os grupos hidroxilo do carbono-6 na superfície da celulose em grupos aldeído e carboxilo. Este método de pré-tratamento tem demonstrado excelentes resultados na redução do consumo de energia, permitindo poupar cerca de 80% de energia quando comparado ao tratamento mecânico sem nenhum pré-tratamento, além de proporcionar rendimentos de nanofibrilação superiores a 80% [19, 20].

No entanto, este último método apresenta algumas desvantagens. O reagente TEMPO apresenta um custo ainda elevado, além de provocar uma grande despolimerização na cadeia de celulose, que após a oxidação pode apresentar baixas propriedades mecânicas. Além disso, o reagente TEMPO é extremamente tóxico, especialmente para a vida aquática, sendo expressamente proibido o seu descarte na rede de esgoto, o que leva a uma preocupação em relação a sua reciclagem, fazendo aumentar ainda mais os custos relacionados ao seu uso [19, 20].

2.3 Nanocelulose: custo de produção

Como discutido anteriormente, as características únicas da nanocelulose torna-a adequada para inúmeras aplicações. Além do mais, o interesse crescente de pesquisa no campo de nanotecnologia, combinado com a necessidade de materiais renováveis de alto valor, abre oportunidade para a produção e comercialização da nanocelulose. Para 2021, o mercado global de nanocelulose foi estimado em US\$ 346 milhões e é esperado crescer a uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 22,7% até 2026 [21]. Até a data de realização deste trabalho, a aplicação de CNC em escala industrial não foi relatada, enquanto a CNF tem sido utilizada industrialmente no Japão como agente espessante para tinta de caneta e para produzir lenços desodorantes para absorventes de incontinência [22,23]. Um dos maiores obstáculos para o uso comercial da CNF tem sido o alto consumo de energia envolvido na sua produção. As necessidades energéticas relatadas para a produção de CNF a partir da pasta de celulose podem variar de 500 kWh/t a 70 MWh/t, dependendo das características da pasta de celulose utilizada e do tratamento aplicado [24,25].

Tendo como objetivo apresentar uma alternativa de produção de nanocelulose mais acessível economicamente, Clauser *et al.* desenvolveu um processo de produção de CNF enzimática e CNF com apenas tratamento mecânico (CNF Mec) numa biorrefinaria multiproduto de resíduos florestais-industriais, integrando produtos de alto valor agregado de todas as frações de biomassa (hemicelulose, lenhina, extratáveis, fração celulósica e inorgânicos). Assim, o autor propôs um cenário onde CNF enzimática e CNF são produzidas através de um tratamento mecânico intensivo da fração celulósica em suspensão aquosa, sendo ainda utilizado um pré-tratamento enzimático para a produção de CNF

enzimática. Além da produção de CNF, o autor propôs a valorização da hemicelulose, recuperação da lenhina e valorização dos açúcares fermentáveis. O diagrama de fluxo do processo com os principais passos do processo proposto é apresentado na figura 4. Como matéria-prima foi escolhido o “pó” de eucalipto (madeira de eucalipto moída), por ser um resíduo lignocelulósico descartado pelas serrações [26]. As operações e respectivas condições em cada passo do processo podem ser encontradas no anexo I.

Três estratégias de produção foram analisadas para determinar em qual delas poderia haver um aumento nos indicadores económicos do processo. Na alternativa I, as correntes líquidas de AD e Ox são concentradas e queimadas para produzir energia e recuperar o NaOH. Na segunda alternativa, as correntes líquidas de AD e Ox são enviadas para a recuperação da lenhina, produção de energia e recuperação do NaOH. Na alternativa III, a corrente líquida de AD é enviada para a recuperação da lenhina, produção de energia e recuperação do NaOH, enquanto a corrente líquida de Ox é enviada para um centro de tratamento de resíduos.

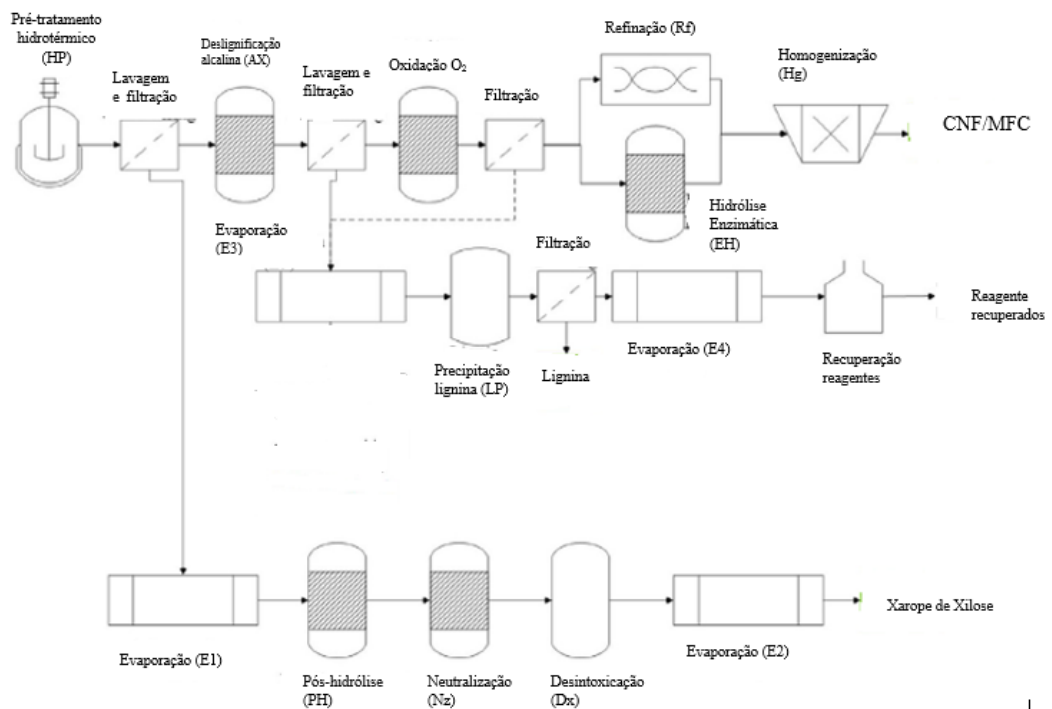


Figura 4. Diagrama de fluxo do processo proposto para a valorização de biomassa lignocelulósica (adaptado de [26]).

Uma avaliação económica foi proposta pelo autor para determinar a estratégia de

produção mais atrativa. Nas condições do estudo, o valor atual líquido (VAL) para o cenário de produção de CNF enzimática mostrou ser maior que a CNF mecânica. Em relação a alternativa I, o investimento e o VAL são os mais baixos, e os custos de produção são os mais altos quando comparado com as outras alternativas. O investimento necessário é similar para todas as alternativas estudadas, porém é ligeiramente maior para a segunda alternativa. As alternativas baseadas na recuperação da lenhina (II, e III) apresentaram valores de VAL parecidos para a produção de CNF enzimática ou CNF mecânica. Portanto, o autor considerou a alternativa III para uma avaliação mais aprofundada, devido aos custos de produção e VAL encontrados.

As variáveis de produção mais críticas que afetam a produção de CNF enzimática e CNF Mec neste estudo são o custo da enzima (€/kg) e o custo de eletricidade (€/MWh). Na alternativa III, os custos de produção por kg de produtos em base seca (CNF enzimática ou Mec, xarope de xilose e lenhina) foram estimados em 0,89 € para o cenário de produção de CNF enzimática, e 0,99 € para o cenário de produção de CNF Mec, incluindo o custo de operação e o custo anual equivalente. Neste estudo, o custo de produção de apenas CNF enzimática foi entre 1,05€/kg e 1,90€/kg, que está abaixo dos valores de venda reportados [26]. Para CNF Mec, os valores encontrados variaram entre 1,16€/kg e 2,12€/kg. Através desse estudo, o autor pode comprovar que a produção de vários produtos numa biorrefinaria pode ser uma alternativa interessante para a valorização da biomassa oriunda de resíduos florestais industriais.

De Assis *et al.* avaliou a produção de um material que apresenta celulose com um diâmetro na escala nano e micro, chamado pelo autor de nano- e microfibrilas de celulose (CMNF). A matéria-prima utilizada foi pasta kraft branqueada de celulose (resinosa) e considerou-se uma produção de 50t CMNF/dia (base seca) em um período de operação de 340 dias/ano em modo descontínuo [27].

O processo proposto é ilustrado na figura 5. A pasta de celulose (1) é misturada num despulpador com água (2) a uma concentração de 3% m/m. A suspensão é bombeada para o tanque tampão (3). Então, a suspensão é recirculada através de um refinador de disco até se alcançar um comprimento das fibras abaixo de 0,2 mm. Um permutador de calor é inserido no processo caso haja necessidade de arrefecer a suspensão (devido à alta abrasão

no refinador de disco). O produto final obtido apresenta uma consistência entre 3 a 4% m/m com um aspeto parecido a um gel e é vendido como suspensão [27].

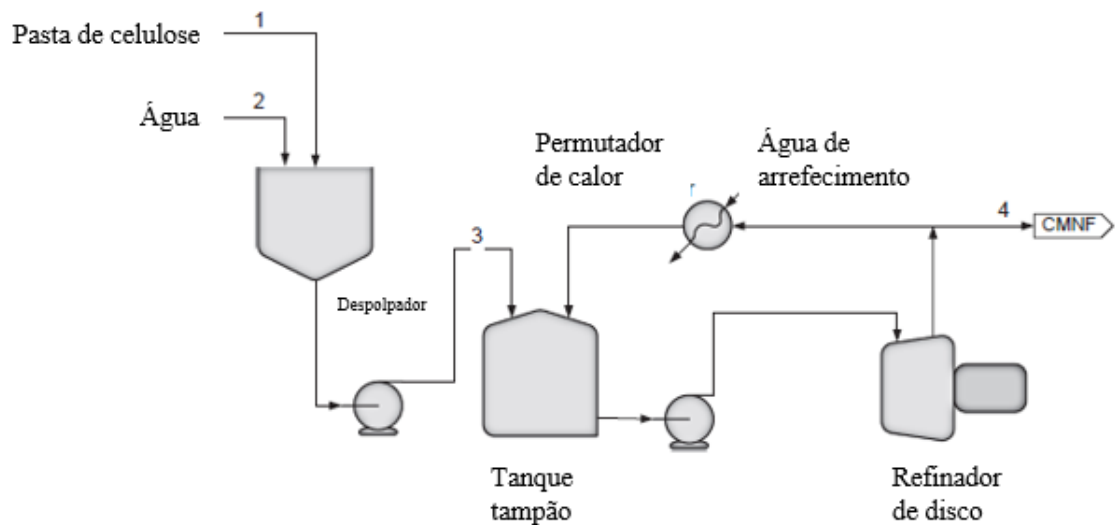


Figura 5. Esquema do processo de produção de CMNF em escala industrial (adaptado de [27]).

Neste estudo foram avaliados dois cenários. O primeiro considera que o projeto começa do zero, enquanto o segundo cenário considera que a fábrica irá estar localizada dentro de uma outra fábrica que produz a pasta de celulose. Outros pressupostos levados em conta foram: no segundo cenário a pasta de celulose é fornecida a uma concentração 3% m/m, o que implica que não há a necessidade de se utilizar o despoldador ou de diluir a matéria-prima; a pasta de celulose possui um custo mais baixo no segundo cenário, pois não estão associados transporte e custo de secagem.

Assim, o autor determinou que o custo de fabricação da CMNF varia entre 1 493€/t e 1 899€/t (base seca), sendo que a pasta de celulose representa mais de 60% do custo total de fabricação, para os dois cenários. A eletricidade apresentou ser o segundo maior custo, representando cerca de 15%, seguido da depreciação, que representa cerca de 12 a 14% do custo total de fabricação. No segundo cenário, o custo de fabricação é cerca de 100€/t menor que no primeiro cenário, devido ao menor custo da pasta de celulose, eletricidade e custo de trabalho. O custo mínimo de venda do produto (MPSP) apresentou valores entre 1 983€/t CMNF e 2 440€/t CMNF (base seca).

Uma análise de sensibilidade foi realizada para todos os cenários. Investimento de capital e custo da pasta de celulose, eletricidade e água foram variados em $\pm 25\%$ do MPSP recalculado. Foi observado que o MPSP é mais sensível a variações no preço da pasta de celulose, investimento de capital e eletricidade. O novo valor de MPSP foi estimado entre 1 375 e 1 630€/t. Ainda, foi possível observar que qualquer redução no custo da pasta de celulose irá provocar uma redução no valor do MPSP. Uma avaliação realizada considerando que o preço da pasta de celulose é reduzido de 1 016€/t para 600€/t e obteve-se que o custo de produção da CMNF reduz para 1 150€/t (base seca), com valores de MPSP em volta de 1 540€/t (base seca) [27].

Janoobi *et al.* apresentou uma alternativa diferente para a produção de CNF. Neste estudo, o objetivo foi isolar as nanofibras de celulose através de uma moagem ultrafina de lama (resíduo da produção de celulose solúvel) e celulose (celulose solúvel) [28]. Esta lama possui alto teor de celulose e baixo teor de lenhina, o que a torna uma matéria-prima interessante para a produção de CNF. Além disso, a lama normalmente apresenta um menor tamanho das fibras e, portanto, é esperado que seja fracionada em nanofibras sem a utilização de pré-tratamento, o que pode ocasionar uma redução significativa nos custos de produção [28, 29]. Outras vantagens apresentadas por esta matéria-prima é o seu custo, que é menor quando comparado a outras matérias-primas celulósicas e a sua contribuição para resolver os problemas de descarte das indústrias [30]. Desse modo, o autor primeiramente imergiu as duas matérias-primas (lama e celulose solúvel) em água destilada por 2 horas. Posteriormente, as suspensões foram moídas usando um moinho ultrafino para obter as nanofibras, até obter a formação de um gel. O diagrama esquemático do processo é apresentado na figura 6. A composição química dos dois materiais é similar, com um teor de celulose de 95% m/m e 4,75% de hemicelulose e baixo teor de lenhina.

Foi observado que o consumo de energia para isolar as nanofibras da celulose e da lama foi de 1,7 e 1,3 kWh/kg, respectivamente. O menor consumo de energia durante o isolamento das nanofibras de celulose oriundas da lama pode ser explicado pela dispersão homogênea das fibras em meio aquoso e devido à menor dimensão das fibras [28]. Através de um analisador de fibras, foi possível observar que o diâmetro médio das fibras da celulose da lama é similar (21 μm), mas o comprimento médio das fibras oriundas da lama apresentou menores valores (870 μm vs 1 250 μm da celulose).

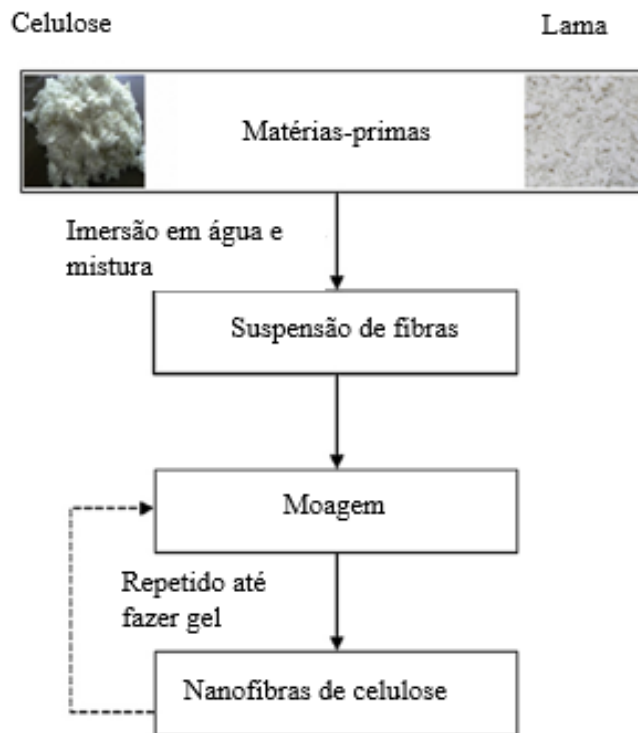


Figura 6. Esquema do processo de isolamento das nanofibras (adaptado de [28]).

A conversão encontrada das matérias-primas foi de 95% para ambos os casos. A estimativa do custo da produção de nanofibras da lama foi realizada através da comparação com a fonte principal do material (celulose solúvel). A estimativa é baseada apenas no custo do material e no consumo de energia durante o processo de fibrilação, não sendo levados em conta os custos de mão de obra ou investimentos. O preço da celulose (celulose solúvel) é da aproximadamente 1 500€/t, enquanto a lama pode ser considerada como sem custos. Além disso, o custo aproximado da energia por megawatt-hora foi estimado em 87€ com base na localização geográfica do estudo (norte da Suécia). Portanto, o custo total de produção por tonelada neste estudo foi estimado em 1 648€ se as nanofibras forem isoladas da celulose solúvel, mas a partir da lama, o custo total encontrado por tonelada da foi de apenas 113€. Desta maneira, a análise realizada por Janoobi *et al.* demonstrou que a obtenção de CNF da lama pode ser economicamente e comercialmente mais viável em comparação com outros recursos celulósicos. Em relação a sua qualidade, as nanofibras obtidas pela lama apresentaram melhores valores de densidade, transparência, resistência à tração, além de apresentar uma boa estabilidade térmica [28].

A fim de avaliar uma outra abordagem de baixo custo para a produção de CNFs para a indústria do papel, Delgado-Aguilar *et al.* preparou cinco tipos diferentes de CNFs com diferentes pré-tratamentos: oxidação mediada por TEMPO em condições alcalinas (pH 10) e neutras (pH 7), hidrólise ácida, tratamento enzimático e só tratamento mecânico, todas a partir da pasta de celulose kraft branqueada [31]. Todos os pré-tratamentos foram sucedidos por uma homogeneização de alta pressão. As CNFs obtidas foram utilizadas como agente de reforço em pastas de celulose para a produção de papel, com o objetivo de melhorar o comprimento de ruptura das folhas de papel produzidas. Neste estudo, foi possível observar que a adição de 3% m/m de CNF precedentes de diferentes pré-tratamentos fez aumentar o comprimento de ruptura/índice de tração do papel. Além disso, foram realizadas experiências para determinar a quantidade de CNF necessária para aumentar o comprimento de ruptura em 75%, sendo que o melhor resultado encontrado foi da CNF obtida pelo pré-tratamento de oxidação TEMPO, devido a uma maior área específica deste tipo de CNF [31].

Os resultados obtidos da análise de custo de produção das CNFs evidenciaram que apesar da CNF obtida por oxidação TEMPO ser a mais efetiva, o seu custo também foi o mais alto (Tabela 2). A razão deste custo mais alto pode ser explicada pelo preço de mercado dos químicos utilizados no processo de oxidação, principalmente o catalisador usado, TEMPO. Uma outra desvantagem deste tipo de pré-tratamento é que atualmente não há uma metodologia bem-sucedida que tenha sido reportada para recuperar o catalisador TEMPO numa escala industrial. Assim, o custo para se alcançar um aumento de 75% no comprimento de ruptura neste caso foi de 4,526 €/kg de papel. Para efeitos de comparação, as CNFs obtidas a partir de outros pré-tratamentos apresentaram ser muito mais acessíveis economicamente, além de produzirem aumentos no comprimento de ruptura similares [31]. As CNFs mais baratas foram obtidas por pré-tratamento mecânico e por hidrólise ácida. Um ponto que se deve ter em consideração neste estudo é que, todas as amostras de CNF receberam o mesmo número de passagens através do homogeneizador, embora as fibras oxidadas por TEMPO geralmente exijam menos passagens do que os outros pré-tratamentos. No entanto, a grande fração do custo ainda se deve ao preço dos químicos, o que mostra que mesmo reduzindo a quantidade de passagens no homogeneizador, a redução do custo total ainda seria ligeira.

Deste estudo apresentado por Delgado-Aguilar *et al.* é possível chegar à conclusão que pelo menos para a produção de papel, CNFs com alto grau de fibrilação e conseqüentemente grandes áreas específica não são estritamente necessárias para gerar grandes melhorias do papel. Assim, esta conclusão permite explorar técnicas de pré-tratamento mais baratas, a fim de poder escalar a produção de CNF para níveis industriais sem atingir necessariamente preços inacessíveis do produto final, que as tornariam uma alternativa não competitiva.

Para se ter uma visão geral dos custos de produção de nanocelulose nos trabalhos apresentados anteriormente, a tabela 3 apresenta um resumo dos custos de produção para cada estudo.

Tabela 2. Custo de produção dos diferentes tipos de CNF preparados no âmbito do estudo de Delgado-Aguilar *et al.* (adaptado de [31]).

Tipo CNF	Custo de produção (€/kg CNF em base seca)				
	Custo de pré-tratamento (€)			Custo de homogeneização (€)	Custo total (€)
	Químico	Enzimático	Energia		
Mecânico	-	-	0,71	1,53	2,24
Enzimático	-	0,64	0,36		2,53
Hidrólise Ácida	0,92	-	4,87		7,32
TEMPO pH 7	173,53	-	0,32		175,39
TEMPO pH 10	203,65	-	0,54		205,73

Tabela 3. Custo de produção das nanoceluloses (base seca) e condições de operação em cada estudo apresentado.

Tipo de nanocelulose	Matéria-prima utilizada	Tratamento utilizado	Custo de produção	Referência
----------------------	-------------------------	----------------------	-------------------	------------

obtida			(€/kg)	
CNF	Serradura de eucalipto	Hidrólise enzimática + homogeneização	1,05-1,90	[26]
CNF	Serragem de eucalipto	Refinação + homogeneização	1,16-2,12	[26]
CMNF	Pasta de celulose kraft branqueada	Refinador de disco	1,49-1,90	[27]
CNF	Celulose solúvel	Moedor ultrafino	1,65	[28]
CNF	Lama de celulose (resíduo industrial)	Moedor ultrafino	0,11	[28]
CNF	Pasta de celulose kraft branqueada	Moagem + Homogeneização	2,24	[31]
CNF	Pasta de celulose kraft branqueada	Hidrólise enzimática + Homogeneização	2,53	[31]
CNF	Pasta de celulose kraft branqueada	Hidrólise ácida + Homogeneização	7,32	[31]
CNF	Pasta de celulose kraft branqueada	TEMPO pH 7 + Homogeneização	175,39	[31]
CNF	Pasta de celulose kraft branqueada	TEMPO pH 10 + Homogeneização	205,73	[31]

2.4 Filmes de CNF: aplicações para embalagens e eletrônica impressa

Filmes de CNF têm mostrado ser um bom material, possuindo boas propriedades de barreira a gases, sendo que os filmes feitos apenas de CNFs mecanicamente fibrilada apresentam altas propriedades de barreira contra ar e oxigênio [32,33]. A taxa de transmissão de oxigênio (OTR) estimada para filmes de CNF com espessura de 21 μm é de $17 \pm 1 \text{ ml m}^2 \text{ dia}^{-1}$, sendo um valor competitivo quando comparado com os melhores valores encontrados para polímeros sintéticos, como o álcool etileno vinílico (EVOH) ($3\text{-}5 \text{ ml m}^2 \text{ dia}^{-1}$) e filmes de poliéster revestidos com cloreto de polivinilideno (PVdC) ($9\text{-}15 \text{ ml m}^2 \text{ dia}^{-1}$) para a mesma espessura de filme [34]. A diferença de polaridade do oxigênio com a CNF leva a uma baixa solubilidade do oxigênio no filme. Consequentemente, o oxigênio não é prontamente adsorvido na superfície do filme. Quando algumas moléculas de oxigênio conseguem atravessar a superfície do filme, elas acabam encontrando uma energia coesiva de alta intensidade formada por pontes de hidrogênio, sendo que estas ligações são fortes o suficiente para estreitar os vãos ao longo do filme de CNF e bloquear a entrada das moléculas de oxigênio. Além disso, para o gás difundir através do filme, é necessário atravessar um caminho tortuoso criado pelos emaranhados de CNF, que é muito maior que a própria espessura do filme [35] (ver figura 7). Contudo, a permeabilidade ao oxigênio em filmes de CNF aumenta quando também aumenta a umidade relativa, o que é um fator negativo para os filmes de CNF. As moléculas de água conseguem alterar as pontes de hidrogênio formadas ao longo do filme de CNF, agindo como um agente plastificante. Assim, a densidade de energia coesiva diminui e a porosidade do filme aumenta pelas moléculas de água. A umidade contribui para a formação de “caminhos” entre as fibrilas, e consequentemente as moléculas de oxigênio podem permear através desses caminhos e atravessar o filme de CNF [35,36].

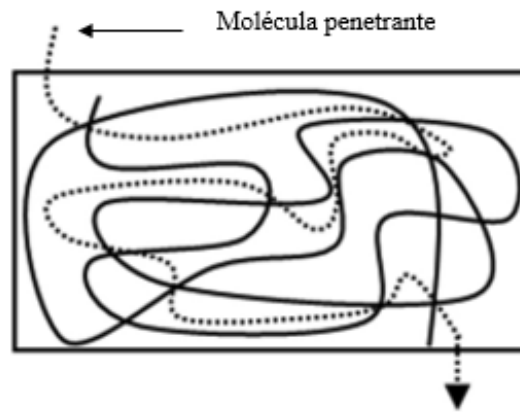


Figura 7. Esquema da passagem de um gás pelo filme de CNF através de secções transversais (adaptado de [35]).

A tabela 4 apresenta a permeabilidade ao oxigénio de filmes feitos de CNF quando comparada à daqueles comercialmente disponíveis à base de derivados de petróleo e outros polímeros.

Tabela 4. Permeabilidade ao oxigénio de filmes de CNF comparativamente com filmes comercialmente disponíveis.

Material do filme	Permeabilidade ao oxigénio (ml.µm/m ² .dia.kPa)	Condições, referências
CNF (Mecânica)	0,6	65% HR, [37]
CNF (Carboximetilado)	0,0006	0% HR, [38]
Celofane	0,41	0% HR, [39]
PVdC	0,1-3	50% HR, [40]
EVOH	0,01-0,1	0% HR, [40]

A fim de melhorar as propriedades de barreira ao oxigénio, Sharma *et al.* preparou filmes de CNF com um tratamento térmico controlado a diferentes temperaturas. Foi demonstrado que após o tratamento térmico a 175 °C, a permeabilidade ao oxigénio dos filmes de CNF reduziu em 96% quando comparada aos filmes sem o tratamento térmico [41]. Fukuzumi *et al* preparou filmes de CNF oxidada por TEMPO com espessura de 25 µm. O filme, quando revestido sobre um filme de poli ácido láctico (PLA), apresentou uma

permeabilidade ao oxigênio de $1 \text{ ml m}^{-2} \text{ dia}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, valor este bastante inferior quando ao do filme composto apenas de PLA, que apresentou um valor de $756 \text{ ml m}^{-2} \text{ dia}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ [42]. Além disso, CNF também tem sido utilizada como agente de enchimento para obter materiais nanocompósitos com aplicações de barreira ao oxigênio. Plackett reportou que a incorporação de 15% m/m de CNF em filmes de amilopectina aumentou substancialmente a barreira ao oxigênio [43].

Apesar das propriedades de barreira ao oxigênio dos filmes de CNF serem competitivas com os atuais filmes comerciais feitos de polímeros sintéticos, a sua barreira em relação ao vapor de água ainda é muito baixa, o que implica que a taxa de transferência de vapor de água é muito alta. A taxa de transmissão de vapor de água (WVTR) dos filmes de CNF e de filmes comercialmente disponíveis à base de derivados do petróleo pode ser encontrada na tabela 5. Esta alta taxa de transferência de vapor de água nos filmes de CNF deve-se principalmente à forte natureza hidrofílica das nanofibras de celulose [36].

Tabela 5. Taxa de transmissão de vapor de água (WVTR) de nanocelulose em relação a materiais à base de petróleo e outros polímeros.

Material do filme	WVTR ($\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)	Espessura média do filme (μm)	Condições, referências
CNF (Mecânica)	234	42	50% HR, [44]
PVdC	3,1	12,7	100% HR, [45]
Polietileno	16,8	18,3	100% HR, [45]
Policloreto de Vinilo (PVC)	118,6	12,7	100% HR, [45]

Com a intenção de se melhorar as propriedades de barreira ao vapor de água dos filmes de CNF, estes têm sido modificados usando diferentes tratamentos. Sharma *et al* mostraram que a permeabilidade ao vapor de água do filme de CNF estudado foi reduzida em 50% após o tratamento térmico durante 3 horas a 175°C , quando comparada aos filmes sem este tratamento térmico. De acordo com o autor, esta redução deveu-se ao aumento da

hidrofobicidade, conforme medido pelo aumento do ângulo de contato das moléculas de água, além da redução da porosidade do filme [41]. Minelli *et al.* demonstrou que o uso de CNFs carboximetiladas originou filmes mais homogêneos e menos porosos, quando comparados aos filmes de CNFs obtidas com pré-tratamento enzimático, além de proporcionar uma melhoria nas propriedades de barreira ao vapor de água em um ambiente com umidade relativa abaixo de 80% [46]. Rodionova *et al.* reportaram que o valor de WVTR de filmes puros de CNF ($234 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) foi reduzido para $167 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ através de um tratamento de acetilação de 30 minutos de duração. Este tratamento de acetilação, de acordo com o autor, criou uma superfície do filme muito mais hidrofóbica, fenômeno este indicado pelo maior ângulo de contato com a água [44].

Para a eletrônica impressa, substratos flexíveis e transparentes, como papel e filmes poliméricos constituem materiais-chave no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos flexíveis, como células solares, ecrãs e sensores. No entanto, os substratos para eletrônica impressa possuem requisitos específicos, como o substrato ser liso e não poroso, para evitar rachaduras e descontinuidade nos filmes impressos, possuir alta transparência, boas propriedades de barreira e boas propriedades mecânicas. Filmes de nanocelulose, que atendem a todos esses requisitos e são recicláveis, têm um grande potencial para ser utilizado como substrato em eletrônica impressa, sendo possível o dividir em duas categorias: (i) nanocelulose para melhorar as propriedades de superfície do substrato e (ii) nanocelulose para filmes flexíveis e transparentes [47].

Chinga-Carrasco *et al.* foram os primeiros a avaliar a possibilidade de usar um filme de CNF como substrato para eletrônica impressa. Linhas condutoras foram impressas através do processo de impressão a jato de tinta em três tipos de filmes de CNFs: CNF sem nenhum tratamento, CNF catiónica e CNF TEMPO. Foi obtido uma resolução de impressão mais alta ao imprimir nos filmes CNF TEMPO que nos filmes de CNF sem nenhum tratamento. No entanto, as linhas impressas nos filmes CNF TEMPO exibiram espalhamento de tinta devido à alta energia de superfície. Filmes de CNF catiónica, por sua vez, apresentaram uma menor energia de superfície e uma boa resolução de impressão, devido à baixa porosidade e superfície lisa deste tipo de filme [48].

Atualmente, os substratos plásticos são os mais utilizados para o processamento de

filmes condutores transparentes, devido à sua flexibilidade e transparência, simplicidade dos métodos e processamento e baixo custo. No entanto, a baixa estabilidade térmica é o fator limitante do uso de substratos plásticos. Além desta última propriedade citada, outro parâmetro crítico para substratos transparentes na eletrônica impressa é a *haze* (percentagem de luz transmitida através de uma amostra que desvia o feixe de luz incidente por um ângulo de dispersão de mais de 2,5° em média) [49]. Hu *et al.* compararam a dispersão da luz de filmes de CNF, filmes de plástico e papéis tradicionais. Os filmes de CNF exibiram espalhamento de luz transmitida e refletida, ao contrário do filme de plástico, o que pode ser atribuído ao diâmetro na escala nanométrica do CNF, o que ocasiona uma estrutura de maior porosidade, quando comparado ao filme de plástico, que apresenta uma estrutura mais densa. Assim, os filmes de CNF podem dispersar a luz (ao contrário dos substratos de plásticos) ao mesmo tempo que são transparentes (ao contrário dos papéis tradicionais) [50].

2.5 Minerais Argilosos

Os minerais argilosos pertencem à família de minerais filossilicatos, que são caracterizados pelas suas estruturas em camadas compostas de folhas poliméricas de tetraedros de sílica unidas por folhas octaédricas. Estes minerais podem ser divididos em planares (p.e caulinite, esmectites e vermiculite) ou não planares (sepiolite e paligorskite), de acordo com a sua morfologia. Os minerais argilosos do tipo planar apresentam aglomerados prismáticos compostos por partículas individualizadas com uma morfologia em camadas, enquanto os do tipo não planar (ou fibrosos) apresentam feixes de partículas aciculares paralelas com morfologia fibrosa [10].

Os silicatos, como os minerais argilosos e outros sólidos particulados finos, como a sílica e carbonato de cálcio, têm sido incorporados como agente de enchimento à escala micrométrica em plásticos e elastômeros, a fim de melhorar as suas propriedades mecânicas e reológicas. Entre os minerais argilosos, a caulinite tem sido a mais utilizada como agente de enchimento em diversas matrizes poliméricas e com objetivo de melhorar as propriedades de barreira à gás em filmes à base de nanocelulose [10]. Entretanto, mais recentemente, argilas intumescentes como as esmectites têm recebido grande interesse devido à sua capacidade de esfoliação, que dá origem a plaquetas elementares de silicato com 1 nm de espessura, o que representa uma forma de desenvolver agentes de enchimento

com dimensão nanométrica (*nanofillers*). Em comparação com as esmectites, os outros tipos de minerais argilosos, como a sepiolite e paligorsquite, têm sido pouco estudados para aplicações de agente de enchimento de polímero à escala nanométrica [51].

No entanto, a sepiolite e paligorsquite apresenta boas propriedades para atuar como agente de enchimento à escala nanométrica em matrizes poliméricas [52,53]. Estes minerais não exibem capacidade de intercalação, porém apresentam características interessantes, como microporosidade e grande área específica. A presença de hidroxilos (grupos silanol, Si-OH) nas suas superfícies externas permite uma fácil funcionalização através de uma modificação controlada baseada em reações químicas, sendo um fator que permite a preparação de uma ampla variedade de nanocompósitos para diversas aplicações [54].

A sepiolite é um silicato natural de magnésio hidratado com uma morfologia fibrosa, apresentando uma estrutura cristalina composta por fitas tipo talco dispostas paralelamente à direção da fibra, com a fórmula ideal $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [51] (ver figura 8 e 9). Como ocorre frequentemente em argilas formadas em sedimentos lacustres, certas amostras de sepiolite apresentam os hidroxilos localizados nas camadas octaédricas parcialmente substituídos por flúor [55]. Uma das características mais notáveis da sepiolite é a existência de microporosidade, que resulta numa distribuição alternada de blocos estruturais, cada um composto por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central de hidróxido de magnésio, que determinam a presença de cavidades estruturais (túneis) que crescem ao longo da direção do eixo-c [51] (Figura 8-C). Além disso, a sepiolite apresenta características de retardamento à chama. Em relação à paligorsquite, este é um silicato com elevado teor de alumínio e com blocos estruturais de dimensões mais curtas do que a sepiolite, com dimensões de túnel de $0,64 \times 0,37 \text{ nm}^2$ e apresentando a fórmula química $(\text{Mg, Al, Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (figura 8 e figura 10). A disposição irregular dos blocos e túneis dá origem a fibras, o que resulta numa superfície elevada tanto na paligorsquite, como na sepiolite. Estes dois minerais exibem valores de área específica BET na ordem de 300 (sepiolite) e $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (paligorsquite) e características morfológicas semelhantes às de CNF (espessura de 10 a 40 nm e comprimento de 1 a 10 μm) [51,56].

A rugosidade das fibras em escala nanométrica de ambos os minerais favorece a interação com moléculas ao seu redor, o que torna estes dois materiais excelentes

adsorventes para serem aplicados em diversos setores. Além disso, a alta razão de aspecto torna-as também apropriadas para serem utilizadas como agente de enchimento em compósitos com matrizes poliméricas [51].

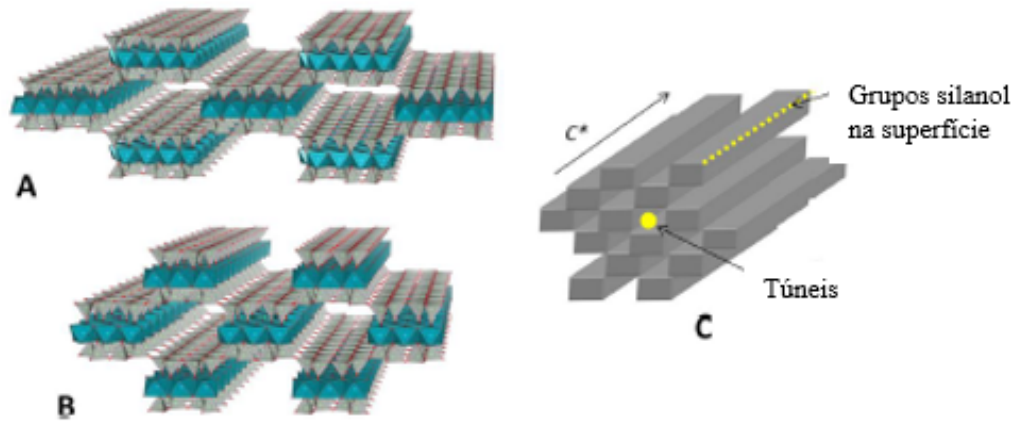


Figura 8. Representação esquemática da estrutura cristalina (secção transversal) da sepiolite (A) e da palygorskite (B), assim como do modelo de arranjo de blocos e túneis ao longo do eixo C^* da fibra (C) (adaptado de [51]).

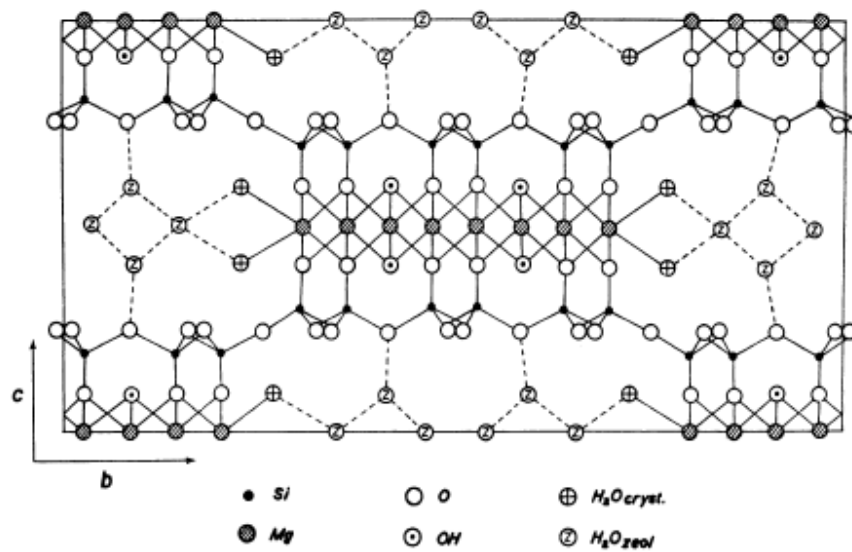


Figura 9. Projeção da estrutura da sepiolite (obtido de [57]).

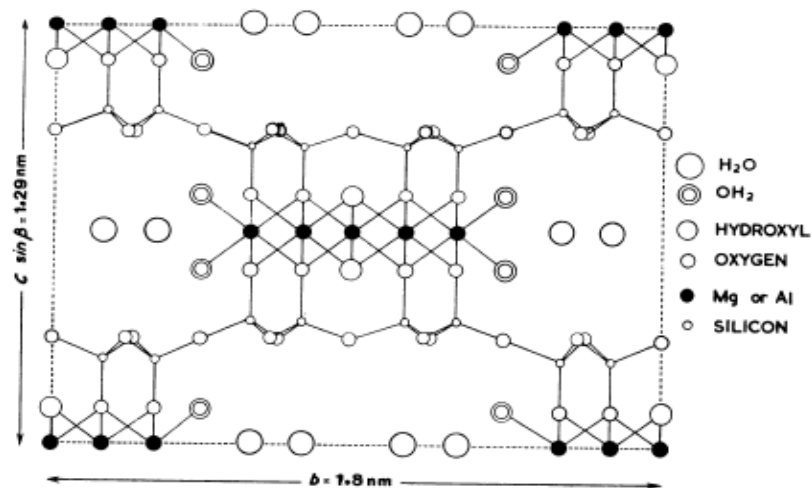


Figura 10. Projeção da estrutura da paligorskite (obtido de [57]).

2.6 Compósitos CNF/Minerais argilosos

Uma estratégia promissora para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes de CNF, visando a sua aplicação como embalagem para alimentos ou como filme substrato para eletrônica impressa, é a incorporação de minerais argilosos na sua matriz [10]. Assim, minerais argilosos planares, como esmectite, montmorilonite (MTM) e vermiculite têm sido alvo de estudo com este objetivo, enquanto os minerais fibrosos, como a paligorskite e sepiolite, têm demonstrado recentemente ser também uma outra boa alternativa para estas aplicações.

A adição destes minerais na matriz de CNF, principalmente do tipo planares, pode resultar em melhores propriedades de barreira ao oxigênio e vapor de água, quando comparados com filmes apenas de CNF. Uma das razões da melhoria nestas propriedades é o aumento da tortuosidade do compósito formado, reduzindo a transferência de massa de compostos gasosos, como o oxigênio e o vapor de água [10]. Outros fatores que também influenciam a transferência de massa das moléculas de gases são a redução dos sítios de sorção do polímero (celulose), a modificação da matriz do polímero e a criação de defeitos estruturais macroscópicos [58]. A incorporação de minerais argilosos nos filmes de CNF, em grau controlado, também pode aumentar as suas propriedades mecânicas. Uma alta dispersibilidade em água das cargas iônicas da CNF e das partículas do mineral, combinada com uma baixa energia interfacial entre estes componentes no filme, faz com que haja uma boa interface entre a CNF (matriz) e os minerais argilosos (agente de enchimento),

ocasionando um filme com boas propriedades mecânicas [59]. Além das propriedades de barreira e mecânicas, o compósito formado de CNF e minerais argilosos apresenta como vantagem a redução do custo final do produto, devido ao preço do mineral ser menor em relação ao da CNF [10].

O desempenho do filme compósito formado por estes dois componentes é muito dependente da morfologia (razão de aspeto, fração de volume) e das propriedades de superfície (energia de superfície, carga de superfície) da matriz e do agente de enchimento. Assim, é importante o controlo destes parâmetros, apesar das técnicas utilizadas para este controle não estarem sempre disponíveis (p.e cromatografia gasosa de fase inversa, microscópio eletrónico de alta resolução) [42].

Conforme referido, a dispersão da matriz e do agente de enchimento em meio aquoso é um fator crítico para a qualidade e propriedades do filme obtido. Se a CNF e as partículas minerais não forem bem dispersas, o filme produzido apresentará propriedades mecânicas e de barreira fracas [60]. O desejável é que as partículas minerais estejam individualizadas numa escala nanométrica, ou seja, no caso dos minerais planares é desejável que estejam esfoliados, e no caso de minerais fibrosos, que estejam como agulhas individuais [10]. Assim, com este intuito, alguns métodos têm sido utilizados, como tratamento mecânico (ultrasonicação, homogeneização de alta velocidade e homogeneização de alta pressão) e modificação química, com o objetivo de desagregar os agregados de cristais dos minerais argilosos e melhorar a sua dispersão [60]. Viseras *et al.* utilizou um homogeneizador de alta velocidade para dispersar partículas fibrosas coloidais de sepiolite e paligorsquite. Foi demonstrado que quando se opera a alta rotação (8 000 rpm) por um tempo mais longo (10 min) é possível melhorar a dispersão destes minerais e aumentar a viscosidade da suspensão [61].

De acordo com a afinidade entre a matriz e o agente de enchimento, há três tipos diferentes de compósitos que se consegue obter [62] (figura 11). O primeiro trata-se do nanocompósito floculado/separação de fase, que é obtido quando há uma baixa afinidade entre a CNF e o agente de enchimento. Devido a esta baixa afinidade, a expansão do espaço intercamada no mineral planar não é favorecida, e conseqüentemente os grandes agregados de mineral permanecem no interior da matriz após a formação do compósito. Em

contrapartida, no segundo tipo, com uma afinidade moderada da matriz e do agente de enchimento, a expansão do mineral planar é moderada e são obtidas estruturas intercaladas. Neste tipo, os espaços intercamadas expandem-se ligeiramente e permitem a intercalação de CNF no espaçamento basal do mineral. Por fim, o terceiro tipo representa os compósitos formados com boas propriedades mecânicas, em virtude da boa afinidade entre a CNF e o agente de enchimento e a formação de estruturas esfoliadas [62]. Os aglomerados do mineral são eliminados e as partículas são distribuídas de forma homogênea dentro da fase contínua da CNF, aproveitando ao máximo a alta área específica das nanoargilas [63,10].

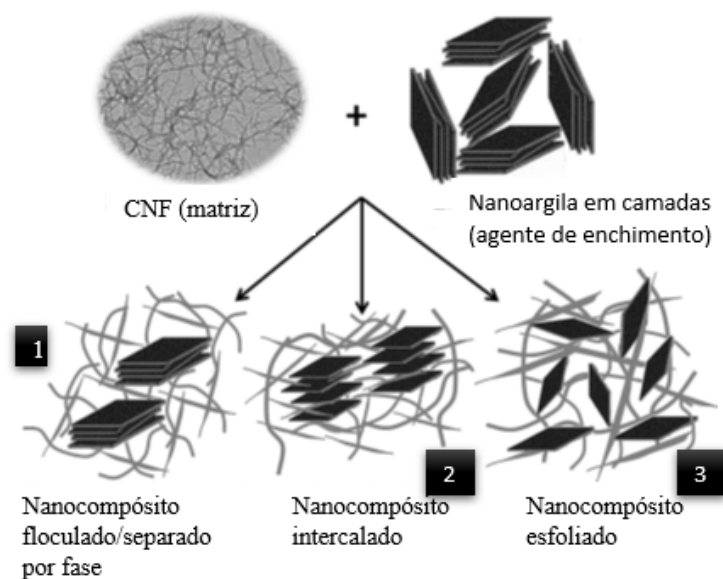


Figura 11. Tipos de dispersão de partículas possíveis na preparação de compósitos de CNF com minerais argilosos lamelares (adaptado de [10]).

Honorato *et al* preparou filmes compósitos com TEMPO CNF oriunda de *Pinus radiata* e *Eucalyptus* usando diferentes teores de argila (caulino) e CaCO_3 como agentes de enchimento [64]. Os autores concluíram que os filmes produzidos apenas da nanocelulose a partir da *Pinus radiata* possuem propriedades mecânicas (resistência à tração e módulo de Young) superiores aos filmes de origem *Eucalyptus*, apesar das propriedades de barreira e óticas não apresentarem diferenças significativas. A taxa de transmissão de vapor de água destes filmes foi de cerca de $300 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, sendo que quando foi adicionado o mineral argiloso, o valor de WVTR reduziu-se a um valor de $197 \text{ g m}^{-2} \text{ dia}$ para o filme de *P. Radiata* e a $183 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ para o filme de *Eucalyptus*, com um teor de mineral de 25% m/m. Esta redução no valor de WVTR pode ser explicada devido à formação de caminhos altamente

tortuosos para a migração do vapor de água quando se aumenta o teor do mineral no filme, além do facto das partículas minerais serem impermeáveis à humidade, fazendo com que as moléculas de água tenham de se difundir através das redondezas da matriz de CNF, levando uma redução do valor de WVTR [64, 65]. Os autores também observaram que com a incorporação de CaCO₃ como agente de enchimento nos filmes, foram obtidos grandes agregados e uma distribuição aleatória deste agente nos filmes compósitos com CNF oxidada por TEMPO, que ocasionou a produção de um filme com propriedades mecânicas e de barreira fracas, sendo um exemplo de como a afinidade entre a matriz e o agente de enchimento pode ter elevado impacto nas propriedades do filme compósito preparado [64].

Compósitos de CNF oxidada por TEMPO com sepiolite e haloisite como agente de enchimento foram preparados por Lisuzzo *et al* [66]. Foi observado que a incorporação da sepiolite diminuiu o módulo de Young do filme de 3,8 GPa para 1,8 GPa. Porém, a incorporação subsequente de haloisite no filme de CNF-SEP melhorou significativamente as propriedades mecânicas do filme, com o aumento do módulo de Young para 3,2 GPa. Essas variações nas propriedades mecânicas foram explicadas tendo em conta que a haloisite (HNT) pode atuar como um agente de reforço, como observado em outros filmes de celulose [66,67]. Outra propriedade estudada foi a propriedade humectante, visando a aplicação em libertação de fármacos, através da avaliação do ângulo de contato da água nos filmes produzidos. Assim, o ângulo de contato do filme de apenas CNF foi de 50°, sendo que o filme composto de CNF-SEP a uma razão 1:1 em massa apresentou um decréscimo para 31°, confirmando a forte superfície hidrofílica deste filme. Foi também observado que o filme preparado com HNT-SEP-CNF a uma razão 1:1:1 em massa apresentou um ângulo de contato de 56°, o que demonstra que a incorporação da haloisite diminuiu notavelmente a molhabilidade do filme à base de CNF [66].

Medina *et al.* preparou filmes compósitos de CNF (pré-tratamento enzimático) e montmorilonite (MTM, CLOISITE-Na) [68]. Os filmes obtidos com um teor de 0 a 35% v/v de MTM apresentaram um aumento na tensão de rutura de 117 para 159 MPa, mas quando se continuou a aumentar o teor do mineral para valores acima de 35% v/v, observou-se um decréscimo do valor da tensão de rutura. Para um teor de 35% v/v de MTM, o compósito de 35 μ m de espessura, apresentou um módulo de Young de 28 GPa e uma transmitância ótica superior a 90%. O filme compósito com um teor de 70% v/v de MTM

apresentou uma ductilidade significativa, com um alongamento de ruptura superior a 2% [68].

Através do processo de *spray coating*, Shanmugam *et al.* preparou três tipos de compósitos de CNF e MTM (Cloisite Na⁺, Cloisite Ca⁺⁺ e Cloisite 116) para aplicações de barreira e substrato para eletrônica impressa [69]. A permeabilidade ao vapor de água (WVP) dos nanocompósitos produzidos aumentou quando também se aumentou o teor de MTM. De acordo com o autor, o aumento de WVP dos compósitos deu-se pelo aumento do teor de MTM, devido a agregação e empilhamento de MTM no interior das nanofibras de celulose, que é mais dominante quando se tem um maior teor deste mineral. Foi observado que a permeabilidade ao ar de todos os nanocompósitos era menor que 0,0003 $\mu\text{m Pa. s}^{-1}$, o que confirma um bom desempenho de barreira contra o ar. Além disso, os valores encontrados de WVP para os compósitos produzidos são comparáveis aos seus correspondentes filmes preparados por filtração a vácuo e de plásticos sintéticos [69].

Tayeb *et al.* preparou sistemas híbridos com a incorporação de montmorilonite coloidal e dois agentes de reticulação: poliamidoamina epícloridrina (PAE) e resina acrílica termofixa Acrodur (ACR), nas interfaces de CNF [70]. Foi observado que a inclusão de apenas MTM restringiu a permeabilidade ao vapor de água, elevou a energia livre de superfície e reduziu a resistência à tração de 108 a 90 MPa. Entretanto, a redução no valor da resistência à tração foi compensada pela adição dos agentes de reticulação, que elevaram o valor a 125 MPa. A adição destes agentes também fez aumentar a resistência ao dobramento, bem como promoveu uma melhoria no módulo de Young, evidenciando a excelente capacidade de reforço das resinas utilizadas. Além disso, os sistemas híbridos preparados pelo autor demonstraram melhores propriedades de barreira à água em comparação aos filmes de CNF de referência. A taxa de transmissão de vapor de água foi reduzida de 400 para 160 $\text{g m}^{-2} \text{ dia}$ nos nanocompósitos com 10% de MTM e 1,5% de ACR, demonstrando assim uma redução de 60% neste parâmetro [70].

Uma abordagem diferente foi utilizada por Del Campo *et al.*, que utilizou ultrassons para obter materiais nanocompósitos de minerais fibrosos (sepiolite e paligorsquite) e CNF produzida diretamente de celulose microcristalina (MCC) comercial [71]. Este método permite superar as desvantagens do uso do método de hidrólise ácida, como a degradação

da celulose, corrosividade e incompatibilidade ambiental, evitando procedimentos mais caros e poluentes como o uso do radical TEMPO. O maior valor do módulo de Young (1,67 GPa) foi obtido para a amostra contendo 35% m/m de sepiolite, que representa um módulo cerca de três vezes maior que o valor encontrado para a MCC sonicada pura (0,51 GPa). No entanto, a incorporação de sepiolite causou também uma redução na tensão de fratura de 5% a cerca de 1%, indicando o aumento da fragilidade do filme produzido. O valor de WVTR dos filmes produzidos diminuiu à medida que a energia ultrassônica utilizada aumentou. As melhores propriedades de barreira foram obtidas para os filmes preparados com 50 kJ de energia aplicada, com WVTR de cerca de $286 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ para o filme contendo 20% m/m de sepiolite, sendo que este valor aumentou assim que o teor de sepiolite adicionado também foi aumentado, o que demonstra que o teor de sepiolite deve ser o menor possível se o objetivo é preservar as propriedades de barreira do filme. Portanto, o autor concluiu que a partir da comparação das propriedades mecânicas e WVTR obtidas, o aumento do teor de sepiolite é favorável para a melhoria das propriedades estruturais, porém ao mesmo tempo, este aumento pode afetar negativamente as propriedades de barreira do filme [71].

Com um propósito diferente da aplicação a barreira de gases, Sanguanwong *et al.* preparou nanocompósitos de CNF oxidada por TEMPO e sepiolite, para aplicações de sorção de óleo, por meio de um homogeneizador de alto cisalhamento e um tratamento de ultrassons, seguido de liofilização, usando três métodos diferentes: congelamento normal, congelamento direcional e uma combinação sequencial destes dois métodos [72]. Para a aplicação na sorção de óleos, a hidrofobicidade é uma propriedade necessária para as espumas produzidas, sendo realizada uma modificação hidrofóbica por deposição de vapor químico de Metiltrimeotixissilano (MTMS) durante a preparação das espumas, para que estas absorvam seletivamente líquidos não polares, incluindo óleos. A espuma CNF-SEP preparada com teor de sepiolite de 20% m/m apresentou baixa densidade (6 mg cm^{-3}) e uma alta sorção de óleo (138 g g^{-1}). O método de congelamento produziu uma espuma de estrutura bem organizada em que a capacidade de sorção final foi atingida em 5 minutos com o óleo testado. A adição da sepiolite forneceu uma melhoria na estabilidade mecânica e térmica e potenciou a hidrofobicidade da espuma, levando a um aumento da capacidade de sorção. Por outro lado, a resistência à compressão dos filmes foi melhorada devido à orientação da parede da espuma durante o congelamento direcional e também pela adição

da sepiolite. Assim, as espumas preparadas apresentaram um bom desempenho sinérgico entre a CNF e a sepiolite, o que é adequado para aplicações de sorção de óleos [72].

Espumas constituídas apenas por celulose apresentam baixa estabilidade térmica e alta inflamabilidade. Com o objetivo de se contornar estas desvantagens, Ghanadpour *et al.* preparou espumas constituídas de CNF preparada a partir de fibras fosforiladas (P-CNF) e sepiolite microfibrosa (10 % m/m) através da técnica de liofilização [73]. Assim, as espumas produzidas apresentaram excelentes propriedades, como autoextinção durante o teste de inflamabilidade e taxa de libertação de calor muito menor que as espumas sintéticas retardadoras de chama comercialmente disponíveis. De acordo com o autor, as propriedades encontradas devem-se principalmente à capacidade intrínseca de carbonização das fibrilas fosforiladas e à capacidade da sepiolite de formar protetores térmicos na superfície do material [73]. As propriedades mecânicas também foram estudadas, e quando comparadas às espumas constituídas de apenas P-CNF, a espuma de P-CNF e sepiolite apresentou um aumento na resistência à tração de 90% e um aumento de 170% no módulo de Young. Um dos principais fatores que explica essa melhoria nas propriedades mecânicas é a alta área específica da P-CNF e da sepiolite (134 e 160 m² g⁻¹ respetivamente) que promovem a interação entre estes dois componentes, fazendo com que os nanobastões da sepiolite se conectem fortemente com as nanofibrilas de celulose, principalmente através das ligações de van der Waals e pontes de hidrogénio na superfície. Estas interações levam a uma forte adesão interfacial entre os componentes, que por sua vez é um fator positivo para efeitos de fortalecimento do material [73,74].

Wicklein *et al.* preparou espumas híbridos com 54% m/m de CNF oxidada por TEMPO, 35% m/m de sepiolite e 11% m/m de ácido bórico, que é o ácido mais utilizado como agente de retardamento à chama em materiais celulósicos. Sob condições alcalinas, o autor utilizou aniões de borato para reticular o filme híbrido de CNF-sepiolite, o que permitiu obter espumas com alto retardamento de chama e resistência à ignição [75].

2.7 Métodos de preparação de filmes

Os filmes compósitos de CNF e minerais argilosos são preparados geralmente a partir de uma dispersão diluída destes componentes e uma posterior remoção de solvente, sendo este solvente tipicamente água. Evaporação de solvente e filtração a vácuo seguido de uma prensagem a quente são os dois principais métodos utilizados para preparar os filmes compósitos, sendo que cada método concebe filmes com propriedades distintas [10].

A filtração a vácuo é um método de rápida remoção de solvente, que resulta na concentração das fibras no topo da membrana de filtração (formando uma rede densamente compacta), enquanto a dispersão sobrenadante permanece próxima das condições iniciais de operação [76]. Após a filtração, o bolo húmido de CNF é introduzido em um forno sob uma pressão leve e variável, com objetivo de acelerar a secagem e evitar um possível enrugamento do filme, ou em uma prensa a quente. Este método, quando comparado aos outros métodos de preparação de filmes, apresenta um menor tempo de operação, além de alcançar melhores propriedades para os compósitos produzidos [77,78].

O método de evaporação de solvente, por sua vez, permite a obtenção de filmes com boas propriedades óticas. Este processo consiste em um aumento homogêneo da concentração da dispersão, devido a uma lenta evaporação do solvente, o que leva a uma aproximação das fibrilas de CNF com o mineral, até à sua agregação e formação do filme [10].

Entretanto, estes métodos possuem algumas desvantagens. Durante a formação dos compósitos utilizando o processo de filtração a vácuo, pode haver perda de partículas dos minerais [62]. Em relação ao método de evaporação de solvente, como se trata de uma evaporação, o tempo do processo é mais longo quando comparado a outras técnicas, além de ser necessário que a CNF e os minerais estejam rigorosamente bem dispersas no solvente, para que se garanta uma boa dispersão para se obter o filme. Além disso, filmes obtidos através do método de evaporação de solvente podem ser mais enrugados que os filmes obtidos por filtração à vácuo, o que causa um impacto negativo no desempenho mecânico e nas propriedades óticas dos filmes preparados [16].

3. Materiais e Métodos

3.1 Matérias-primas

Quatro tipos diferentes de CNFs foram utilizadas neste trabalho, sendo todas produzidas a partir da pasta kraft industrial branqueada obtida da espécie *Eucalyptus globulus*, fornecida pela *The Navigator Company*. Esta pasta de celulose foi submetida a diferentes pré-tratamentos, que originou diferentes tipos de CNFs: oxidação por TEMPO (CNF T55 e CNF T165) e cationização (CNF Cat). A única exceção foi pra CNF Mec, que não passou por nenhum pré-tratamento químico, sendo utilizado apenas tratamento mecânico.

Em relação aos minerais, foi utilizado os minerais argilosos fibrosos, nomeadamente a sepiolite (Sep) e paligorsquite (Pal), fornecidas pela empresa Tolsa, S.A. (Madrid, Espanha), e o mineral argiloso planar caulinite (Cau), obtido de Sigma- Aldrich. A sepiolite foi processada por micronização a seco usando um moinho a jato para quebrar os feixes das fibras, enquanto a paligorsquite foi pré-processada por micronização em moinho de rolos. Como agente dispersante, utilizou-se sal de sódio carboximetilcelulose (CMC), adquirida de Sigma-Aldrich (peso molecular de 250 kDa, grau de substituição de 0,7).

3.2 Preparação CNFs

A pasta de celulose fornecida foi inicialmente refinada a 4 000 rev. num refinador laboratorial tipo PFI, com o objetivo de tornar as fibras de celulose mais acessíveis. Em seguida, para a produção das CNFs TEMPO, as fibras foram dispersas em meio aquoso onde foi adicionado quantidades catalíticas de TEMPO e NaBr (0,016g de TEMPO e 0,1g de NaBr por grama de pasta seca). A mistura foi agitada por 15 minutos à temperatura ambiente, para garantir uma boa dispersão de todos os componentes. Duas suspensões de CNF foram oxidadas com diferentes volumes de NaClO, com 55 mL e 165 mL de NaClO, dando origem às CNF T55 e CNF T165 respetivamente. Para manter o pH da solução em 10 durante a reação de oxidação, foi adicionado NaOH 0,1 M continuamente à mistura, sendo a reação considerada completa quando o valor de pH ficou estabilizado em 10, sem variações relevantes por períodos elevados, que ocorreu ao fim de cerca de 2 horas. As fibras oxidadas foram filtradas e lavadas com água destilada até que a condutividade do filtrado atingisse valores comparáveis aos da água destilada. Por fim, as fibras foram

tratadas mecanicamente por homogeneização de alta pressão usando duas passagens no homogeneizador (GEA Niro Soavi, modelo Panther NS 3006L): primeira passagem a 500 bar e a segunda passagem a 1 000 bar [79].

Na produção das CNFs mecânicas, as fibras de celulose foram refinadas a 10 000 rev. num refinador laboratorial tipo PFI. Em seguida, estas fibras foram tratadas mecanicamente num homogeneizador de alta pressão (GEA Niro Soavi, modelo Panther NS3006L) usando duas passagens, primeiramente a 500 bar e depois a 1 000 bar.

A CNF Cat, por sua vez, foi produzida através da cationização direta, com o uso do agente de cationização cloreto de 3-cloro-2-hidroxi-propiltrimetilamônio (CHPTAC). Assim, a pasta de celulose foi dispersa em água (em condições alcalinas) a uma consistência de 5% m/m e uma razão molar hidróxido de sódio/ unidades de anidroglicose (AGU) de 2. A suspensão de fibras foi deixada durante 20 minutos a 20°C, sendo posteriormente adicionado CHPTAC, a uma razão molar CHPTAC/AGU de 0,5. A cationização foi realizada a 70°C por 4 horas. Seguidamente, as fibras cationizadas foram filtradas a vácuo através de um papel de filtro com tamanho de poro de 11 μm e lavada várias vezes com água destilada até que a condutividade fosse constante. Por fim, as fibras cationizadas foram sujeitas a um tratamento mecânico num homogeneizador de alta pressão (GEA Niro Soavi, modelo Panther 115 NS3006L), com uma primeira passagem a 500 bar e uma segunda a 1 000 bar [80, 81]. O teor de sólidos das suspensões de nanocelulose obtidas e utilizadas neste trabalho é apresentado na tabela 6.

Tabela 6. Teor de sólidos de cada suspensão de CNF preparada, em percentagem (m/m, %).

Suspensão de CNF	Teor de sólidos (m/m, %)
Cat	0,71
Mec	0,96
TEMPO 55	0,87
TEMPO 165	0,99

3.3 Preparação de suspensões de minerais e agente dispersante

Foram preparadas suspensões de 1% m/m a partir do pó seco de sepiolite e paligorsquite com água destilada, usando um dispersor de alto cisalhamento (Dispermat CV3-PLUS-E, VMA-Getmann GmbH, Reicshof, Alemanha) a 5 000 rpm durante 15 minutos. A suspensão de caulinite também foi preparada para 1% m/m com água destilada, sendo em seguida disperso em um ultrasonificador (Vibra-cell VC 505, Sonics, Newtown, CT, USA) a 55% amplitude e pulso de 1 s, por 20 minutos (10 min on, 10 min off). Para a preparação da suspensão de caulinite e CMC, adicionou-se 1g de caulinite e 0,1g de CMC em 98,9g de água destilada, sendo em seguida esta suspensão dispersa no mesmo equipamento e condições de operação que a suspensão apenas de caulinite, previamente descrita. A suspensão preparada de caulinite com a adição de CMC foi denominada “Cau/CMC”.

3.4 Caracterização CNFs

As diferentes CNFs utilizadas neste trabalho foram caracterizadas através da determinação do seu grau de fibrilação, tamanho de partícula, potencial zeta, teor de carboxilos (em todas as CNFs, com exceção da CNF Cat), grau de polimerização, grau de substituição catiónica (apenas para a CNF Cat) e o seu custo de produção.

O grau de fibrilação foi determinado em duplicado de acordo com os seguintes passos:

- Dilui-se a suspensão de CNF com água destilada desde a sua consistência inicial até uma consistência de 0,05 % m/m;
- Dois tubos de Falcon são pesados vazios e registados os seus valores. Em seguida, foi colocada a suspensão 0,05% m/m nos tubos, e pesados novamente para obter a massa de suspensão contida nos tubos;
- Os tubos de Falcon contendo a suspensão de CNF são submetidos a centrifugação a 5 000 rpm durante 10 minutos;
- Após o fim da centrifugação, o sobrenadante é cuidadosamente removido;
- De seguida, os tubos de Falcon, contendo o sedimentado (que corresponde à fração não fibrilada) foram colocados numa estufa a 105°C por 24h;

Após o material ter sido seco na estufa, este é pesado e o grau de fibrilação da CNF em

estudo é determinado pela equação 1. O grau de fibrilação apresentado foi o valor médio encontrado para o duplicado de cada CNF.

$$\text{Grau de fibrilação \%} = \left[1 - \left(\frac{\text{Massa de CNF em base seca no sedimentado}}{\text{Massa CNF em base seca no tubo de Falcon}} \right) \right] \times 100 \quad (1)$$

O sobrenadante removido durante a determinação do grau de fibrilação foi posteriormente utilizado para a caracterização do tamanho das partículas da suspensão de CNF. Assim, a medição foi realizada no equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Malvern, UK), aplicando a técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS). O sobrenadante foi transferido para a célula de vidro ótico, com cuidado para evitar a formação de bolhas, e o tamanho de partícula foi determinado usando uma fonte de laser de 532 nm e um ângulo de detecção de 173°.

Com o objetivo de se avaliar a carga de superfície das nanofibras, o potencial zeta foi determinado no mesmo equipamento utilizado para a medição do tamanho das partícula utilizando a técnica de espalhamento de luz eletroforético (ELS). Para isto, suspensões de 0,05 % m/m das diferentes CNFs em água destilada foram preparadas e transferidas para a célula de medição. As condições em que foi realizada a análise são as seguintes: índice de refração da celulose 1,47, índice de refração do dispersante 1,33, viscosidade 0,8872 cP e temperatura 25°C. Os valores reportados de potencial zeta e do tamanho das partículas consistiram no valor médio de 6 repetições para cada amostra.

Para a determinação do teor de carboxilos, realizou-se uma titulação condutimétrica, em duplicado, das suspensões de CNF (acidificada para pH de 3 usando HCl) com NaOH 0.01 M, de acordo com a norma SCAN-CM 65:02 [82]. Assim, o teor de carboxilos foi determinado pela construção do gráfico da condutividade ($\mu\text{S/cm}$) em função do volume (mL) de NaOH adicionado. O valor reportado corresponde ao valor médio para o duplicado de cada CNF. A equação que permite o cálculo do teor de grupos carboxilos (mmol/g) é:

$$[\text{Teor de carboxilos}] = \frac{(V_2 - V_1)}{m} \times C_{\text{NaOH}} \quad (2)$$

sendo V_2 e V_1 os volumes (mL) de NaOH quando a condutividade é constante, m (g) a

massa de CNF em base seca utilizada e C_{NaOH} a concentração da solução de NaOH.

O grau de polimerização (DP) foi determinado pela medição da viscosidade intrínseca (η) da celulose, através da dissolução das suspensões de CNF em cupri-etilenodiamina (CED), de acordo com ISO 5351:2010 [83]. Assim, foi utilizado a equação de Mark Houwink para o cálculo do DP (equação 3), sendo K e a as suas constantes. Para $DP < 950$, $K = 0,42$ e $a = 1$, e $K = 2,28$ e $a = 0,76$ quando $DP > 950$ [84].

$$[\eta] = K \times DP^a \quad (3)$$

Para a CNF Cat, o grau de substituição catiónica foi determinado através da determinação do teor de azoto da amostra de CNF Cat, por análise elementar (analisador EA 1108 CHNS-O da Fisons). Foi admitido que todo o azoto detetado é proveniente dos catiões de amónio quaternário enxertados e que a suspensão é composta exclusivamente por celulose [17].

Por fim, o custo de produção de cada CNF preparada para este trabalho foi estimado tendo em conta o custo da matéria-prima de origem (pasta kraft branqueada da *Eucalyptus globulus*), custo dos reagentes utilizados durante o pré-tratamento químico e o custo da etapa de homogeneização. Os valores para cada um destes parâmetros e os cálculos realizados para a determinação do custo de produção de cada CNF são apresentados no anexo II.

3.5 Preparação dos filmes à base de CNF

No atual trabalho foram preparados 44 filmes diferentes, em duplicado, fazendo variar os tipos de nanoceluloses e de minerais utilizados. Assim, inicialmente, com o objetivo de se investigar a sinergia entre misturas de dois tipos diferentes de CNFs e os minerais fibrosos no mesmo filme, preparou-se filmes contendo CNF Mec em conjunto com outro tipo diferente de CNF (Cat, T55 ou T165), para diferentes proporções mássicas (20, 30, 40, 50, 60 % m/m de CNF Mec), sendo ainda variado o mineral utilizado (sepiolite e paligorsquite). A CNF Mec foi escolhida para ser utilizado em conjunto com a CNF Cat, T55 ou T165 devido ao seu custo de produção menor, sendo assim possível produzir filmes menos custosos quando comparado aos filmes contendo apenas um tipo de CNF com minerais.

Para o caso específico dos filmes compostos por CNF Mec, CNF Cat e paligorsquite, foram preparados apenas filmes nas proporções 20, 40, 60 % m/m.

Foram produzidas também filmes contendo apenas um tipo de CNF (80 % m/m) com a adição da sepiolite ou paligorsquite. Além disso, para estudar o efeito da adição de um mineral argiloso planar (caulinite) nas propriedades dos nanocompósitos, preparou-se filmes com 80% m/m de CNF em conjunto de 10% m/m de sepiolite e 10% m/m de caulinite. Por fim, com o propósito de analisar o efeito da adição do agente dispersante CMC na preparação da suspensão de caulinite, produziu-se filmes com 80% de um tipo de CNF, 10% sepiolite e 10% m/m da suspensão de caulinite com CMC. O resumo descritivo dos filmes preparados de todos os filmes produzidos pode ser encontrado na tabela 7.

Para a preparação dos filmes, suspensões contendo as diferentes CNFs e minerais foram preparadas, pesando a quantidade necessária da suspensão original de CNF (de acordo com o teor de sólido em cada suspensão) e da suspensão de mineral. Todos os filmes utilizados neste estudo foram projetados para uma gramagem de 40 g m⁻². Após a pesagem da quantidade de CNF e mineral necessária, foi realizada a diluição em 200 mL de água destilada, seguida de uma homogeneização em um agitador mecânico (Heidolph RZR 2102 Control) a 1 000 rpm por 10 minutos. Em seguida, as suspensões preparadas são filtradas na unidade de filtração, que foi adquirida da Kimble Ultra-Ware Filtration Systems (DWK Life Sciences GmbH, Mainz, Alemanha); com utilização de membranas de acetato de celulose com 0,45 μm de porosidade e 90 mm de diâmetro, fornecidas pela Filtratech. Esta unidade, em conjunto com a bomba de vácuo, está representada na figura 12.

Após a filtração, os filmes foram secos num secador para folhas de laboratório (Lorentzen & Wettre, modelo 257, Lorentzen & Wettre GmbH, Munique, Alemanha) (ver figura 13) com uma pressão de aproximadamente 2N cm⁻². Esta secagem ocorreu por 10 minutos a uma temperatura de 110°C, sendo o filme em seguida pesado e guardado para a sua posterior caracterização. A massa pesada das suspensões de CNF e minerais, assim como a massa de todos os filmes obtidos após a etapa de secagem pode ser encontrada no anexo III.

Tabela 7. Materiais presentes em cada filme preparado e os respectivos rácios mássicos.

Materiais presentes em cada filme	Rácio (% m/m)
Mec / Cat / Sepiolite	20 / 60 / 20
Mec / T55 / Sepiolite	30 / 50 / 20
Mec / T55 / Paligorsquite	40 / 40 / 20
Mec / T165 / Sepiolite	50 / 30 / 20
Mec / T165 / Paligorsquite	60 / 20 / 20
Mec / Cat / Paligorsquite	20 / 60 / 20
Mec / Cat / Paligorsquite	40 / 40 / 20
Mec / Cat / Paligorsquite	60 / 20 / 20
Mec / Sepiolite	
Mec / Paligorsquite	
Cat / Sepiolite	
Cat / Paligorsquite	80 / 20
T55 / Sepiolite	
T55 / Paligorsquite	
T165 / Sepiolite	
T165 / Paligorsquite	
Mec / Sepiolite / Caulinite	
Cat / Sepiolite / Caulinite	
T55 / Sepiolite / Caulinite	
T165 / Sepiolite / Caulinite	80 / 10 / 10
Mec / Sepiolite / Caulinite /CMC	
Cat / Sepiolite / Caulinite /CMC	
T55 / Sepiolite / Caulinite /CMC	
T165 / Sepiolite / Caulinite/CMC	

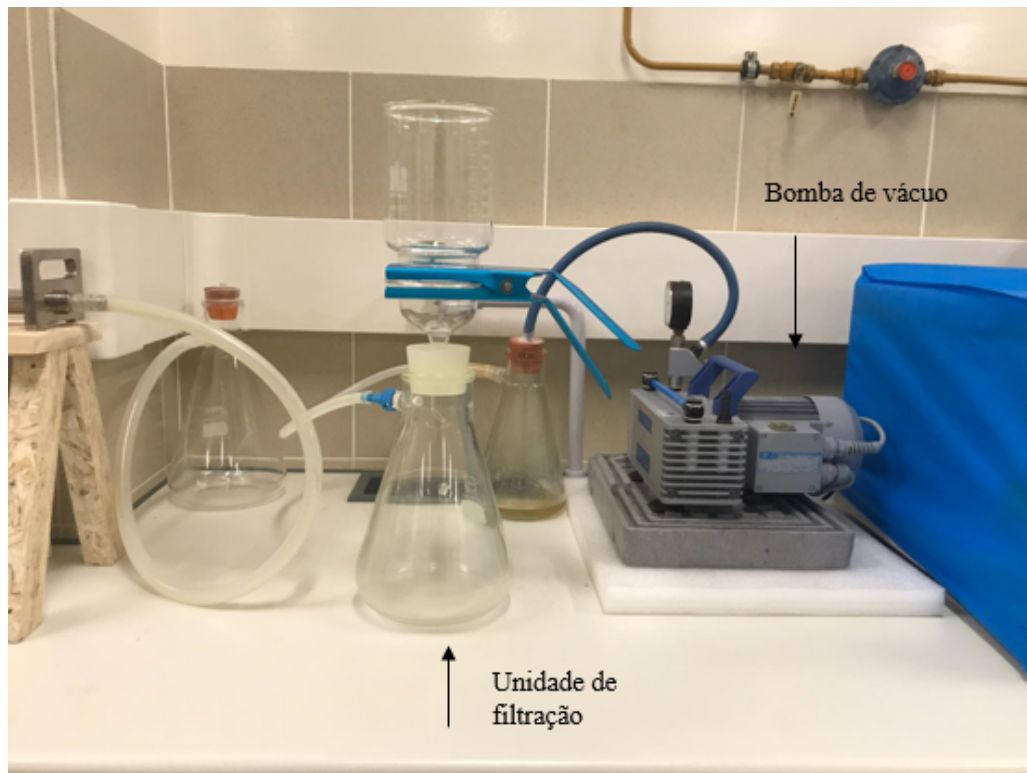


Figura 12. Unidade de filtração acoplada a bomba de vácuo utilizada para a produção dos filmes.

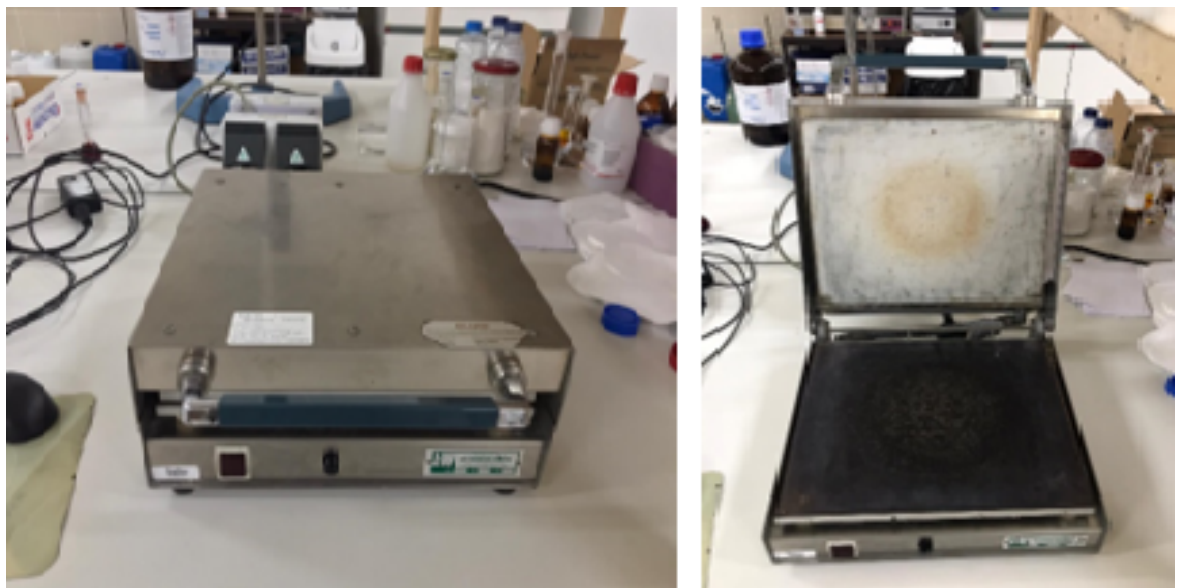


Figura 13. Prensa de folhas fechada (à esquerda) e aberta (à direita) utilizada para a secagem dos filmes após a filtração.

3.6 Caracterização dos filmes à base de CNF

Por ser um processo moroso, as propriedades de barreira ao vapor de água foram medidas apenas em alguns filmes previamente selecionados. Foram selecionados para medição os filmes com as composições mássicas de CNF Mec mais extremas (20% e 60% m/m) e apenas com o mineral sepiolite, além dos filmes constituídos apenas de um tipo de CNF e sepiolite. Para os filmes que contém caulinite, com ou sem adição do CMC, foram considerados apenas aqueles com T55 e T165. Os filmes selecionados para a medição das propriedades de barreira ao vapor de água podem ser encontrados na tabela 8.

Tabela 8. Filmes selecionados para a medição das propriedades de barreira ao vapor de água.

• 80% Mec + 20% Sepiolite	• 80% Cat + 20% Sepiolite
• 80% T55 + 20% Sepiolite	• 80% T165 + 20% Sepiolite
• 60% Mec + 20% Cat + 20% Sepiolite	• 20% Mec + 60% Cat + 20% Sepiolite
• 60% Mec + 20% T55 + 20% Sepiolite	• 20% Mec + 60% T55 + 20% Sepiolite
• 60% Mec + 20% T165 + 20% Sepiolite	• 20% Mec + 60% T165 + 20% Sepiolite
• 80% T55 + 10% Sep + 10% Cau	• 80% T165 + 10% Sep + 10% Cau
• 80% T55 + 10% Sep + 10% Cau/CMC	• 80% T165 + 10% Sep + 10% Cau/CMC

A taxa de transmissão de vapor de água (WVTR) expressa em $\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ e a permeabilidade ao vapor de água (WVP) expressa em $\text{g (Pa}\cdot\text{dia}\cdot\text{m)}^{-1}$ foram avaliadas por método gravimétrico de acordo com o protocolo padrão ASTM E96-00 [85]. Os filmes foram fixados no topo de copos equilibrados contendo um dessecante (15 g de CaCl_2 anidro, seco a 105°C antes de ser usado) e colocados num *cabinet* a $23 \pm 1^\circ \text{C}$ e $50 \pm 2\% \text{ HR}$. As variações de massa do filme (Δm) foram monitorizadas a cada 1 hora durante 48 h. O WVTR foi determinado pela razão entre o declive da reta ($\Delta m / \Delta t$) e a área exposta do filme em m^2 . O WVP, por sua vez, foi determinado a partir da seguinte equação [86]:

$$WVP = \frac{WVTR}{\Delta P} \times \epsilon = \frac{WVTR}{P \times (HR_1 - HR_2)} \times \epsilon \quad (4)$$

sendo ΔP (bar) a diferença de pressão de vapor entre os dois lados da amostra, P é a pressão de vapor de saturação na temperatura de teste, HR_1 e HR_2 são, respectivamente a humidade relativa do *cabinet* (50%) e dentro dos copos (0%), e ϵ a espessura do filme. Todas as medidas foram feitas em duplicado.

A espessura foi medida com auxílio de um micrómetro (Adamel Lhomargy, modelo MI 20, Roissy-em-Brie, França); foram feitas 10 medições para 2 réplicas de filme, e o valor final da espessura correspondeu à média dessas medições.

As propriedades mecânicas dos filmes foram determinadas num equipamento de ensaios mecânicos de tração (Thwing-Albert Instrument Co., série EJA, West Berlin, NJ, EUA) de acordo com a norma ISO 1924/1 [87] e com a seguinte configuração: taxa de tração de 5 mm min⁻¹ e distância inicial entre as garras de 5 cm. A partir do teste de tração realizado é possível determinar a resistência à tração e o alongamento até a rutura, de acordo com as equações 5 e 6 respetivamente. O módulo de Young (E), por sua vez, é determinado através da razão entre força aplicada nos filmes durante o teste de tração e pela sua espessura. Esta propriedade mecânica corresponde à rigidez do filme, e é definido através da relação entre a tensão de tração e a deformação elástica, na região elástico do material, como apresentado na equação 7.

$$\text{Resistência à tração (MPa)} = \frac{F}{A} \times 10^{-6} \quad (5)$$

$$\text{Alongamento até a rutura (\%)} = \frac{\Delta L}{L_o} \times 100 \quad (6)$$

$$E \text{ (GPa)} = \frac{F/A}{\Delta L/L_o} = \frac{\text{Resistência á tração}}{\text{Alongamento até a rutura}} \quad (7)$$

sendo E o módulo de Young, F a força aplicada, A a área da secção transversal, ΔL a variação do comprimento dos filmes e L_o o comprimento inicial do filme.

A transparência dos filmes foi determinada de acordo com a norma ISO 22891 [88], utilizando o espectrofotômetro Technidyne Color Touch 2 (Technidyne Corporation, New Albany, Indiana, EUA). A análise térmica foi realizada usando um analisador térmico SDT Q600 da TA Instruments para alguns filmes previamente selecionados. Para esta análise foram escolhidos os filmes contendo mistura de CNF Mec, Cat, T55 ou T165 e sepiolite, além dos filmes contendo apenas CNF T55 ou T165 + Caulinite, com e sem adição do agente CMC. Para isto, as amostras foram aquecidas sob fluxo de azoto (100 ml min^{-1}) da temperatura ambiente até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Para uma melhor normalização dos valores, o resíduo char foi estimado em base seca de material, ou seja, utilizando o peso obtido após a perda termogravimétrica (a $150 \text{ }^\circ\text{C}$) devido à umidade e água adsorvida.

O custo de produção de cada filme preparado neste trabalho foi estimado com base apenas nos custos relativos à matéria-prima utilizada para a sua preparação, nomeadamente CNF, minerais e em alguns casos CMC. Os cálculos realizados para estimar os custos podem ser encontrados no anexo IV.

4. Resultados e discussões

4.1 Preparação e caracterização das CNFs

As nanoceluloses utilizados no trabalho experimental foram preparadas de acordo com os procedimentos apresentados no capítulo anterior. Os valores obtidos para as diferentes propriedades medidas são apresentados na tabela 9.

Tabela 9. Valores encontrados para a caracterização das CNFs utilizadas.

CNF	Grau de fibrilação (%)	Grau de Polimerização	Potencial Zeta (mV)	Tamanho das Partículas (nm)	Teor de Carboxilos (mmol/g)	Grau de substituição catiônica (mmol/g)
CAT	31,1	1213	21,4 ± 4	536 ± 34	-	0,35
MEC	12,1	2573	-11,0 ± 2	691,93 ± 54	0,12	-
T55	66,9	448	-32,7 ± 5	318 ± 169	0,79	-
T165	88,1	355	-48,5 ± 3	312 ± 21	1,26	-

O grau de fibrilação, que representa a quantidade de material que se apresenta na escala nano, obtido em relação à quantidade de material inicial, para os quatro tipos de CNFs produzidas varia desde um baixo grau de fibrilação para a CNF Mec (12,1%) até um grau de fibrilação alto para as CNFs T55 e T165 (66,9 e 88,1% respetivamente). Os maiores valores de grau de fibrilação encontrados para as amostras T55 e T165 podem ser explicados pela maior densidade de carga induzida pelo alto grau de substituição por grupos carboxilos para estas CNFs, tal como verificado na determinação do teor de carboxilos também (1,26 e 0,79 mmol g⁻¹ para T165 e T55 respetivamente), sendo que a um valor de pH maior que o pKa do ácido carboxílico (pKa do COOH/COO⁻ é aproximadamente 4,8), a presença de um alto teor de grupos ionizados na superfície das fibras da celulose leva ao inchaço das fibras e facilita a fibrilação durante a etapa de homogeneização de alta pressão [16].

Como esperado, estas mesmas amostras que foram submetidas a oxidação mediada por TEMPO possuem um menor grau de polimerização, devido a uma maior degradação das cadeias de celulose. Sendo assim, as amostras T55 e T165 apresentaram os menores valores deste parâmetro, enquanto a amostra Mec teve o maior grau de polimerização, e a Cat um valor intermédio entre estas amostras. A redução do grau de polimerização induzida pela oxidação mediada por TEMPO é frequentemente observada como sendo causada pela clivagem das ligações (1-4) β -glicosídicas por espécies radicais ativas que aparecem durante a oxidação e/ou por β -eliminação devido à formação de grupos aldeídos no C₆ como estruturas intermediárias em condições de pH alcalino. Além disso, a etapa de homogeneização pode levar a alguma despolimerização das fibras oxidadas [16].

O tamanho das partículas obtidas para a CNF Mec foi consideravelmente maior que as obtidas para a CNF T55 e T165. Para a CNF Cat, o tamanho das partículas obtido está entre os valores da CNF Mec e T55 e T165, o que está de acordo com os resultados obtidos para o grau de polimerização. A técnica DLS, que foi utilizada para a medição dos tamanhos das partículas, fornece uma distribuição baseada em tamanho equivalente assumindo que o padrão de dispersão de luz do material é idêntico ao de partículas esféricas. Contudo, CNFs apresentam uma forma aproximada cilíndrica e não esférica, o que torna DLS uma técnica com limitações para a análise deste tipo de material. Além disso, há sempre uma alta polidispersão na distribuição de tamanhos, o que aumenta a dificuldade na análise dos resultados. Entretanto, os resultados obtidos fornecem informações importantes para efeitos de comparação entre as amostras preparadas [86].

Em relação à carga superficial, os valores de potencial zeta encontrados para as amostras T55 e T165 foram maiores que as outras amostras, devido a grande presença de grupos COO⁻ nas nanofibrilas. A CNF Cat, por sua vez, apresenta um valor de potencial zeta positivo, o que indica a eficácia da incorporação de cargas positivas na superfície das fibras de celulose durante a sua produção.

A tabela 10 apresenta o custo de produção de cada CNF utilizada no atual trabalho. A CNF Mec, como esperado, é a que apresenta o menor custo de produção, dado que é a única que não passa por nenhum pré-tratamento químico, sendo contabilizado para efeitos de

custo apenas o custo da pasta de celulose e o custo da energia no passo de homogeneização.

Tabela 10. Custo de produção das CNF utilizadas em base seca.

CNF	Custo Pasta de celulose (€/kg)	Custo químicos (€/kg)	Custo homogeneização (€/kg)	Custo Total (€/kg)
Mec	0,55	-	4,44	4,99
Cat		81,90		86,89
T55		81,77		86,76
T165		83,47		88,46

Em relação as CNFs T55 e T165, a única diferença que foi levada em conta para estimar o custo de produção foi a quantidade de hipoclorito de sódio utilizado, já que este é o único fator de diferenciação em relação a preparação destas nanoceluloses. Sendo assim, o custo dos químicos para a T165 foi maior, devido a utilização de 165 mL de hipoclorito de sódio (por 30g de pasta de celulose em base seca) durante a sua preparação, em contraste com a CNF T55, em que foi utilizado 55 mL deste reagente. A CNF Cat apresentou um custo de produção muito semelhante a T55 e T165, sendo a diferença no custo total entre a Cat e T55 de apenas 0,13€/ kg CNF (base seca). Apesar do reagente TEMPO apresentar um custo muito mais elevado que o CHPTAC (cerca de 36 vezes maior), o custo total dos químicos para a produção destas CNFs também é semelhante. Isto porque, enquanto para a produção das CNF TEMPO é utilizado apenas 16g do reagente TEMPO para a produção de 1kg de CNF (base seca), para a CNF Cat é utilizado 580g de CHPTAC para a produção da mesma quantidade de CNF.

A CNF produzida sem pré-tratamento químico para este trabalho apresentou um custo de produção duas vezes maior que o apresentado por Delgado-Aguilar *et al.* [31] e cerca de três vezes que Clauser *et al.* [26]. Uma das razões que pode explicar essas diferenças é o custo de eletricidade, dado que no atual trabalho o custo considerado é o dobro do custo apresentado por Delgado-Aguilar *et al.* Outro fator é o custo da matéria-prima, no caso a pasta de celulose, que no atual trabalho corresponde a cerca de 9% do custo total, enquanto Clauser *et al.* e Jonoobi *et al.* [28] produziram CNF a partir de matérias-primas sem custo. Entretanto, as CNFs TEMPO preparadas para este trabalho custam metade da CNF TEMPO

preparada por Delgado-Aguilar *et al.*, dado que o custo do reagente TEMPO considerado por este autor é superior ao utilizado no atual estudo.

4.2 Caracterização dos filmes compósitos à base de CNF

4.2.1 Propriedades mecânicas, óticas e custo de produção dos filmes à base de CNF

Os valores encontrados para a espessura, resistência à tração, alongamento, módulo de Young, transparência e custo para cada filme preparado são apresentados na tabela 11. As gramagens dos filmes preparados podem ser encontradas no anexo III.

Tabela 11. Espessura, tensão de ruptura, alongamento, módulo de Young e transparência dos filmes obtidos.

Filme	Espessura (μm)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de Young (GPa)	Transparência (%)	Custo (€ m^{-2})
Mec + 20% Sep	52 ± 5	45,68	$7,12 \pm 1,24$	$2,62 \pm 0,59$	$43,53 \pm 1,26$	0,17
Cat + 20% Sep	39 ± 3	76,62	$15,6 \pm 1,93$	$2,39 \pm 0,36$	$68,95 \pm 0,87$	2,71
T55+ 20% Sep	50 ± 5	55,23	$4,22 \pm 0,7$	$3,57 \pm 0,29$	$49,99 \pm 1,24$	2,80
T165 +20% Sep	36 ± 2	70,76	7,3 ^a	3,45 ^a	$71,27 \pm 0,07$	2,83
Mec + 20% Pal	67 ± 6	37,09	$5,22 \pm 0,59$	$2,35 \pm 0,15$	$38,21 \pm 3,13$	0,17
Cat + 20% Pal	55 ± 5	52,13	$9,32 \pm 1,09$	$2,61 \pm 0,27$	$63,35 \pm 1,99$	2,77
T55 + 20% Pal	62 ± 2	44,86	$3,47 \pm 0,16$	$3,28 \pm 0,21$	$45,49 \pm 2,12$	2,79
T165 +20% Pal	56 ± 2	43,98	$3,72 \pm 1,76$	$2,77 \pm 0,17$	$67,34 \pm 0,59$	2,85
Mec + 60% T55 + 20%	54 ± 5	45,13	$5,03 \pm 0,45$	$2,88 \pm 0,35$	$49,96 \pm 2,36$	2,11

Filme	Espessura (μm)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de Young (GPa)	Transparência (%)	Custo (€ m^{-2})
Sep						
Mec + 50%						
T55 + 20%	52 ± 5	47,65	$4,26 \pm 0,99$	$3,34 \pm 0,20$	$48,09 \pm 0,56$	1,81
Sep						
Mec + 40%						
T55 + 20%	52 ± 6	53,19	$5,74 \pm 0,22$	$3,35 \pm 0,18$	$48,56 \pm 1,24$	1,48
Sep						
Mec + 30%						
T55 + 20%	58 ± 6	46,41	$6,48 \pm 0,45$	$2,75 \pm 0,16$	$46,54 \pm 0,58$	1,13
Sep						
Mec + 20%						
T55 + 20%	58 ± 3	47,75	$6,60 \pm 0,74$	$2,87 \pm 0,38$	$45,90 \pm 2,51$	0,85
Sep						
Mec + 60%						
T55 + 20%	69 ± 9	31,59	$2,85 \pm 0,38$	$2,33 \pm 0,20$	$45,99 \pm 0,64$	2,11
Pal						
Mec + 50%						
T55 + 20%	59 ± 2	39,53	$4,02 \pm 0,83$	$2,77 \pm 0,26$	$47,44 \pm 0,47$	1,78
Pal						
Mec + 40%						
T55 + 20%	62 ± 4	41,43	$4,68 \pm 0,22$	$2,99 \pm 0,15$	$46,24 \pm 0,36$	1,48
Pal						
Mec + 30%						
T55 + 20%	63 ± 4	37,04	$4,36 \pm 0,67$	$2,74 \pm 0,05$	$45,96 \pm 1,45$	1,16
Pal						
Mec + 20%						
T55 + 20%	65 ± 4	40,65	$5,55 \pm 0,59$	$2,91 \pm 0,15$	$42,46 \pm 0,06$	0,81
Pal						
Mec + 60%						
T165+ 20%	52 ± 21	34,9	$2,66 \pm 1,23$	$2,64 \pm 0,17$	$66,67 \pm 2,31$	2,13

Filme	Espessura (μm)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de Young (GPa)	Transparência (%)	Custo (€ m^{-2})
Sep						
Mec + 50%						
T165+ 20%	53 ± 18	27,59	$1,84 \pm 0,75$	$2,12 \pm 0,13$	$62,1 \pm 1,95$	1,85
Sep						
Mec + 40%						
T165+ 20%	41 ± 7	75,53	$9,5 \pm 0,59$	$3,35 \pm 0,31$	$59,17 \pm 1,49$	1,54
Sep						
Mec + 30%						
T165+ 20%	45 ± 13	52,07	$7,48 \pm 1,03$	$2,72 \pm 0,19$	$57,63 \pm 1,96$	1,18
Sep						
Mec + 20%						
T165+ 20%	47 ± 7	62,83	$8,24 \pm 1,21$	$3,46 \pm 0,36$	$52,95 \pm 2,23$	0,84
Sep						
Mec + 60%						
T165 + 20%	54 ± 30	40,06	$2,96 \pm 0,45$	$2,74 \pm 0,23$	$63,54 \pm 1,16$	2,18
Pal						
Mec + 50%						
T165 + 20%	58 ± 13	44,74	$7,28 \pm 0,42$	$2,12 \pm 0,42$	$59,12 \pm 0,15$	1,85
Pal						
Mec + 40%						
T165 + 20%	53 ± 4	41,76	$4,16 \pm 0,71$	$2,81 \pm 0,15$	$56,07 \pm 1,61$	1,49
Pal						
Mec + 30%						
T165 + 20%	59 ± 4	39,3	$6,04 \pm 1,00$	$2,38 \pm 0,24$	$54,03 \pm 0,26$	1,17
Pal						
Mec + 20%						
T165 + 20%	58 ± 10	38,29	$5,75 \pm 1,05$	$2,56 \pm 0,05$	$51,97 \pm 0,81$	0,84
Pal						
Mec + 60%						
Cat + 20%	51 ± 9	62,33	$12,41 \pm 1,05$	$2,58 \pm 0,12$	$62,95 \pm 1,14$	2,13

Filme	Espessura (μm)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de Young (GPa)	Transparência (%)	Custo (€ m^{-2})
Sep						
Mec + 50%						
Cat + 20%	48 ± 7	56,26	$9,10 \pm 0,67$	$2,69 \pm 0,19$	$60,9 \pm 1,03$	1,81
Sep						
Mec + 40%						
Cat + 20%	52 ± 10	55,3	$9,4 \pm 0,43$	$2,54 \pm 0,26$	$57,17 \pm 0,35$	1,48
Sep						
Mec + 30%						
Cat + 20%	47 ± 6	57,78	$10,29 \pm 0,6$	$2,65 \pm 0,24$	$56,68 \pm 0,81$	1,15
Sep						
Mec + 20%						
Cat + 20%	55 ± 11	47,49	$9,45 \pm 0,37$	$2,30 \pm 0,06$	$52,83 \pm 0,89$	0,82
Sep						
Mec + 60%						
Cat + 20% Pal	65 ± 3	46,33	$9,98 \pm 0,47$	$1,95 \pm 0,14$	$56,06 \pm 0,12$	2,14
Sep						
Mec + 40%						
Cat + 20% Pal	56 ± 3	46,88	$10,02 \pm 1,55$	$1,79 \pm 0,14$	$53,12 \pm 0,98$	1,48
Sep						
Mec + 20%						
Cat + 20% Pal	63 ± 2	37,37	$8,04 \pm 0,91$	$1,71 \pm 0,53$	$48 \pm 0,59$	0,82
Sep						
Mec + 10%						
Sep + 10%	52 ± 11	44,77	$6,35 \pm 0,43$	$2,85 \pm 0,09$	$41,57 \pm 1,06$	0,17
Cau						
Cat + 10%						
Sep + 10%	44 ± 4	65,25	$12,13 \pm 1,83$	$2,40 \pm 0,13$	$67,56 \pm 0,89$	2,81
Cau						
T55 + 10%						
Sep + 10%	47 ± 2	55,1	$3,61 \pm 1,01$	$3,59 \pm 0,64$	$51,27 \pm 0,87$	2,79
Cau						
T165 + 10%	32 ± 1	74,74	$3,71 \pm 1,67$	$3,99 \pm 0,04$	$72,02 \pm 0,27$	2,86

Filme	Espessura (μm)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de Young (GPa)	Transparência (%)	Custo (€ m^{-2})
Sep + 10% Cau						
Mec + 10% Sep + 10% Cau/CMC	46 ± 4	58,58	$7,46 \pm 0,77$	$3,21 \pm 0,30$	$43,97 \pm 1,28$	0,19
Cat + 10% Sep + 10% Cau/CMC	44 ± 6	76,12	$16,51 \pm 2,62$	$2,49 \pm 0,29$	$68,64 \pm 0,75$	2,83
T55 + 10% Sep + 10% Cau/CMC	46 ± 2	60,89	$4,27 \pm 0,44$	$4,07 \pm 0,21$	$54,11 \pm 0,09$	2,82
T165 + 10% Sep + 10% Cau/CMC	32 ± 2	79,08	$4,63 \pm 3,1$	$3,92 \pm 0,12$	$72,73 \pm 0,84$	2,89

^a Resultado para apenas um filme, dado que a outra amostra apresentava um finco que comprometeu a análise.

No geral, os filmes com maiores custos foram aqueles constituídos por CNF T165, como esperado, devido ao maior custo de produção deste tipo de CNF. Entre todos os filmes preparados, os que apresentaram menor custo foram os filmes Mec + 20% Sep e Mec + 20% Pal, devido a grande quantidade de CNF Mec utilizada neste filme e ao seu baixo custo de produção em relação as outras CNFs. Em compensação, o filme que apresentou maior custo foi o filme T165 + 10% Sep + 10% Cau/CMC, devido a este filme ter a adição, mesmo em pequenas quantidades, do agente dispersante CMC durante a preparação da suspensão de caulinite, além da grande quantidade de CNF T165 presente no filme, fatores estes que contribuem para o acréscimo do seu custo de produção.

A espessura de todos os filmes preparados com paligorsquite foi superior aos filmes preparados com sepiolite ou caulinite. A maior espessura destes filmes preparados com paligorsquite indica que o empacotamento deste mineral com as CNFs não ocorreu com a

mesma eficácia que as CNFs com a sepiolite ou caulinite, gerando filmes mais espessos. Inclusive, era previsível que ocorresse tal fenômeno, visto que a suspensão 1% m/m preparada de paligorsquite durante a produção dos filmes se mostrou muito instável, sendo observável uma predisposição do mineral em sedimentar após a etapa de homogeneização de alta velocidade, no fundo do copo de vidro utilizado. Isto indica que a desagregação deste mineral não foi realizada de forma ideal, afetando a qualidade e propriedades dos filmes produzidos, pois desta forma as partículas de paligorsquite não são distribuídas de forma homogênea na fase contínua da CNF, dado que as suas dimensões não se apresentam na escala nanométrica. Conseqüentemente, não é possível aproveitar da melhor forma as propriedades singulares deste mineral, como a sua alta área específica, além de contribuir diretamente para o aumento da espessura do filme.

Nos filmes com apenas um tipo de CNF e minerais, o filme com CNF Mec apresentou os maiores valores de espessura, tanto quando em conjunto com a sepiolite, tanto quando em conjunto com a paligorsquite, caulinite ou caulinite/CMC. A única exceção foi para o caso do filme Mec + 10% Sep + 10% Cau/ CMC, onde esse filme apresentou o mesmo valor de espessura que o filme com T55 + Sep + Cau/CMC. Por outro lado, os filmes menos espessos foram aqueles produzidos com T165, seguido dos filmes com CNF Cat e T55.

No geral, a incorporação da CNF Mec em conjunto com as outras CNFs e minerais, levou a um aumento da espessura dos filmes quando comparado aos filmes sem a presença da CNF Mec. Uma das razões para o aumento da espessura dos filmes quando é adicionado Mec é o tamanho de suas partículas (fibras maioritariamente), que como apresentado na tabela 9, possuem as maiores dimensões entre as CNFs utilizadas, contribuindo para um aumento na espessura dos filmes que as contêm. Entretanto, não foi possível estabelecer uma tendência de aumento da espessura com o aumento de teor de CNF Mec nos filmes em que há a mistura de CNF Mec, minerais e outro tipo de CNF, dado que em muitos casos o maior teor de Mec na mistura ocasionou filmes menos espessos, como é o caso, por exemplo, dos filmes constituídos de Mec, T55 e sepiolite.

Entre os filmes contendo apenas um tipo de CNF e minerais, o que apresentou menor transparência é o composto por CNF Mec, como esperado, devido ao baixo grau de fibrilação deste tipo de nanocelulose, quando comparada as outras CNF, enquanto os filmes

à base de CNF TEMPO apresentaram a maior transparência, o que está de acordo com os resultados obtidos anteriormente [10, 16]. Através da figura 14 é possível observar visualmente que o filme composto por CNF Mec e sepiolite, quando comparado aos filmes com outras CNFs, apresenta um aspeto mais opaco.

É possível constatar através da medição da transparência dos filmes (tabela 11), que para todos os casos, a substituição do mineral sepiolite por paligorsquite levou a uma redução na transparência dos filmes, o que sugere, nas condições em que foi realizado a preparação dos filmes, uma melhor compatibilidade entre as nanocelulose e a sepiolite, como ilustrado na figura 15. A combinação entre sepiolite e caulinite com as diferentes CNFs proporcionou uma melhoria na transparência para os filmes contendo CNF T55 e T165, quando comparado aos filmes preparados sem caulinite. No caso do filme contendo CNF Mec, houve uma redução de 4,5% na transparência entre o filme Mec + 20% Sep e Mec + 10% Sep + 10% Cau, e no caso do filme com CNF Cat, houve uma redução de 2% na transparência entre o filme Cat + 20% Sep e Cat + 10% Sep + 10% Cau. A adição do agente dispersante CMC na suspensão de caulinite mostrou-se positiva para melhorar as propriedades óticas de todos os filmes, sendo que o valor da transparência destes filmes foi superior quando comparado com os valores de transparência dos filmes sem a adição do CMC, além de serem maiores que os filmes contendo apenas CNF e sepiolite sem a adição da caulinite, sendo a única exceção para o filme contendo CNF Cat, em que o maior valor de transparência para todos os filmes contendo esta CNF foi encontrado para o filme Cat + 20% Sep. Estes valores encontrados sugerem que a adição de um mineral planar, como a caulinite, em combinação com a sepiolite pode potencializar as propriedades óticas dos filmes, e quando adicionado um agente dispersante, como o CMC, valores ainda melhores podem ser encontrados devido a uma melhor dispersão deste mineral na suspensão preparada. A figura 16 apresenta, para efeitos de exemplificação, a diferença entre a transparência dos filmes com e sem adição do CMC.

Para os filmes contendo misturas de CNFs e minerais, é possível observar a mesma tendência de redução da transparência quando é produzido filmes contendo paligorsquite ao invés de sepiolite. Além disso, de forma geral, o aumento do teor de CNF Mec nos filmes combinados com qualquer outro tipo de CNF, origina também a redução da transparência, sendo que para todos os casos, os filmes contendo apenas 20% de Mec apresentam o maior

valor de transparência. No geral, a mistura entre Mec e outras CNFs levaram a uma menor transparência quando comparada aos filmes constituídos apenas de um tipo de CNF e minerais. Entretanto, é importante realçar que apesar da redução da transparência quando é aumentado o teor de Mec no filme, caso se deseje produzir um filme com propriedades óticas razoáveis, mas a um menor custo, os filmes contendo CNF Mec pode ser uma alternativa interessante. Isto porque no caso da T165, por exemplo, o filme contendo 80% T165 + 20% Pal apresenta 67,34 % de transparência e custa 2,85€ para produzir um metro quadrado de filme, enquanto o filme Mec + 60% T165 + 20% Sep apresenta 66,67 % de transparência e um custo de produção de apenas 2,13€, ou seja, é possível produzir um filme com propriedades óticas parecidas, mas com uma redução de custo de cerca de 26%. No caso dos filmes com T55, o melhor valor de transparência foi encontrado para o filme T55 + 10% Sep + 10% Cau/CMC (54,11%), sendo que o filme Mec + 60% T55 + 20% Sep apresenta um valor de transparência de 49,96% e um custo de produção de 2,11€, o que equivale a uma redução no custo de produção de 25% quando comparado ao primeiro filme, enquanto o valor da transparência reduz apenas em cerca de 7,5%. Esta tendência apresentada pode ser observada também no caso dos filmes com CNF Cat.

Entre todos os filmes preparados, no geral, os filmes que apresentaram maior transparência foram aqueles contendo CNF T165, seguido dos filmes com CNF Cat, T55 e Mec. Apesar do custo da CNF T165 ser a maior entre todas preparadas neste trabalho, esta nanocelulose, nas condições do atual trabalho, é a mais apropriada para se obter filmes com boas propriedades óticas, parâmetro este fundamental para aplicações de eletrônica impressa. Por outro lado, a incorporação de minerais, como por exemplo a sepiolite, no filme compósito com CNF, ocasiona uma maior dispersão da luz, dado que a sepiolite é uma material opaco e colorido. No caso do filme CNF T55 + 20% Sep preparado para este trabalho, quando comparado aos valores obtidos de transparência para o filme preparado por Alves *et al.* [16] com a mesma CNF, mas sem a adição da sepiolite, observa-se um decréscimo de cerca de 40% na transparência. Entretanto, a redução na transparência do filme pode se algo positivo se o filme for utilizado para aplicações onde a proteção a radiação UV é importante, como para embalagens de alimentos [16].

O módulo de Young indica a rigidez de um material, sendo que quanto maior o valor desta propriedade, mais rígido e menos elástico é o filme. Nos filmes contendo apenas um

tipo de CNF e minerais, a substituição da sepiolite por paligorsquite no filme levou a um decréscimo no valor do módulo de Young em todos os casos, com exceção para o filme CNF Cat, como detalhado posteriormente. No caso do filme T55 + 20% Sep, houve uma redução no valor do módulo de Young em 7,8% quando a sepiolite foi substituída pela paligorsquite. Entretanto, ainda neste filme, quando é adicionado a caulinite em conjunto com a sepiolite, é possível aumentar ligeiramente o valor desta propriedade, sendo observado um aumento em apenas 0,84%, enquanto o filme em que houve a adição do CMC na preparação da caulinite, o valor de módulo de Young aumentou em 14% quando comparado ao filme T55 + 20% Sep e 13% em relação ao filme T55 + 10% Sep + 10% Cau, demonstrando que a adição do agente dispersante CMC na suspensão de caulinite pode contribuir para a melhoria no valor desta propriedade mecânica no filme produzido.

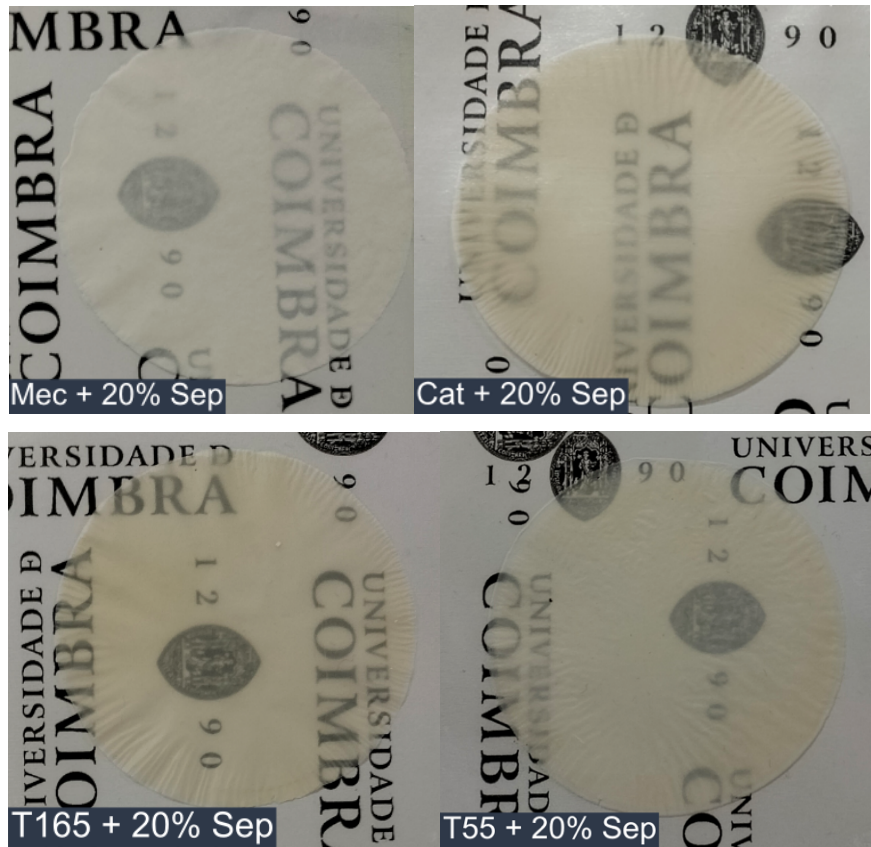


Figura 14. Filmes contendo CNF Mec, Cat, T55 ou T165 em conjunto com sepiolite.

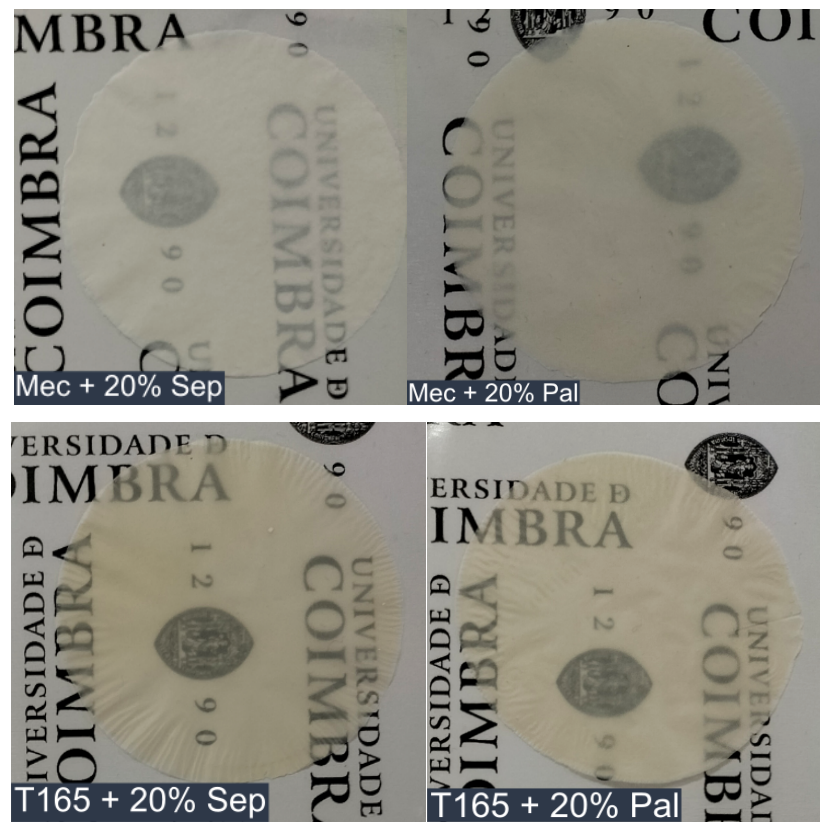


Figura 15. Filmes preparados de CNF Mec e T165, com sepiolite ou paligorsquite.

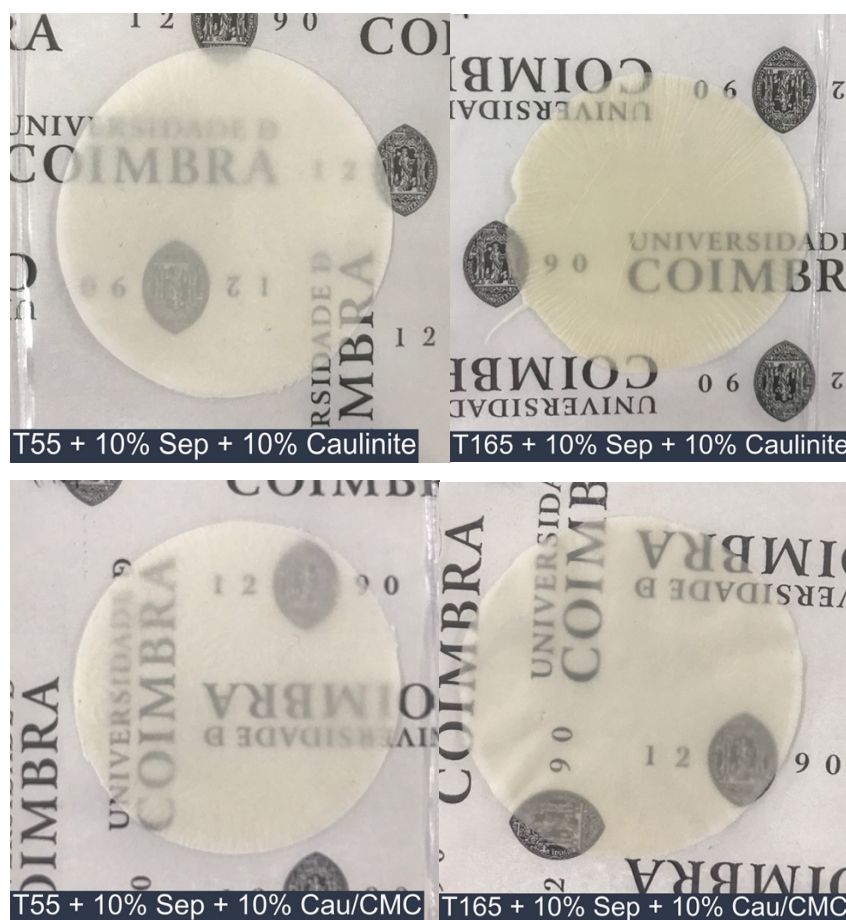


Figura 16. Filmes preparados com e sem adição do agente dispersante CMC.

Nos filmes contendo misturas entre Mec + T55 + sepiolite, é possível observar uma tendência de aumento no módulo de Young quando o teor de CNF Mec aumenta até 40% m/m, sendo que a partir de 40% o módulo de Young começa a diminuir, como representado na figura 17. Neste caso, o filme Mec + 40% T55 + 20% Sep apresentou um módulo de Young ainda superior ao filme T55 + 20% Pal (3,35 e 3,29 GPa, respetivamente). Dessa forma, é possível observar que um filme composto da mesma proporção mássica de CNF Mec e T55 (40% m/m para cada) é a configuração em que se obtêm os melhores valores de módulo de Young para filmes que contém CNF Mec e T55 em conjunto, sendo notável o decréscimo desta propriedade quando se aumenta o teor de Mec, como quando se diminui. Esta mesma tendência pôde ser observada para os filmes em que foi utilizado paligorsquite ao invés de sepiolite, como é o caso do filme Mec + 40% T55 + 20% Pal, que apresentou o maior módulo de Young para os filmes de Mec, T55 e Pal, com um valor de 2,99 GPa. Este valor representa um decréscimo de 16,25% e 10,75% em relação aos filmes T55 + 20% Sep

e Mec + 40% T55 + 20% Sep respectivamente, o que demonstra que o uso da paligorsquite não favoreceu a melhoria no módulo de Young em relação aos filmes contendo sepiolite. Em relação ao custo de produção, o filme Mec + 40% T55 + 20% Sep quando comparado ao filme T55 + 20% Sep apresenta uma redução no custo de produção de cerca de 47%, enquanto o módulo de Young diminuiu em apenas 6,22%.

Através da introdução da CNF Mec em conjunto com a sepiolite e CNF 165, foi possível, no caso do filme Mec + 20% T165 + 20% Sep, obter um módulo de Young ligeiramente superior ao filme T165 + 20% Sep. Assim, foi possível obter um filme com módulo de Young semelhante ao filme contendo apenas CNF T165 e sepiolite, mas com uma redução de custo de cerca de 70%, demonstrando a vantagem da adição da CNF Mec em conjunto com estes outros materiais. Contrariamente a tendência observada para os filmes contendo outros tipos de CNFs, no caso do filme T165 + 10% Sep + 10% Cau/CMC, houve uma ligeira redução de 2% no módulo de Young quando comparado ao filme T165 + 10% Sep + 10% Cau, indicando que o uso do agente dispersante CMC não surtiu efeito significativo nesta propriedade.

De modo geral, os filmes contendo CNF Cat foram os que apresentaram o menor valor de módulo de Young. Inclusive, no caso dos filmes contendo CNF Cat + 20% sepiolite ou paligorsquite, diferentemente do observado para os outros filmes contendo outras CNFs, o filme preparado com paligorsquite apresentou um maior módulo de Young do que o seu filme análogo contendo sepiolite. Ainda assim, os maiores valores de módulo de Young para filmes contendo CNF Cat foram obtidos para os filmes em que foi adicionado CNF Mec na sua formulação, como é o caso dos filmes Mec + 50% Cat + 20% Sep (2,66 GPa) e Mec + 30% Cat + 20% Sep (2,65 GPa). Em semelhança com os filmes contendo CNF Mec ou T55 e minerais, a adição do agente CMC proporcionou uma melhoria no módulo de Young, sendo que para o filme em que foi utilizado o CMC durante a preparação da caulinite, houve um aumento nesta propriedade quando comparado ao filme análogo sem a adição do CMC. Ainda assim, para os filmes contendo CNF Cat, entre todas as formulações preparadas, o filme Mec + 50% Cat + 20% Sep é o mais vantajoso tanto no quesito de apresentar o maior módulo de Young, quanto no quesito custo de produção. Através da produção deste filme, por exemplo, é possível aumentar o módulo de Young em cerca de 12% e reduzir o custo de produção em 33% quando comparado ao filme Cat + 20% Sep.

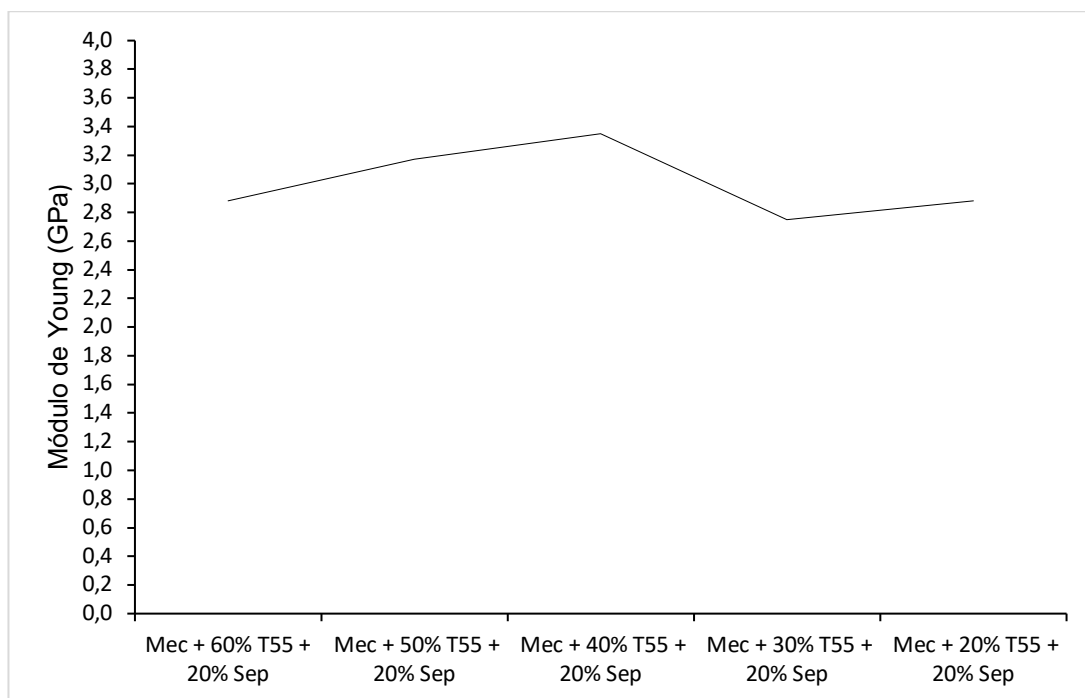


Figura 17. Módulo de Young para os filmes contendo CNF Mec, T55 e Sep para diferentes razões mássicas.

Em geral, para o caso dos filmes contendo T55, é possível notar um aumento na propriedade de alongamento quando se aumenta também o teor de CNF Mec no filme, tanto para o caso dos filmes preparados com sepiolite, como para com os filmes com paligorsquite. Entre todos os filmes preparados com T55 na sua composição, o maior valor encontrado de alongamento foi para o filme Mec + 20% T55 + 20% Sep, que apresentou um valor de 6,6%. A adição da caulinite em conjunto com a sepiolite não se traduziu numa melhoria nos valores de alongamento. No entanto, para o filme em que foi utilizado o dispersante CMC, houve uma melhoria no alongamento em relação ao filme sem dispersante, mas ainda inferior aos valores encontrados de alongamento para os filmes com mistura de CNF Mec, T55 e sepiolite. Desta forma, a estratégia de preparação de filmes contendo mistura entre CNF Mec e T55, em conjunto com a sepiolite, mostra-se bastante efetiva para a obtenção de filmes com maior ductilidade e de menor custo, visto que foi possível aumentar, através da produção do filme Mec + 20% T55 + 20% Sep, o alongamento em 56% enquanto o custo de produção foi reduzido em 70%, quando comparado ao filme T55 + 20% Sep.

Os melhores valores de alongamento foram encontrados para os filmes contendo CNF Cat. Entre todos os filmes preparados e analisados, o filme que apresentou maior valor de alongamento foi o filme Cat + 10% Sep + 10% Cau/CMC (16,51%), o que indica a eficácia da utilização do agente dispersante CMC para a preparação da caulinite, o que contribui para uma melhor formação do filme em conjunto com a CNF Cat e a sepiolite. A utilização da CNF Cat para a produção de filmes com maior valor de alongamento se mostra bem eficaz, dado que quando se compara o menor valor de alongamento obtido para todos os filmes contendo CNF Cat (filme Mec + 20% Cat + 20% Pal com 8,04% de alongamento) com os melhores valores encontrados para todos os filmes contendo CNF T55, T165 e Mec, este filme só não apresenta um maior valor desta propriedade para o caso do filme com T165 (filme Mec + 20% T165 + 20% Sep com 8,24% de alongamento). Ainda assim, a diferença é de apenas 0,2 %, o que indica que a utilização da CNF Cat se apresenta com uma boa alternativa para a produção de filmes com maior ductilidade, dado que um aumento no alongamento é um indicativo de aumento na ductilidade do filme.

A resistência à tração de um material é a máxima tensão que um material pode suportar ao ser esticado ou puxado antes de quebrar ou falhar. Entre os filmes preparados com mistura entre CNF Mec, T55 e minerais é possível observar uma tendência de aumento na resistência à tração à medida que o teor de CNF Mec na mistura aumenta até 40% m/m, sendo que os filmes preparados com um teor maior de 40% m/m de Mec apresentam uma tendência de decréscimo na resistência à tração, fenômeno este semelhante ao ocorrido nestes mesmos filmes para a propriedade de módulo de Young. Esta tendência ocorreu de forma igual quando se utilizou a paligorsquite ao invés da sepiolite, apesar de no geral, os filmes com paligorsquite apresentam menor resistência à tração em relação aos filmes com sepiolite. Os filmes contendo CNF T165, Mec e minerais apresentaram igualmente o mesmo comportamento de aumento na resistência à tração até uma composição de 40% m/m de CNF Mec no filme.

Por outro lado, os filmes T55 + 20% Sep, T55 + 10% Sep + 10% Cau e T55 + 10% Sep + 10% Cau/CMC apresentaram todos maior resistência à tração que o filme Mec + 40% T55 + 20% Sep, que é o filme, entre todos preparados com a mistura entre Mec e T55, que apresentou a maior resistência à tração. Ou seja, a estratégia de utilizar CNF Mec em conjunto com T55 e minerais não se mostrou efetiva para melhorar esta propriedade.

Entretanto, quando é realizado uma análise de custo-benefício em relação a resistência à tração e custo de produção do filme, é interessante notar que o filme em que houve a incorporação da CNF Mec (Mec + 40% T55 + 20% Sep), apesar de apresentar uma redução na resistência à tração de 12% quando comparado ao filme T55 + 10% Sep + 10% Cau/CMC, que é o filme entre todos que apresentou o maior valor para esta propriedade, o custo de produção se reduz em 48%, isto é, dependendo das especificações da aplicação do filme, não é necessário ter um custo de produção tão alto para um filme, quando há a alternativa de se produzir um filme significativamente mais barato e que a propriedade de interesse diminua apenas em 12%.

Entre os filmes contendo CNF T165, os que apresentaram maior resistência à tração foram os filmes T165 + 10% Sep + 10% Cau/CMC e Mec + 40% T165 + 20% Sep, respectivamente, o que indica que o uso da caulinite, principalmente quando se utiliza CMC, contribui para um aumento nessa propriedade. Contudo, o filme Mec + 40% T165 + 20% Sep desponta como promissor, dado que quando comparado ao filme com maior resistência à tração entre todos os filmes analisados (T165 + 10% Sep + 10% Cau/CMC), este apresenta uma perda de apenas 4,48% na propriedade de resistência à tração enquanto o custo de produção reduz em 46,71%. Ao mesmo tempo, quando comparado ao filme T165 + 20% Sep, é possível obter uma melhoria na resistência à tração de 6,71% e uma redução no custo de produção de 45,58%, indicando que o objetivo de se aumentar o valor de uma propriedade de interesse e reduzir o custo de produção quando se adiciona CNF Mec no filme foi alcançado com esta formulação.

Os filmes com CNF Cat, Mec e minerais apresentaram uma tendência diferente no que se toca a resistência à tração quando comparado aos filmes constituídos de outras CNFs. Tanto no caso em que é utilizado sepiolite, quanto no caso que se usa paligorsquite, não há uma tendência clara da relação entre o teor de CNF Mec no filme e a resistência à tração. No geral, a resistência a tração dos filmes com CNF Cat foi maior que os filmes correspondentes com CNF T55, mas inferior aos com T165. A única exceção foi para o caso dos filmes constituídos de CNF + sepiolite (ou paligorsquite), em que o filme Cat + 20% Sep apresentou o maior valor de resistência à tração, seguido dos filmes T165 + 20% Sep, T55 + 20% Sep e Mec + 20% Sep, respectivamente. Esta mesma tendência pode ser observada para os filmes com paligorsquite, ao invés de sepiolite, apesar de no geral os

valores encontrados serem inferiores que os filmes equivalentes com sepiolite.

A tabela 12 apresenta, para efeitos de simplificação, os melhores valores encontrados para as propriedades analisadas entre todos os filmes preparados, enquanto a tabela 13 apresenta os melhores valores obtidos para as propriedades analisadas apenas para filmes em que houve a introdução da CNF Mec em conjunto com outra CNF e minerais.

Tabela 12. Melhores valores encontrados das propriedades analisados entre todos os filmes analisados no atual trabalho.

Propriedade	Filme	Valor
Transparência (%)	T165 +10% Sep + 10% Cau/CMC	72,73 ± 0,84
Módulo de Young (GPa)	T55 + 10% Sep + 10% Cau/CMC	4,07 ± 0,21
Alongamento (%)	Cat + 10% Sep + 10% Cau/CMC	16,51 ± 2,62
Resistência à tração (MPa)	T165 + 10% Sep + 10% Cau/CMC	79,08

Tabela 13. Melhores valores obtidos para as propriedades analisadas apenas para filmes em que houve a introdução da CNF Mec em conjunto com outra CNF e minerais.

Propriedade	Filme	Valor
Transparência (%)	Mec + 60% T165 + 20% Sep	66,67 ± 2,31
Módulo de Young (GPa)	Mec + 20% T165 + 20% Sep	3,46 ± 0,36
Alongamento (%)	Mec + 60% Cat + 20% Sep	12,41 ± 1,05
Resistência à tração (MPa)	Mec + 40% T165 + 20% Sep	75,53

É possível observar através da tabela 12 e 13, que um maior valor de transparência e resistência à tração foi atingido com filmes contendo CNF T165 em sua formulação, enquanto como discutido anteriormente, a presença da CNF Cat gerou filmes com maior

alongamento. No geral, quando se compara os filmes em que houve a mistura entre CNF Mec com outra CNF e minerais, foi possível alcançar valores semelhantes aos melhores valores encontrados para os filmes contendo apenas umas CNF + minerais, como é o caso por exemplo do módulo de Young, em que a diferença nesta propriedade entre o melhor valor para estes dois tipos de formulações foi de apenas 0,61 GPa.

4.2.2 Propriedades de barreira

De suma importância para aplicações como embalagem para alimentos, as propriedades de barreira a vapor de água foram medidas para os filmes previamente selecionados e os resultados encontrados estão apresentados na figura 18.

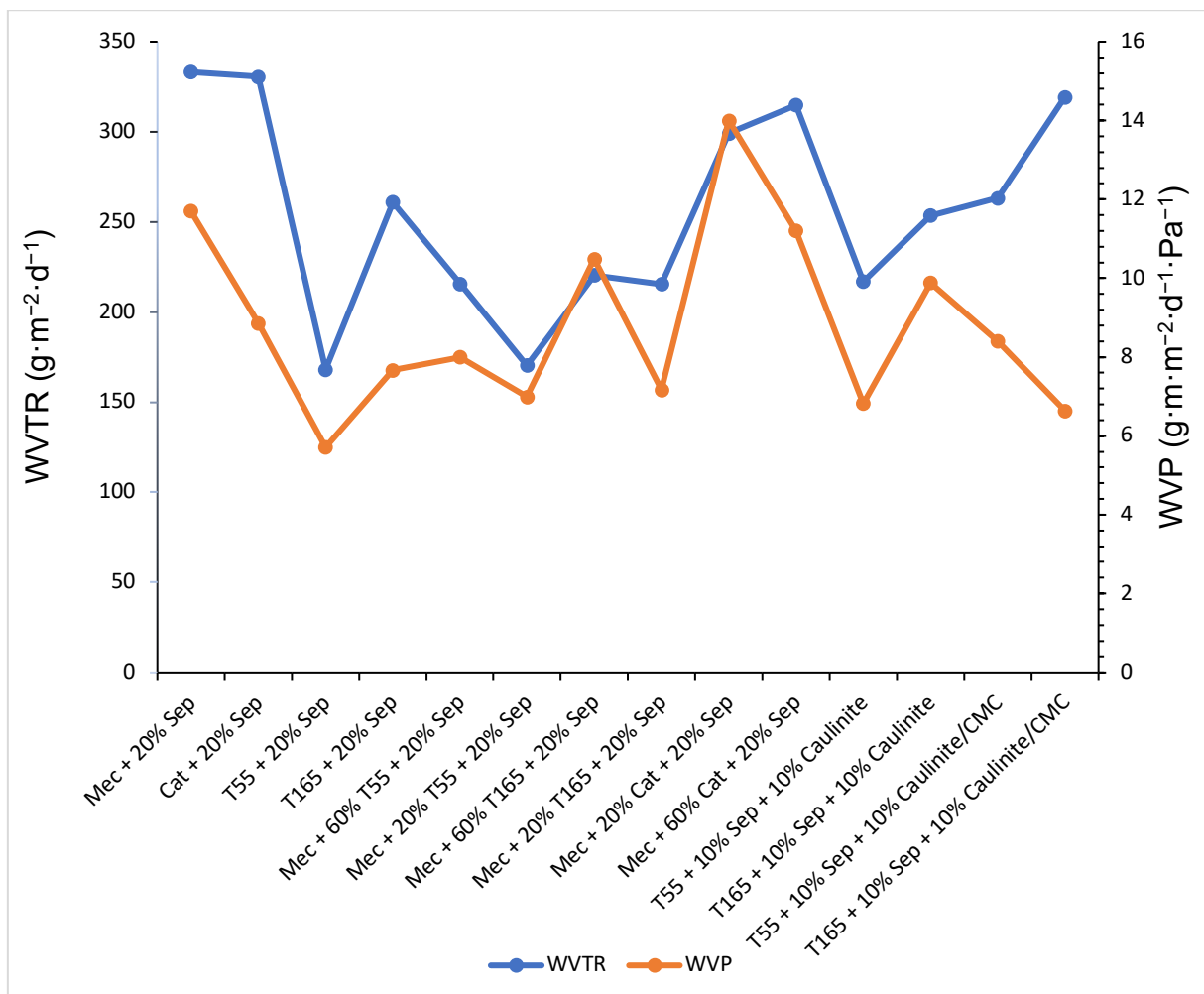


Figura 18. Valores de WVTR e WVP para os filmes selecionados.

Devido a uma falha no controlo da humidade e temperatura da sala onde foi realizada as medições, os filmes T55 + 10% Sep + 10% Cau e T165 + 10% Sep + 10% Cau foram medidos a 22,4°C e 56,1 % HR, enquanto os filmes T55 + 10% Sep + 10% Cau/CMC e T165 + 10% Sep + 10% Cau/CMC fora medidos a 22°C e 57,9% HR.

No caso dos filmes contendo CNF Cat, é possível observar que o filme contendo CNF Cat + 20% Sep apresentou um valor de WVTR cerca de 5% maior que o filme Mec + 60% Cat + 20% Sep e de 10,5% em relação ao filme Mec + 20% Cat + 20% Sep. Desta forma, fica evidente uma piora das propriedades de barreira ao vapor de água quando comparado a estes filmes que contém na formulação a CNF Mec, dado que quanto menor o valor de WVTR, melhor é a propriedade de barreira a vapor de água do filme. Além da redução das propriedades de barreira, o fator custo de produção também não é vantajoso para este filme que não possui CNF Mec, já que a sua produção custa cerca de 28% a mais que o filme com 20% m/m de CNF Mec na formulação, e de 230% quando comparado ao filme com 60% Mec. Assim, caso a aplicação afinal do filme seja para embalagem de alimentos e a barreira de vapor de água é um parâmetro crítico para o seu desempenho, fica demonstrado que, pelo menos para o caso da CNF Cat, a incorporação da CNF Mec não só reduz os custos de produção, mas também melhora o desempenho do filme neste parâmetro, como ilustrado na figura 19.

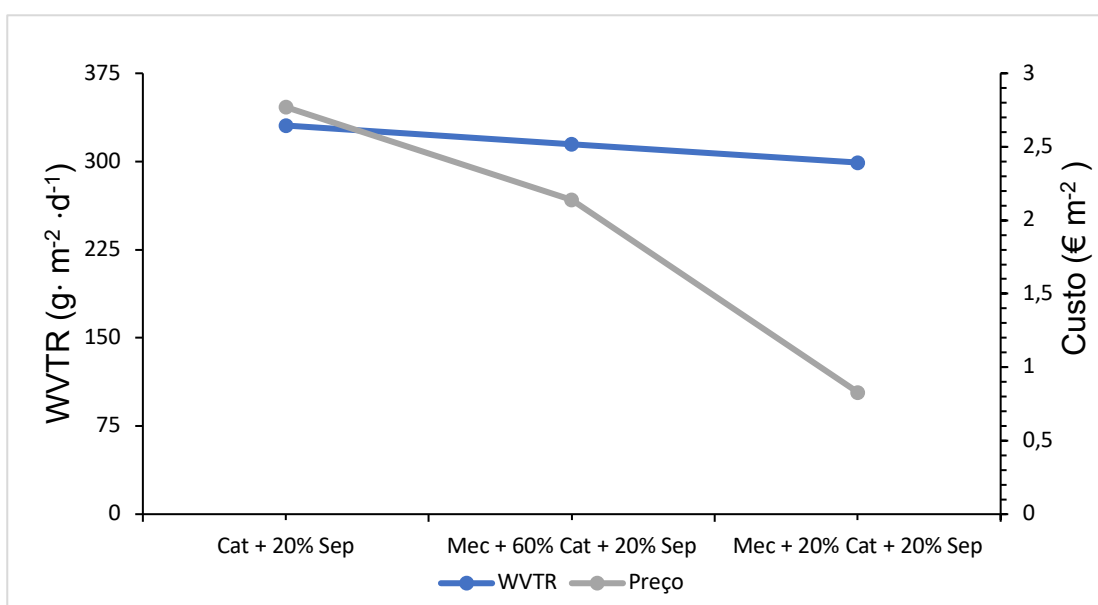


Figura 19. WVTR e custo de produção dos filmes contendo CNF Cat, Mec e Sep.

Todavia, os valores de WVP, para os filmes contendo CNF Cat apresentaram uma tendência oposta aos valores de WVTR. Nota-se que o filme em que se obteve o maior valor de WVTR, foi aquele que apresentou o menor valor de WVP e o filme que apresentou o menor WVTR, foi aquele que apresentou o maior valor de WVP. O WVTR representa a taxa em estado estacionário de vapor de água que permeia o filme em uma área de um metro quadrado em 24 horas, e o WVP refere-se à taxa de transmissão de vapor de água por área e unidade de espessura, ou seja, o parâmetro WVP tem em conta a espessura do filme, contrariamente ao WVTR. Quando se observa as espessuras dos filmes em discussão, é possível observar que o filme em que se obtém o maior valor de WVP e menor de WVTR (Mec + 20% Cat + 20% Sep) é também o filme com maior espessura, enquanto o filme com menor WVP e maior WVTR (Cat + 20% Sep) é o filme com menor espessura, o que justifica o filme com maior WVTR apresentar ao mesmo tempo um menor valor de WVP, e vice-versa.

Os filmes contendo CNF T55 e Mec, de modo semelhante aos filmes com CNF Cat e Mec, apresentaram uma redução do valor de WVTR quando se aumenta o teor de Mec no filme. Entretanto, no caso particular do filme contendo apenas T55 + 20% Sep, o valor de WVTR mostrou-se ligeiramente menor quando comparado as formulações contendo CNF Mec. Porém, a diferença nos valores encontrados de WVTR para os filmes T55 + 20% Sep e Mec + 20% T55 + 20% Sep foi pequena (diferença de cerca de 1,5%), enquanto em relação ao custo de produção, a introdução da CNF Mec reduz o custo em 70%. Portanto, apesar da introdução da CNF Mec no filme com T55 não gerar uma melhoria no valor de WVTR, ainda assim é possível produzir um filme com as propriedades de barreira a vapor de água semelhantes a um custo muito menor. A utilização da caulinite em conjunto com a CNF T55 e sepiolite, com ou sem o uso do agente dispersante CMC, não resultou em uma melhoria nas propriedades de barreira em relação aos filmes Mec + 60% T55 + 20% Sep, Mec + 20% T55 + 20% Sep e T55 + 20% Sep. Inclusive, o filme em que foi utilizado o CMC apresentou valores de WVTR e WVP superiores a todos os filmes contendo CNF T55 em que foram medidas as barreiras de vapor de água, evidenciando uma piora nas propriedades de barreira ao vapor de água. Uma possível explicação para a piora das propriedades de barreira ao vapor de água quando se adiciona o agente CMC, é devido ao caráter hidrofílico deste composto, o que pode contribuir para uma maior retenção de água no filme, e conseqüentemente uma maior passagem de água através do filme.

Os filmes contendo CNF T165, em semelhança aos filmes contendo CNF T55, apresentaram piora nas propriedades de barreira quando foi utilizado caulinite em conjunto com a sepiolite. Quando adicionado o CMC, também foi possível obter maiores valores de WVTR e WVP, demonstrando que nestes dois casos, o uso de caulinite e CMC em conjunto com a CNF T55 e sepiolite não leva a um efeito positivo nas propriedades de barreira a vapor de água. Nos casos dos filmes analisados contendo CNF T165, Mec e sepiolite, o aumento do teor de CNF Mec no filme levou a uma melhoria nas propriedades de barreira, sendo que para os filmes contendo CNF T165, os melhores valores de WVTR e WVP obtidos foram para o filme Mec + 20% T165 + 20% Sep. Assim, através desta formulação é possível, para o caso dos filmes contendo CNF T165, obter um filme com melhor propriedade de barreira e a um custo menor que as formulações contendo apenas CNF 165 e sepiolite. Para efeitos de comparação, este filme acima citado quando comparado ao filme T165 + 20% Sep, apresenta uma redução no valor de WVTR e WVP de 17% e 6% respectivamente, além de uma redução no custo de produção de cerca de 71%. O pior desempenho nas propriedades de vapor de água dos filmes contendo CNF T165 em relação aos filmes contendo CNF T55 pode ser explicado pelo maior teor de carboxilos que esta primeira CNF possui na superfície das suas fibras, dado que este grupo funcional, devido a sua estrutura, possui afinidade com a água, o que contribui para uma maior passagem de moléculas de água através do filme.

Os menores valores de WVTR e WVP encontrados, entre todos os filmes analisados, foram para os filmes T55 + 20% Sep e Mec + 20% T55 + 20% Sep, respectivamente, como apresentado anteriormente na figura 18, demonstrando que nas condições do atual trabalho, estes são os filmes mais apropriados para aplicações de barreira ao vapor de água. Quando é realizada uma comparação cruzada entre os filmes contendo diferente tipos de CNF, é possível observar que, através da produção do filme Mec + 20% T55 + 20% Sep, é obtido um decréscimo de 34,71% no valor de WVTR, 8,86% de WVP e de 70% no custo em relação ao filme T165 + 20% Sep, indicando que a incorporação da CNF Mec no filme, para este caso, é benéfica para o custo de produção e para as propriedades de barreira ao vapor de água do filme. Quando comparado ao filme CNF Cat + 20% Sep, a redução no valor de WVTR e WVP respectivamente é de 48% e 21%, enquanto o custo de produção reduz em 69%.

Ainda sobre o filme Mec + 20% T55 + 20% Sep, quando comparado ao WVP de filmes à base de plástico, como ácido polilático (PLA), polietileno de baixa-densidade (LDPE) ou policaprolactona (PCL), é possível obter um melhor desempenho (menor valor de WVP) que o filme de PLA, apesar de ainda ser pior que os filmes com LDPE ou PCL [89]. De qualquer forma, foi possível através desta formulação, produzir um filme à base de materiais renováveis e biodegradáveis que apresenta um desempenho para aplicações de barreira a vapor de água superior a um material derivado do plástico que é atualmente utilizado comercialmente, o que vai de encontro com o objetivo do atual trabalho. Em relação ao WVTR, através da preparação deste filme não foi possível obter melhor ou desempenho parecido que os filmes à base de petróleo comercialmente disponíveis, como o PVdC, polietileno ou PVC. Quando comparado ao filme à base de PVC, o filme preparado neste estudo apresenta uma piora de 27% no valor de WVTR [36].

4.2.3 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada para um conjunto de filmes selecionados. Os principais resultados estão resumidos na tabela 14. Os termogramas e as curvas derivadas correspondentes para os filmes medidos são apresentados nas figuras 20 e 21, respetivamente.

Tabela 14. Principais resultados da análise termogravimétrica dos filmes selecionados.

Filme	T _{on} degradação (°C) ^a	T _{max} (°C) ^b		Resíduo <i>Char</i> (%) ^c
Mec + 20% T55 + 20% Sep	236	343		31,56
Mec + 20% T165 + 20% Sep	231	332		33,04
Mec + 20% Cat + 20% Sep	247	341		30,69
T55 + 10% Sep + 10% Cau	217	262	333	33,96
T165 + 10% Sep + 10% Cau	207	258	311	38,45
T55 + 10% Sep + 10% Cau/CMC	221	261	333	36,58
T165 + 10% Sep + 10% Cau/CMC	210	248	305	43,31

^a Temperatura correspondente ao início da degradação do material;

^b Temperatura(s) correspondente(s) à taxa de degradação máxima (baseada na curva derivada);

^c % de resíduo final a 1000°C relativamente à massa obtida após a libertação de água a 150 °C (base seca).

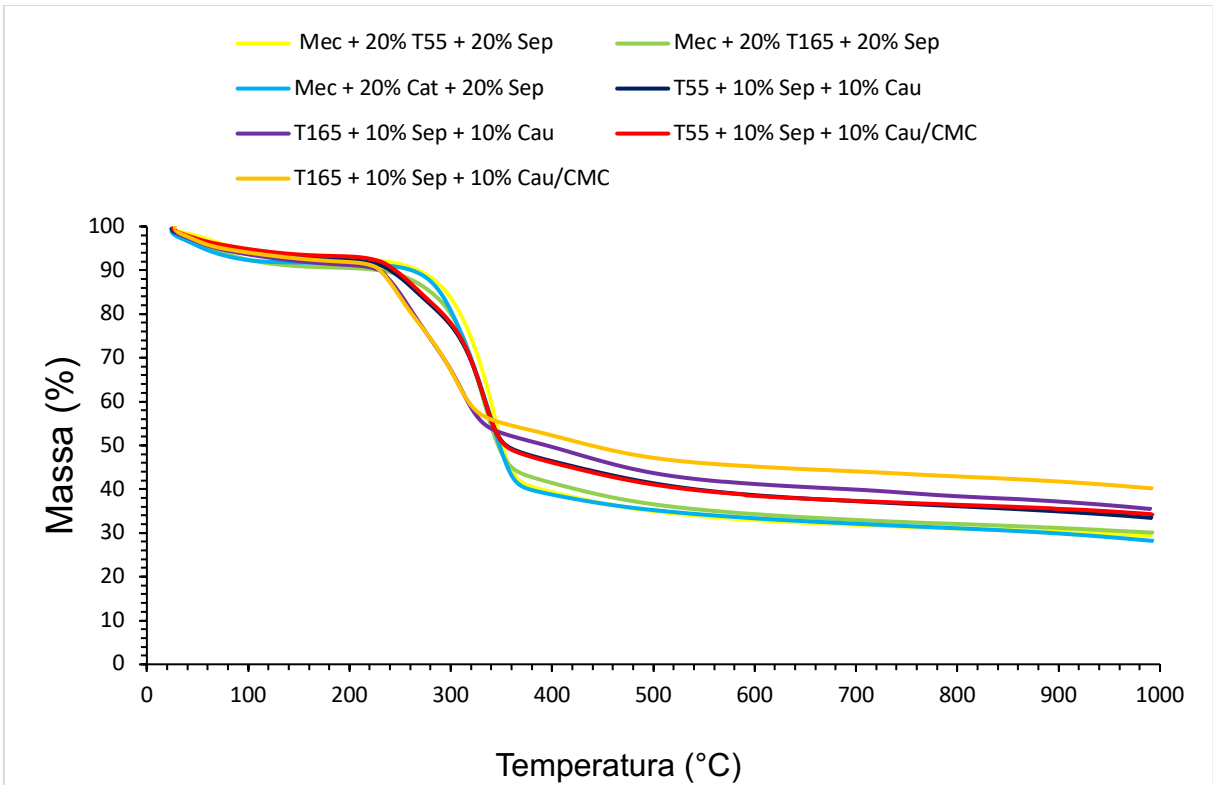


Figura 20. Curvas termogravimétricas dos filmes analisados.

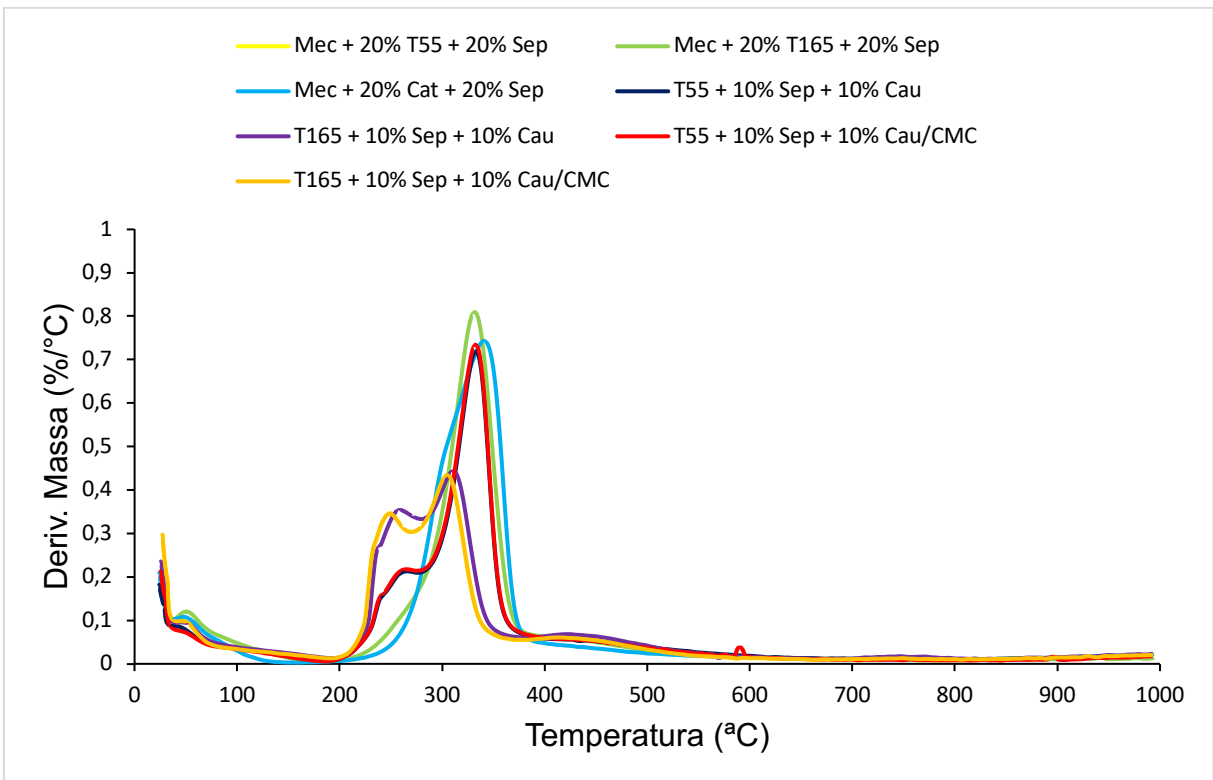


Figura 21. Curvas derivadas dos filmes analisados.

Os termogramas de todos os filmes apresentaram um primeiro passo de perda de massa até 120°C atribuído à libertação da água adsorvida no filme. Em seguida, é possível observar a degradação do componente celulósico, cuja temperatura de início (T_{on} degradação) variou de acordo com cada filme. A despolimerização da celulose em levoglucosano e a formação de carvão aromático são considerados as principais etapas responsáveis pela degradação da celulose e pelas perdas de massa observadas [90]. Os filmes com um teor maior de CNF Mec (60%) apresentaram maior estabilidade térmica que os filmes mais constituídos de CNF T55 ou T165 (80%). O filme 60% Mec + 20% Cat + 20% Sep apresentou o maior valor de T_{on} entre todos os filmes analisados.

A adição de CMC para os filmes constituídos majoritariamente de CNF T55 ou T165 na preparação da suspensão de caulinite não se traduziu num aumento significativo da estabilidade térmica dos filmes resultantes. Nestas séries de filmes, os de CNF T55 apresentaram maior valor de T_{on} que os análogos de T165, indicando que o uso de uma CNF mais fibrilada não levou a uma maior estabilidade térmica. A degradação de CNF TEMPO é iniciada pela decomposição dos grupos carboxílicos que estão ligados às unidades de glucose da cadeia de celulose.

Em relação à temperatura de taxa máxima de degradação, todos os filmes analisados com elevado conteúdo de CNF TEMPO, com ou sem adição de CMC, apresentaram dois picos nas curvas derivadas. Os filmes de CNF TEMPO 55 apresentaram o pico mais alto de temperatura de degradação térmica a temperaturas maiores que os análogos de T165, numa tendência semelhante à do início da degradação térmica. No entanto, para o primeiro pico de degradação térmica as diferenças já não foram tão significativas entre estes filmes. Dentro dos filmes analisados, aqueles com maior valor de T_{max} foram os filmes 60% Mec + 20% T55 + 20% Sep e 60% Mec + 20% Cat + 20% Sep, ou seja, os mais estáveis termicamente. Relativamente ao resíduo *char*, os filmes contendo CNF T165 apresentaram um aumento deste parâmetro em relação aos restantes filmes. Os maiores valores de resíduo *char* foram efetivamente obtidos para os filmes 80% T165 + 10% Sep + 10% Cau e 80% T165 + 10% Sep + 10% Cau/CMC. O uso do dispersante CMC na preparação da suspensão de caulinite introduziu um aumento do resíduo *char*, quer nos filmes com CNF T55 quer nos filmes com CNF T165.

Os resultados apresentados mostram que a melhoria na estabilidade térmica dos filmes compósitos CNF/minerais pode ser condicionada pelo tipo de CNF e mineral utilizados na formulação dos filmes. Até o momento, não existem estudos prévios sobre filmes compósitos contendo CNF Cat em conjunto com sepiolite. No entanto, Martín-Sampedro *et al.* [91] prepararam filmes contendo 80% TEMPO + 20% sepiolite (m/m), que apresentaram T_{\max} de 307°C, valor este inferior aos filmes contendo CNF T55 preparados no atual trabalho. No trabalho apresentado por este autor, a sepiolite e a CNF foram dispersos por ultrassom, enquanto no atual trabalho foi utilizado um homogeneizador de cisalhamento de alta velocidade para preparar as dispersões. Ainda assim, mesmo com condições de dispersão menos sofisticadas, mas mais fáceis de implementar, foi possível provar que é possível obter uma boa estabilidade térmica para filmes compósitos contendo mistura de diferentes CNF e minerais.

5. Conclusões

No atual trabalho foram preparados filmes compósitos à base de diferentes tipos de CNF, i.e., Mec, Cat, T55 e T165 em conjunto com os minerais sepiolite, paligorsquite e caulinite, tendo como objetivo os filmes preparados serem utilizados em aplicações como a eletrônica impressa e embalagem de alimentos. Foram preparados 44 filmes com composições diferentes, fazendo variar o tipo de CNF, a mistura de diferentes tipos e em diferentes proporções de CNF e o mineral, além de em alguns filmes ter sido utilizado o agente CMC durante a preparação das suspensões de caulinite. Os filmes com custo de produção mais elevado foram aqueles constituídos por CNF T165, devido ao maior custo de produção deste tipo de CNF. Entre todos os filmes produzidos, os que apresentaram menor custo foram os filmes 80% CNF Mec + 20% Sep e 80% CNF Mec + 20% Pal (0,17€ m⁻² para cada filme), devido à grande quantidade de CNF Mec utilizada nestes filmes e ao seu baixo custo de produção. Por outro lado, o filme que apresentou um custo de produção mais elevado foi o filme 80% T165 + 10% Sep + 10% Cau/CMC (2,89€ m⁻²)

A espessura de todos os filmes preparados com a paligorsquite foi superior à dos filmes preparados com sepiolite e sepiolite/caulinite. Nos filmes com apenas um tipo de CNF e mineral, o filme com CNF Mec apresentou os maiores valores de espessura, tanto quando em conjunto com a sepiolite, tanto quando em conjunto com a paligorsquite, sepiolite/caulinite ou sepiolite/caulinite/CMC. A única exceção foi para o caso do filme 80% CNF Mec + 10% Sep + 10% Cau/CMC, que apresentou o mesmo valor de espessura que o filme 80% T55 + 10% Sep + 10% Cau/CMC. Por outro lado, os filmes menos espessos foram aqueles produzidos com T165. A incorporação da CNF Mec em conjunto com as outras CNFs e minerais, levou a um aumento da espessura dos filmes quando comparado aos filmes sem a presença da CNF Mec. Contudo, não foi possível observar uma tendência de aumento da espessura com o aumento do teor de CNF Mec, nos filmes em que se fez a mistura de CNF Mec com outro tipo de CNF e mineral.

Os filmes mais transparentes foram obtidos quando se utilizou CNF T165, enquanto a maior opacidade foi obtida para filmes contendo apenas CNF Mec ou filmes com alto teor desta CNF. Além disso, a substituição de sepiolite por paligorsquite levou a uma redução na transparência dos filmes. A combinação entre sepiolite e caulinite com as diferentes

CNFs proporcionou uma melhoria na transparência para os filmes contendo CNF T55 e T165 quando comparado aos filmes preparados sem caulinite. A adição do agente dispersante CMC na suspensão de caulinite mostrou-se ainda positiva para melhorar as propriedades óticas de todos os filmes.

Os filmes com maior alongamento foram os contendo CNF Cat, indicando que a utilização desta CNF para produzir filmes mais dúcteis é uma alternativa interessante. Entre todos os filmes preparados e analisados, o filme que apresentou maior valor de alongamento foi o filme CNF Cat 80% + 10% Sep + 10% Cau/CMC (16,5%).

Para a propriedade do módulo de Young, a substituição da sepiolite por paligorsquite no filme levou a um decréscimo no valor do módulo de Young, com exceção do filme de CNF Cat. No caso dos filmes com CNF T55 em conjunto com CNF Mec e minerais, obteve-se uma composição mássica ótima em que se obteve o maior valor do módulo de Young (40% Mec + 40% T55 + 20% Sep e 40% Mec + 40% T55 + 20% Pal com 3,35 e 2.99 GPa, respectivamente). De modo geral, os filmes contendo CNF Cat foram os que apresentaram o menor valor de módulo de Young, enquanto o filme com o melhor desempenho foi o filme 80% T55 + 10% Sep + 10% Cau/CMC (4,1 GPa).

Os filmes contendo CNF Mec, CNF T55 e minerais apresentaram igualmente uma proporção mássica ótima para se obter o maior valor de resistência à tração (40% Mec + 40% T55 + 20% Sep com 53,2 MPa e 40% Mec + 40% T55 + 20% Pal com 41,4 MPa). Entre todos os filmes preparados, o filme com maior resistência à tração foi o filme 80% T165 + 10% Sep + 10% Cau/CMC com 79,1 MPa. Não obstante, o filme 40% Mec + 40% T165 + 20% Sep, quando comparado ao filme com maior resistência à tração entre todos os filmes analisados (80% T165 + 10% Sep + 10% Cau/CMC), apresenta uma perda de apenas 4,48% na propriedade de resistência à tração enquanto o custo de produção reduz em 46.7%, sendo uma possível alternativa para a produção de um filme mais barato e com desempenho mecânico semelhante.

No que diz respeito à barreira ao vapor de água, entre todos os filmes analisados, os que apresentaram as melhores propriedades de barreira ao vapor de água foram os filmes de 80% CNF T55 + 20% Sep e 60% CNF Mec + 20% CNF T55 + 20% Sep. Estes filmes

apresentaram um desempenho superior ao de filmes de PLA comercialmente disponíveis, demonstrando a eficácia da produção deste tipo de filmes para aplicações de barreira ao vapor de água.

Através da análise térmica foi possível concluir que os filmes incorporando um teor de CNF Mec maior são os que possuem maior estabilidade térmica. Os filmes com um teor maior de T55 ou T165 são os menos estáveis termicamente. Entre os filmes contendo T55 e T165, para as mesmas proporções de CNF, os de T165 são um pouco menos estáveis. A adição de CMC para os filmes constituídos de CNF T55 ou T165 com sepiolite e caulinite não teve impacto significativo na sua estabilidade térmica. Entre todos os filmes analisados, o filme de 60% Mec + 20% Cat + 20% Sep apresentou o maior valor de Ton (247 °C). De destacar ainda que os filmes incorporando CNF T165 foram aqueles que originaram maiores valores de resíduo final na análise termogravimétrica (até 43% para 1000 °C).

6. Trabalhos futuros

De acordo com o trabalho desenvolvido nesta tese, são apresentadas algumas sugestões para serem desenvolvidas em trabalhos futuros:

- Melhorar a desagregação do mineral paligorsquite, para a preparação de suspensões mais estáveis, para que seja possível melhorar o desempenho dos filmes compósitos que contém este mineral. Uma possível alternativa é o uso de ultrassonificação e/ou dispersantes como CMC.
- Determinar de forma mais rigorosa o custo de produção dos filmes, tendo em conta o custo de energia durante a etapa de filtração e de secagem na prensa à quente, por exemplo. Uma abordagem interessante também seria estimar o custo destes filmes à escala industrial e comparar com os filmes plásticos comercialmente disponíveis.
- Avaliar as propriedades de barreira ao oxigénio dos filmes preparados, parâmetro este fundamental para aplicações de embalagem para alimentos e eletrónica impressa.
- Preparar e avaliar filmes contendo combinações de duas diferentes CNFs e minerais planares e fibrosos.

7. Referências Bibliográficas

- [1] Nechyporchuck O, Belgacem M.N, Bras J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products* 2016; 93: 2-25.
- [2] Abe K, Yano H. Cellulose nanofiber-based hydrogels with high mechanical strength. *Cellulose* 2012; 19: 1907-1912,
- [3] Lindman B, Medronho B, Alves L, Norgren M, Nordenskiöld L. Hydrophobic interactions control the self-assembly of DNA and cellulose. *Quarterly Reviews of Biophysics* 2021; 54:1-22.
- [4] Li Y, Wang B, Ma M, Wang B. Review of Recent Development on Preparation, Properties, and Applications of Cellulose-Based Functional Materials. *International Journal of Polymer Science* 2018; 2018:1-18.
- [5] Isobe N, Kimura S, Wada M, Kuga S. Mechanism of cellulose gelation from aqueous alkali-urea solution. *Carbohydrate Polymers* 2012; 89:1298-1300.
- [6] Klemm D, Cranston E, Fischer D, Gama M, Kedzior S, Kralisch D, *et al.* Nanocellulose as a Natural Source for Groundbreaking Applications in Materials Science: Today's State. *Materials Today* 2018; 21:720-748.
- [7] Trache D, Tarchoun A, Derradji M, Hamidon T, *et al.* Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications. *Frontiers in Chemistry* 2020; 8: 392.
- [8] Siró I, Plackett D. Microfibrillated Cellulose and New Nanocomposite Materials: A Review. *Cellulose* 2010; 17:459-494.
- [9] Zhong C. Industrial-Scale Production and Applications of Bacterial Cellulose. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* 2020; 8: 605374.
- [10] Alves L, Ferraz E, Gamelas JAF. Composites of Nanofibrillated Cellulose with Clay Minerals: A Review. *Advances in Colloid and Interface Science* 2019; 272:101994
- [11] Dufresne A. Nanocellulose Processing Properties and Potential Applications. *Current Forestry Reports* 2019; 5:76-89.
- [12] Khalil H, Davoudpour Y, Islam M, Mustapha A, Sudesh K, Dungani R, Jawaid M. Production and Modification of Nanofibrillated Cellulose Using Various Mechanical Processes: A Review. *Carbohydrate Polymers* 2014; 99:649-665.
- [13] Shakeri A, Radmanesh S. Preparation of Cellulose Nanofibrils by High-Pressure Homogenizer and Cellulose-Based Composite Films. *Advanced Materials Research* 2013; 829: 534-538.

- [14] Xie H, Du H, Yang X, Si C. Recent Strategies in Preparation of Cellulose Nanocrystals and Cellulose Nanofibrils Derived from Raw Cellulose Materials. *International Journal of Polymer Science* 2018; 2018:1-25.
- [15] Nair S, Zhu J.Y, Deng Y, Ragauskas A.J. Characterization of cellulose nanofibrillation by micro grinding. *Journal of Nanoparticle Research* 2014; 16: 2349.
- [16] Alves L, Ramos A, Rasteiro MG, Vitorino C, Ferraz E, Ferreira PJT, Puertas M, Gamelas JAF. Composite Films of Nanofibrillated Cellulose with Sepiolite: Effect of Preparation Strategy. *Coatings* 2022; 12:303.
- [17] Pedrosa J.F.S, Rasteiro M.G, Neto C.P, Ferreira PJF. Effect of cationization pretreatment on the properties of cationic Eucalyptus micro/nanofibrillated cellulose. *International of Biological Micromolecules* 2022; 201: 468-479.
- [18] Tibolla H, Pelissari F, Menegalli F. Cellulose Nanofibers Produced from Banana Peel by Chemical and Enzymatic Treatment. *LWT- Food Science and Technology* 2014; 59:1311-1318.
- [19] Levanic J, Senk V, Nadrah P, Poljansek, Oven P, Haapala A. Analyzing TEMPO-Oxidized Cellulose Fiber Morphology: New Insights into Optimization of the Oxidation Process and Nanocellulose Dispersion Quality. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2020; 8:17752-17762.
- [20] Yi T, Zhao H, Mo Q, Pan D, Liu Y, Huang L, Xu H, Hu B, Song H. From Cellulose to Cellulose Nanofibrils—a Comprehensive Review of the Preparation and Modification of Cellulose Nanofibrils. *Materials* 2020; 13:5062.
- [18] Nair S, Zhu J.Y, Deng Y, Ragauskas A. Hydrogels Prepared from Cross-Linked Nanofibrillated Cellulose. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2014; 2:772-780.
- [19] Hoeger I, Nair S, Ragauskas A, Deng Y, Rojas O, Zhu J. Mechanical Deconstruction of Lignocellulose Cell Walls and Their Enzymatic Saccharification. *Cellulose* 2013; 20:807-18.
- [20] Syverud K, Stenius P. Strength and Barrier Properties of MFC Films. *Cellulose* 2008; 16:75-85.
- [21] Markets. Nanocellulose Market by Type (MFC & NFC, CNC/NCC), Raw Material (Wood, Non-Wood), Application (Pulp & Paper, Composites, Biomedical & Pharmaceuticals, Electronics & Sensors), and region (North America, APAC, Europe, Row) - Global Forecast to 2026. 2022. Acessado em 20 março, 2022. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/nano-cellulose-market>

- [22] Nippon. The Promise of Cellulose Nanofibers. 2016. Acessado em 18 março, 2022. <http://www.nippon.com/en/genre/economy/%0A100151/%0A>.
- [23] Nippon. Launch of World's First Commercial Products Made of Functional Cellulose Nanofibers. 2016. Acessado em 18 março, 2022. <http://www.nipponpapergroup.com/english/news/%0Ayear/2015/news150916003182.htm1%0A>.
- [24] Osong S, Norgren S, Engstrand P. Processing of Wood-Based Microfibrillated Cellulose and Nanofibrillated Cellulose, and Applications Relating to Papermaking: A Review. *Cellulose* 2015; 23:93-123.
- [25] Klemm D, Kramer F, Moritz S, Lindstroem T, Ankerfors M, Gray D, Dorris A. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *ChemInform* 2011; 42:5438-5466.
- [26] Clauser N, Felissia F, Area M, Vallejos M. Design of Nano and Micro Fibrillated Cellulose Production Processes from Forest Industrial Wastes in a Multiproduct Biorefinery. *Chemical Engineering Research and Design* 2021; 167:1-14.
- [27] Assis C, Iglesias M, Bilodeau M, Johnson D, Phillips R, Peresin M, Bilek E.M, *et al.* Cellulose micro-and nanofibrils (CMNF) manufacturing- financial and risk assessment. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2017; 12:251-264.
- [28] Jonoobi M, Mathew A, Oksman K. Producing Low-Cost Cellulose Nanofiber from Sludge as New Source of Raw Materials. *Industrial Crops and Products* 2012; 40:232-238.
- [29] Wang W, Kang L, Lee Y. Production of Cellulase from Kraft Paper Mill Sludge by *Trichoderma Reesei* Rut C-30. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 2009; 161:1-8.
- [30] Mohammed B, Fang O. Mechanical and Durability Properties of Concretes Containing Paper-Mill Residuals and Fly Ash. *Construction and Building Materials* 2011; 25:717-725.
- [31] Delgado- Aguilar M, Tovar I.G, Tarrés Q, Alcalá M, Pèlach M.A, Mutjé P. Approaching a Low-Cost Production of Cellulose Nanofibers for Papermaking Applications. *BioResources* 2015; 10: 5345-5355.
- [32] Nair S, Zhu J.Y, Deng Y, Ragauskas A. Hydrogels Prepared from Cross-Linked Nanofibrillated Cellulose. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2014; 2:772-780.
- [33] Hoeger I, Nair S, Ragauskas A, Deng Y, Rojas O, Zhu J.Y. Mechanical Deconstruction of Lignocellulose Cell Walls and Their Enzymatic Saccharification. *Cellulose* 2013; 20:807-818.
- [34] Lagaron JM, Catala R, Gavara R. Structural characteristics defining high barrier

properties in polymeric materials. *Mater Sci Technology* 2004; 20:1-7

[35] Wang L, Chen C, Wang J, Gardner D, Tajvidi M. Cellulose Nanofibrils versus Cellulose Nanocrystals: Comparison of Performance in Flexible Multilayer Films for Packaging Applications. *Food Packaging and Shelf Life* 2020; 23:100464.

[36] Nair S, Zhu J.Y, Deng Y, Ragauskas A. High Performance Green Barriers Based on Nanocellulose. *Sustainable Chemical Processes* 2014; 2:23

[37] Saito T, Isogai A. TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions. *Biomacromolecules* 2004; 5:1983-1989.

[38] Aulin C, Gallstedt M, Lindstrom T. Oxygen and Oil Barrier Properties of Microfibrillated Cellulose Films and Coatings. *Cellulose* 2010; 17: 559-574.

[39] Wu J, Yuan Q. Gas Permeability of a Novel Cellulose Membrane. *Journal of Membrane Science* 2002; 204:185-194.

[40] Lange J, Wyser Y. Recent Innovations in Barrier Technologies for Plastic Packaging - A Review. *Packaging Technology and Science* 2003; 16:149-158.

[41] Sharma S, Zhang X, Nair S, Ragauskas A, Zhu J, Deng Y. Thermally Enhanced High Performance Cellulose Nano Fibril Barrier Membranes. *RSC Adv*; 4:45136-45142.

[42] Fukuzumi H, Saito T, Iwata T, Kumamoto Y, Isogai A. Transparent and High Gas Barrier Films of Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation. *Biomacromolecules* 2009; 10: 162-165.

[43] Yang Z, Peng H, Wang W, Liu T. Crystallization Behavior of Poly(ϵ -Caprolactone)/Layered Double Hydroxide Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* 2010;45: 2658–67.

[44] Rodionova G, Lenes M, Eriksen O, Gregersen O. Surface Chemical Modification of Microfibrillated Cellulose: Improvement of Barrier Properties for Packaging Applications. *Cellulose* 2010; 18:127-134.

[45] Steven M, Hotchkiss J.H. Comparison of Flat Film to Total Package Water Vapour Transmission Rates for Several Commercial Food Wraps. *Packaging Technology and Science* 2002; 15:17-27.

[46] Minelli M, Baschetti M, Doghieri F, Ankerfors M, *et al.* Investigation of Mass Transport Properties of Microfibrillated Cellulose (MFC) Films. *Journal of Membrane Science* 2010; 358: 67-75.

[47] Hoeng F, Denneulin A, Bras J. Use of nanocellulose in printed electronics A review.

Nanoscale 2016; 8: 13131-13154.

[48] Chinga-Carrasco G, Tobjork D, Osteracka R. inkjet-printed silver-nanoparticles on nano-engineered cellulose films for electrically conducting structures and organic transistors—Concept and challenges. *Journal of Nanoparticle Research* 2012; 14:11.

[49] Nogi M, Kim C, Sugahara T, Inui T, Takashi T, Sukanuma K. High thermal stability of optical transparency in cellulose nanofiber paper. *Applied Physics Letters* 2013; 102: 181911.

[50] Hu L, Zheng G, Yao J, Liu N, Weil B, *et al.* Transparent and conductive paper from nanocellulose fiber. *Energy Environmental Sciences* 2013; 281: 125707.

[51] Hitzky-Ruiz E, Darder M, Alcántara A.C.S, Wicklein B, Aranda P. Functional Nanocomposites Based on Fibrous Clays. *Functional Polymer Composites with Nanoclays* 2016; 1:1-53.

[52] Porta R, Sabbah M, Di Pierro P. Bio-Based Materials for Packaging. *International Journal of Molecular Sciences* 2022; 23: 3611.

[53] Chivrac F, Pollet E, Schmutz M, Avérous L. Starch Nano-Biocomposites Based on Needle-like Sepiolite Clays. *Carbohydrate Polymers* 2010; 80: 145-153.

[54] Galan E. Properties and Applications of Palygorskite-Sepiolite Clays. *Clay Minerals* 1996; 4:443-453.

[55] Aznar A.J, Casal E, Ruiz-Hitzky I, Lopez-Arbeloa F, *et al.* Adsorption of Methylene Blue on Sepiolite Gels: Spectroscopic and Rheological Studies. *Clay Minerals* 1992; 1:101–108.

[56] Gamelas J.A.F, Ferraz E. Composite Films Based on Nanocellulose and Nanoclay Minerals as High Strength Materials with Gas Barrier Capabilities: Key Points and Challenges. *BioResources* 2015; 10: 6310-6313.

[57] Singer A. In: Dixon J.B, Weed S.B, editors. *Palygorskite and Sepiolite group minerals*. SSSA Book Series, 1989. p. 829-872.

[58] Wolf C, Coussy A, Gontard N, Doghieri, Guillard V. How the Shape of Fillers Affects the Barrier Properties of Polymer/Non-Porous Particles Nanocomposites: A Review. *Journal of Membrane Science* 2018; 556: 393-418.

[59] Reshmy R, Philip E, Paul S, Madhavan A, Sindhu R, Binod P, *et al.* Nanocellulose-Based Products for Sustainable Applications-Recent Trends and Possibilities. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 2020; 19: 779-806.

[60] Kangas H, Lahtinen P, Sneek A, Saariaho A, Laitinen O, Hellén E. Characterization of

fibrillated celluloses. A short review and evaluation of characteristics with a combination of methods. *Nord Pulp Pap Res J* 2014; 29:129–43.

[61] Viseras C, Meeten G.H, Lopez- Galindo A. Pharmaceutical grade phyllosilicate dispersions: the influence of shear history on floc structure. *International Journal of Pharmaceutics* 1999; 182: 7-20.

[62] Zafar R, Zia K, Tabasum S, Jabeen F, Noreen A, Zuber M. Polysaccharide Based Bionanocomposites, Properties and Applications: A Review. *International Journal of Biological Macromolecules* 2016; 92: 1012-1024.

[63] Arora A, Padua G.W. Review: Nanocomposites in Food Packaging. *Journal of food Science* 2010; 75: 43-39.

[64] Honorato C, Kumar V, Liu J, Koivula H, Xu C, Toivakka M. Transparent Nanocellulose-Pigment Composite Films. *Journal of Materials Science* 2015; 50: 7343-52.

[65] Spence K, Venditti R, Rojas O, Habibi Y, Pawlak J. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications. *Cellulose* 2010; 17:835–848

[66] Lisuzzo L, Wickklein B, Dico G, Lazzara G, Del Real G, Aranda P, Ruiz- Hitzky E. Functional Biohybrid Materials Based on Halloysite, Sepiolite and Cellulose Nanofibers for Health Applications. *Dalton Transactions* 2020; 49: 3830-3840.

[67] Cavallaro G, Lazzara G, Miloto S. Dispersions of Nanoclays of Different Shapes into Aqueous and Solid Biopolymeric Matrices. Extended Physicochemical Study. *Langmuir* 2010; 27:1158-1167.

[68] Medina L, Nishiyama Y, Daicho K, Saito T, Yan M, Berglund L.A. Nanostructure and Properties of Nacre-Inspired Clay/Cellulose Nanocomposites - Synchrotron X-Ray Scattering Analysis. *Macromolecules* 2019; 52:3131-3140.

[69] Shanmugam K. Preparation of Cellulose Nanofiber (CNF) – Montmorillonite (MMT) Nanocomposite via Spray Coating Process. *Journal of Materials Science and Surface Engineering. Journal of Materials and Surface Engineering*; 8: 978-986.

[70] Tayeb A.H, Tajvidi M. Sustainable Barrier System via Self-Assembly of Colloidal Montmorillonite and Cross-Linking Resins on Nanocellulose Interfaces. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11:1604-1615.

[71] Del Campo M.M.G, Caja-Munoz B, Darder M, Aranda, P, Vázquez L, Ruiz- Hitzkz E. Ultrasound-Assisted Preparation of Nanocomposites Based on Fibrous Clay Minerals and Nanocellulose from Microcrystalline Cellulose. *Applied Clay Science* 2020;

189:105538.

[72] Sanguanwong A, Flood A.E, Ogawa M, Martín-Sampedro, Darder M, Wicklein B, *et al.* Hydrophobic Composite Foams Based on Nanocellulose-Sepiolite for Oil Sorption Applications. *Journal of Hazardous Materials* 2021; 417: 126068.

[73] Ghanadpour M, Wicklein B, Carosio F, Wagberg L. All-Natural and Highly Flame-Resistant Freeze-Cast Foams Based on Phosphorylated Cellulose Nanofibrils. *Nanoscale* 2018; 10: 4085-4095.

[74] Wang M, Anoshkin I, Nasibulin A, Korhonen J, Seitsonen J, Pere J, *et al.* Modifying Native Nanocellulose Aerogels with Carbon Nanotubes for Mechanoresponsive Conductivity and Pressure Sensing. *Advanced Materials*; 25: 2428-2432.

[75] Wicklein B, Kocjan, Carosio F, Camino G, Bergstrom L. Tuning the Nanocellulose-Borate Interaction to Achieve Highly Flame-Retardant Hybrid Materials. *Chemistry of Materials*; 28: 1985-1989.

[76] Benítez A.J, Walther A. Cellulose Nanofibril Nanopapers and Bioinspired Nanocomposites: A Review to Understand the Mechanical Property Space. *Journal of Materials Chemistry A*; 5:16003-16024.

[77] Garusinghe U, Varanasi S, Raghuwanshi V, Garnier G, Batchelor W. Nanocellulose-Montmorillonite Composites of Low Water Vapour Permeability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Batchelor*; 540: 233-241.

[78] Ho T.T.T, Zimmermann T, Ohr S, Caseri W. Composites of Cationic Nanofibrillated Cellulose and Layered Silicates: Water Vapor Barrier and Mechanical Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*; 4:4832-4840.

[79] Saito T, Kimura S, Nishiyama Y, Isogai A. Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules* 2007; 8: 2485- 2491.

[80] Aguado R, Lourenço A. F, Ferreira P.J, Moral A, Tijeiro A. Cationic cellulosic derivatives as flocculants in papermaking. *Cellulose* 2017; 7: 3015 – 3027.

[81] Aguado R, Lourenço A. F, Ferreira P.J, Moral A, Tijeiro A. The relevance of the pretreatment on the chemical modification of cellulosic fibers. *Cellulose* 2019; 26: 5925-5936.

[82] SCAN – CM 65:02. Total acidic group content. 2002.

[83] ISO 5352:2010. Pulps – Determination of limiting viscosity number in cupri-ethylenediamine (CED) solution. 2010.

[84] Henriksson M, Berglund L.A, Isaksson P, Lindstrom T, Nishino T. Nanocellulose

- nanopaper structures of high toughness. *Biomacromolecules* 2008; 9: 1579- 1585.
- [85] ASTM E96-00. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. 2017.
- [86] Almeida R.O, Ramos A, Alves L, Pótsi E, *et al.* Production of nanocellulose gels and films from invasive tree species. *International journal of Biological Macromolecules* 2021; 188: 1003-1011.
- [87] ISO 1924/1. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. 1992.
- [88] ISO 22891:2013. Standard for determination of transmittance by diffuse reflectance measurement. 2013.
- [89] Carosio F, Colonna S, Fina A, *et al.* Efficient gas and water vapor barrier properties of thin poly (lactic acid) packaging films: functionalization with moisture resistant nafion and clay multilayers. *Chemistry of materials* 2014; 26: 5459-5466.
- [90] Ghanadpour M, Wicklein B, Carosio F, Wågberg L. All-natural and highly flame-resistant freeze-cast foams based on phosphorylated cellulose nanofibrils. *Nanoscale* 2018; 10: 4085-4095.
- [91] Martín-Sampedro R, Eugenio M. E., Ibarra D., Ruiz-Hitzky E, *et al.* P. Tailoring the properties of nanocellulose-sepiolite hybrid nanopapers by varying the nanocellulose type and clay content. *Cellulose* 2022; 29: 5265-5287.
- [92] Sigma - Aldrich. Chemistry Products 2022. Acessado em 25 agosto, 2022. <https://www.sigmaaldrich.com/PT/en/products/analytical-chemistry/analytical-reagents>.
- [93] Alibaba. Non-Metallic mineral deposits 2022. Acessado em 25 agosto, 2022. https://www.alibaba.com/catalog/non-metallic-mineral-deposits_cid908?spm=a2700.772.

Tabela I. 1. Operações e condições de operação em cada passo do processo (adaptado de [38]).

Passo	Condições de operação
Extração e valorização da hemicelulose	
HP	180°C por 20 minutos, e razão sólido-líquido (RSL) de 6
E1	Para alcançar 200 g/l de açúcares
PH	120°C por 60 min e 3% de H ₂ SO ₄
Dx	120°C por 60 min e 30 g/l de carvão ativado
E2	Para alcançar 600 g/L de açúcar
Extração Lignina	
AD	170°C por 30 min; 20% de NaOH e 0,1% de AQ; LSR de 5,7
OX	100°C por 60 min; 3% NaOH e 0,1% MgSO ₄ ; pressão de O ₂ de 6 kg/cm ² ; LSR de 10
Recuperação Lignina	
E3	Para alcançar concentração de sólidos de 30%
LP	Licor é acidificado com o auxílio de CO ₂ ~ pH 9
Recuperação NaOH	
E4	Para alcançar concentração de sólidos em 80%
RR	Caldeira de recuperação, usando Ca (OH) ₂
Produção NFC	

EH	50°C por 2 horas; Endoglucanase 1,5%; consistência de 10%
Hg	Homogeneizador de alta pressão até 1600 bar
	Produção MFC
Rf	Até 1500 rpm; consistência de 10%
Hg	Homogeneizador de alta pressão até 1600 bar

Anexo II – Determinação do custo de produção das CNF

preparadas

Para estimar o custo das CNF, inicialmente foi considerado que a pasta de celulose utilizada tem um custo de 0,55€/kg (base seca). Além disso, o custo de eletricidade considerado para Portugal, local onde foi produzido as CNF, foi de 0,16€/kWh.

Tendo em conta que todas as CNF foram submetidas a duas passagens no homogeneizador, sendo cada passagem com uma duração de 15 minutos (para 30 g em base seca de pasta de celulose) e que este equipamento possui uma potência de 1,85 kW, o custo da etapa de homogeneização para a produção de 1kg de CNF em base seca é de 4,44€.

Como a CNF Mec só é submetida ao tratamento mecânico, o seu custo é apenas a soma entre o custo da pasta de celulose e o custo de homogeneização. Para a CNF Cat, foi considerado para efeitos de estimativa do custo dos químicos utilizados apenas o custo do reagente CHPTAC e de NaOH. Para a CNF T55 e T165 foi contabilizado os reagentes TEMPO, NaBr e NaClO. A quantidade de cada reagente necessário e o seu custo para a produção de 1kg de CNF em base seca está apresentada na tabela II. 1.

Tabela II. 1. Reagentes utilizados, a sua quantidade necessária e o seu custo para cada CNF.

CNF	Reagentes utilizados	Quantidade de		Referência
		reagente necessária (kg)	Custo reagente (€/kg)	
Cat	CHPTAC	0,58	131	[92]
	NaOH	0,49	12	
T55	TEMPO	0,016	4720	
	NaBr	0,1	54	
	NaClO	2,23	0,38	
T55	TEMPO	0,016	4720	
	NaBr	0,1	54	
	NaClO	6,71	0,38	

Anexo III

Tabela III 1. Massa das suspensões e minerais pesados, assim como a massa de filme seco e sua respetiva gramagem.

Filme	Réplica	Massa suspensão CNF (g)				Massa suspensão mineral (g)			Massa filme seco (g)	Gramagem (g m ⁻²)
		Mec	Cat	T55	T165	Sep	Pal	Cau		
Mec + 20% Sep	#1	14,80				3,52			0,16	37,62
	#2	14,73				3,59			0,16	38,14
Cat + 20% Sep	#1		19,29			3,49			0,17	38,86
	#2		19,33			3,46			0,16	38,14
T55+ 20% Sep	#1			16,52		3,58			0,18	42,55
	#2			16,27		3,48			0,18	42,40
T165+20% Sep	#1				14,13	3,54			0,17	38,23
	#2				14,25	3,53			0,17	37,98
Mec+ 20% Pal	#1	14,88					3,62		0,17	37,28
	#2	14,36					3,51		0,17	40,45
Cat + 20% Pal	#1		19,75				3,48		0,17	39,86
	#2		19,86				3,51		0,17	39,26
T55 +20% Pal	#1			16,25			3,63		0,17	42,51
	#2			16,54			3,62		0,18	43,57
T165+20% Pal	#1				14,83		3,57		0,18	41,11
	#2				14,45		3,63		0,17	39,95
Mec +60% T55 + 20% Sep	#1	3,66		12,07		3,56			0,18	41,47
	#2	3,64		12,04		3,55			0,17	39,27
Mec +50% T55 + 20% Sep	#1	5,43		10,20		3,52			0,17	40,00
	#2	5,46		10,00		3,66			0,17	40,00
Mec +40% T55 + 20% Sep	#1	7,51		8,15		3,51			0,17	40,49
	#2	7,32		8,19		3,57			0,17	40,43
Mec +30% T55 + 20% Sep	#1	9,20		6,00		3,72			0,17	40,04
	#2	9,13		6,03		3,60			0,17	40,00
Mec +20% T55 + 20% Sep	#1	10,99		4,23		3,62			0,19	43,44
	#2	10,91		4,11		3,57			0,18	41,08
Mec +60% T55 + 20% Pal	#1	3,65		12,03			3,67		0,18	41,85
	#2	3,67		12,17			3,60		0,18	41,88
Mec +50% T55 + 20% Pal	#1	5,44		10,02			3,53		0,17	41,11
	#2	5,49		10,01			3,56		0,17	41,51

Mec+ 40% T55 + 20% Pal	#1	7,31		8,12			3,67		0,17	43,96
	#2	7,50		8,17			3,60		0,17	39,86
Mec+30% T55 + 20% Pal	#1	9,08		6,17			3,54		0,17	39,79
	#2	9,03		6,04			3,49		0,17	38,57
Mec +20% T55 + 20% Pal	#1	10,92		4,02			3,63		0,17	40,49
	#2	11,04		4,02			3,53		0,17	43,48
Mec +60% T165+20% Sep	#1	3,71			10,44	3,61			0,17	38,37
	#2	3,68			10,53	3,51			0,17	36,90
Mec +50% T165+20% Sep	#1	5,51			8,94	3,59			0,17	34,34
	#2	5,64			9,06	3,52			0,17	36,06
Mec +40% T165+20% Sep	#1	7,40			7,26	3,58			0,16	36,81
	#2	7,39			7,17	3,60			0,17	39,86
Mec +30% T165+20% Sep	#1	9,10			5,36	3,57			0,15	34,97
	#2	9,20			5,30	3,55			0,15	35,40
Mec +20% T165+20% Sep	#1	11,06			3,59	3,58			0,18	41,31
	#2	11,18			3,53	3,57			0,18	42,53
Mec +60% T165+20% Pal	#1	3,68			10,68		3,52		0,15	35,58
	#2	3,67			10,68		3,53		0,16	36,75
Mec +50% T165+20% Pal	#1	5,55			8,91		3,57		0,15	34,27
	#2	5,64			8,96		3,52		0,17	38,57
Mec +40% T165+20% Pal	#1	7,36			7,03		3,55		0,15	35,85
	#2	7,35			7,04		3,56		0,16	37,30
Mec +30% T165+20% Pal	#1	9,29			5,34		3,57		0,15	35,24
	#2	9,29			5,39		3,53		0,16	36,83
Mec +20% T165+20% Pal	#1	11,06			3,57		3,55		0,16	36,24
	#2	11,03			3,57		3,53		0,16	36,96
Mec +60% Cat + 20% Sep	#1	3,67	14,90		3,54				0,17	38,59
	#2	3,68	14,96		3,53				0,17	38,53
Mec +50% Cat + 20% Sep	#1	5,53	12,42		3,53				0,16	38,19
	#2	5,59	12,47		3,54				0,17	38,83
Mec +40% Cat + 20% Sep	#1	7,35	9,98		3,53				0,17	39,32
	#2	7,36	9,98		3,52				0,16	37,24

Mec+ 30% Cat + 20% Sep	#1	9,18	7,45		3,53			0,15	36,13
	#2	9,19	7,70		3,55			0,15	36,15
Mec +20% Cat + 20% Sep	#1	11,09	4,97		3,54			0,15	32,33
	#2	11,06	5,00		3,53			0,14	32,26
Mec +60% Cat + 20% Pal	#1	3,67	14,92			3,53		0,17	38,13
	#2	3,67	14,97			3,53		0,17	38,76
Mec +40% Cat + 20% Pal	#1	7,37	9,96			3,55		0,15	33,85
	#2	7,39	9,94			3,54		0,16	34,32
Mec +20% Cat + 20% Pal	#1	11,02	4,97			3,55		0,15	33,25
	#2	11,00	4,98			3,53		0,17	38,47
Mec +10% Sep + 10% Cau	#1	14,83			1,73		1,75	0,15	35,92
	#2	14,74			1,76		1,76	0,15	35,04
Cat + 10% Sep + 10% Cau	#1		20,02		1,76		1,76	0,17	39,69
	#2		20,00		1,76		1,76	0,17	39,35
T55 + 10% Sep + 10% Cau	#1			16,23	1,75		1,76	0,18	42,80
	#2			16,23	1,79		1,78	0,19	43,37
T165+10% Sep + 10% Cau	#1				14,30	1,78	1,76	0,15	35,38
	#2				14,12	1,76	1,75	0,14	36,04
Mec +10% Sep + 10% Cau/CMC	#1	14,78			1,77		1,75	0,16	37,01
	#2	14,68			1,75		1,74	0,14	33,82
Cat + 10% Sep + 10% Cau/CMC	#1		19,96		1,76		1,76	0,17	39,58
	#2		19,97		1,75		1,77	0,17	40,12
T55 + 10% Sep + 10% Cau/CMC	#1			16,26	1,78		1,77	0,18	42,76
	#2			16,26	1,76		1,76	0,19	43,96
T165+10% Sep + 10% Cau/CMC	#1				14,30	1,78	1,78	0,15	30,29
	#2				14,30	1,80	1,76	0,16	35,15

Anexo IV – Determinação do custo de produção dos filmes

preparados

O custo de cada filme preparada foi determinado tendo em conta apenas o custo das CNF, minerais e do agente dispersante CMC necessária para a produção de cada filme. O preço dos minerais utilizados, nomeadamente sepiolite, caulinite e paligorsquite, foi considerado com uma média de valores encontrados em diferentes fornecedores e estão apresentados na tabela abaixo.

Tabela IV. 1. Preço, em base seca, dos minerais utilizados e do CMC.

Material	Preço em base seca (€/kg)	Referência
Sepiolite	0,5	
Paligorsquite	0,5	[92] [94]
Caulinite	0,5	
CMC	70	[92]

O custo dos filmes foi determinado por unidade de área (m^2). Considerando que cada filme foi preparado em uma membrana de 7,5 cm de diâmetro, a área de uma membrana corresponde a $0,0044 m^2$.

Para exemplificar o cálculo que foi realizado para determinar o custo de um filme por unidade de área, tomamos como exemplo o filme 20% Mec + 60% T55 + 20% Sep, em que o seu custo foi determina da seguinte forma:

1. Determinar a quantidade de material, em base seca, utilizada para a preparação do filme
 - Quantidade de CNF Mec utilizada (base seca): 0,035g
 - Quantidade de CNF T55 utilizada (base seca): 0,105g
 - Quantidade de sepiolite utilizada (base seca): 0,035g
2. Multiplicar a quantidade de material utilizada pelo seu custo, em base seca.

$$\text{Custo filme} = 0,035 \times 4,99 + 0,105 \times 86,87 + 0,035 \times 1 = 0,09\text{€}$$

3. Dividir o custo do filme pela área de cada membrana.

$$\text{Custo filme} = 0,09 \div 0,0044 = 2,12 \text{ € m}^{-2}$$