



UNIVERSIDADE D
COIMBRA



Paulo Jorge Tavares Ferreira

**NANOCELULOSES NA INDÚSTRIA PAPELEIRA – PRODUÇÃO,
PROPRIEDADES, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES**

Sumário da Lição apresentada para provas de agregação em Engenharia Química, conforme a alínea c) do arteº 5º e a alínea c) do arteº 8º do DL 239/2007

Janeiro de 2019

SUMÁRIO PORMENORIZADO DA LIÇÃO

**NANOCELULOSES NA INDÚSTRIA PAPELEIRA – PRODUÇÃO,
PROPRIEDADES, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES**

**NANOCELLULOSES IN THE PAPERMAKING INDUSTRY – PRODUCTION,
PROPERTIES, CHARACTERIZATION AND USES**

Paulo Jorge Tavares Ferreira

Coimbra, 2019

SUMÁRIO PORMENORIZADO DA LIÇÃO

**NANOCELULOSES NA INDÚSTRIA PAPELEIRA – PRODUÇÃO,
PROPRIEDADES, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES**

**NANOCELULLOSES IN THE PAPERMAKING INDUSTRY – PRODUCTION,
PROPERTIES, CHARACTERIZATION AND USES**

Paulo Jorge Tavares Ferreira

*Sumário da Lição apresentada para provas de agregação em Engenharia
Química, conforme a alínea c) do artº 5º e a alínea c) do artº 8º do DL 239/2007*

Coimbra, 2019

Nanocellulose: a new family of nature-based materials

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Motivação para a escolha do tema e enquadramento da Lição	1
1.2. Objetivos, Metodologia de Ensino e Avaliação	2
2. A LIÇÃO – SUMÁRIO PORMENORIZADO	4
2.1. Definições	4
2.2. Breve resenha histórica, panorama atual e perspetiva futura	5
2.3. Produção	6
2.4. Propriedades e Caracterização	9
2.4.1. Propriedades	9
2.4.2. Caracterização	11
2.5. Aplicações	13
2.6. Aplicações na indústria papelreira	15
3. COMPLEMENTOS PARA SEMINÁRIO EM PROGRAMA DOUTORAL	19
4. CONCLUSÕES	20
5. BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA	20
6. BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	22
7. NOMENCLATURA	27

1. INTRODUÇÃO

1.1 Motivação para a escolha do tema e enquadramento da Lição

A escolha, para a lição, de um tema “dentro do âmbito do ramo do conhecimento ou especialidade em que são prestadas as provas”, não é naturalmente uma tarefa fácil e exige do candidato uma reflexão profunda de modo a contemplar um conjunto relativamente alargado de fatores. Ao optar por uma lição com o título “Nanoceluloses na indústria papelreira – produção, caracterização e aplicações”, o autor considerou por um lado um tema enquadrável numa das várias unidades curriculares que tem ministrado ao longo do tempo, no caso *Ciência e Tecnologia do Papel*, a qual aliás selecionou para apresentação do programa no contexto destas provas. Por outro lado, teve em conta a abordagem de um assunto atual, de elevada e crescente relevância científica e também tecnológica, e ao qual tem dedicado nos últimos anos grande parte do seu esforço de investigação. Resultando de uma escolha que teve em conta o gosto pessoal do autor, houve ainda a preocupação de poder facultar aos estudantes conhecimentos complementares numa área do saber que é alvo de inovação e estudo intensivo em muitos centros de pesquisa à escala global, e que tem um potencial de aplicação não limitado à indústria papelreira mas é transversal e se alarga a outros domínios, como a indústria automóvel, farmacêutica, alimentar, eletrónica, têxtil, da construção, das tintas ou dos revestimentos, para referir apenas alguns. Um outro fator que motivou a escolha do tema da lição foi o de poder ilustrar os conteúdos com alguns dos resultados que obteve nos trabalhos que tem desenvolvido, em certas situações em parceria com outros centros e universidades. Ao propor esta lição para o final do semestre letivo, o autor procurou apelar ainda à capacidade de integração de conhecimentos dos estudantes, na medida em que tópicos como os da química da madeira, ultra-estrutura da fibra, química e física da produção do papel ou ainda propriedades papelreiras, ou até métodos instrumentais de análise, entre outros abordados em aulas anteriores ou unidades curriculares distintas, são necessários para a compreensão dos conceitos agora transmitidos.

Selecionando para a lição uma temática integradora e atual, com aplicação prática e multidisciplinar numa área do conhecimento em contínua e acelerada evolução, que domina a nível mundial – a da ciência dos materiais, o autor pretende transmitir aos estudantes a necessidade de se mostrarem disponíveis para uma aprendizagem constante, abarcando várias áreas do saber e assente nos conhecimentos de base transmitidos a nível académico.

Como referido, é entendimento do autor que a presente lição, cujo sumário detalhado se apresenta nos capítulos seguintes, se enquadra na unidade curricular de *Ciência e Tecnologia*

do Papel, opcional para os estudantes dos 4º e 5º anos dos dois ramos do Mestrado Integrado em Engenharia Química e que tem sido consistentemente alvo de procura pelos estudantes ao longo dos anos. Neste sentido, a mesma foi já incluída no programa desta unidade curricular nos anos letivos de 2015-2016 a 2018-2019, embora com uma menor extensão de conteúdos. É entendimento do autor que a inclusão desta lição na unidade curricular de *Ciência e Tecnologia do Papel* é plenamente justificada e natural, uma vez que as nanoceluloses são geralmente obtidas a partir de fibras de pasta, com a qual se produz também diferentes tipos de papel, e podem ser usadas como aditivos com diferentes funções no fabrico desse mesmo papel. Em paralelo, a lição pode ser disponibilizada aos estudantes do Mestrado em Engenharia de Materiais que frequentam a unidade curricular opcional de *Ciência e Tecnologia da Pasta e do Papel*.

Adicionalmente, tratando-se de uma lição sobre *Nanoceluloses*, a mesma pode ser incluída no programa da unidade curricular de *Nanotecnologias* do Mestrado Integrado de Engenharia Química, como aliás aconteceu nos anos letivos de 2015-2016 a 2018-2019, neste caso sem tanto enfoque nos tópicos relacionados com o papel, ajustada por forma a não fazer tanto apelo aos conhecimentos prévios requeridos na unidade curricular de *Ciência e Tecnologia do Papel*. Acrescida de complementos adicionais nos tópicos de produção, utilização das nanoceluloses na indústria do papel e funcionalização das nanoceluloses, esta lição pode igualmente tomar a forma de seminário a incluir no Programa Doutoral de Engenharia Química e no Programa Doutoral em Biorefinarias.

O autor concebeu a lição para um total de 2 horas letivas. Todavia, no contexto de apresentação da lição para provas de agregação, a mesma não pode regulamentarmente ultrapassar 1 hora. Está por isso consciente da necessidade de reduzir a extensão da lição, não referindo alguns tópicos do sumário pormenorizado e abordando outros de forma menos profunda.

1.2 Objetivos, Metodologia de Ensino e Avaliação

O objetivo fulcral da lição é o de conduzir os estudantes à compreensão da importância das nanoceluloses enquanto material de origem natural, não fóssil, com propriedades excecionais para uma grande variedade de aplicações em diferentes domínios. Em particular, pretende-se que, à luz dos conhecimentos já transmitidos em sessões anteriores desta unidade curricular, os estudantes sejam capazes de entender o potencial das nanoceluloses para serem usadas na indústria papelreira com fins diversos, seja como material de reforço do papel, agente de retenção no processo ou usado no revestimento do produto final. Pretende-se ainda que entendam a indústria papelreira (aqui não apenas enquanto produtora de papel mas também de

pasta de celulose) como uma das mais importantes fontes de matéria-prima para a produção de nanoceluloses. Outro objetivo é o de que os estudantes consigam aplicar de forma integradora conceitos adquiridos em outras unidades curriculares, como sejam *Nanotecnologias* e *Ciência e Tecnologia da Pasta*.

Para cumprir estes objetivos, o autor segue uma metodologia de exposição gradual dos assuntos, começando desde logo pela definição de material nanocelulósico e diversidade de nomenclatura existente, e apresentando de seguida uma perspetiva histórica, o panorama atual e a projeção de evolução no que diz respeito à produção e utilização deste material. Após esta introdução, a lição centra-se na apresentação dos métodos de produção e de caracterização, detalhando as propriedades relevantes e distintivas do material, para depois abordar a sua utilização em múltiplas áreas. Especial enfoque é dado de seguida à utilização na indústria papelreira, com apresentação e interpretação de resultados vários, nomeadamente obtidos em trabalhos que o autor orientou e estudos em que colaborou.

Ao longo da lição, além da exposição oral, o autor utilizará diapositivos para transmitir a informação e os conceitos fundamentais, recorrerá a esquemas no quadro e apresentará algumas amostras de diferentes tipos de nanoceluloses e de materiais compósitos com nanoceluloses, designadamente filmes e papeis revestidos. Dado a apresentação do tema fazer apelo a conceitos já transmitidos em outras lições, os estudantes são chamados a participar ativamente ao longo da lição.

A avaliação dos estudantes relativamente aos conteúdos abordados nesta lição e aos conhecimentos adquiridos será feita de duas formas: i) através de uma questão colocada na componente de avaliação por exame e ii) através da elaboração de uma pequena monografia, no âmbito da disciplina de *Ciência e Tecnologia do Papel*, em grupos de dois estudantes, sendo que neste caso apenas alguns dos temas de monografia disponibilizados serão diretamente relacionados com nanoceluloses. A realização de trabalho de laboratório não se afigura viável porquanto a lição é dada praticamente no final do semestre letivo, não havendo aulas laboratoriais previstas posteriormente.

2. A LIÇÃO – SUMÁRIO PORMENORIZADO

2.1 Definições

Ao definir o título da lição, o autor confrontou-se com a dificuldade de escolher um termo adequado para descrever o material nanocelulósico, tendo em conta a diversidade de palavras / expressões que são comumente utilizadas, ora diferentes para designar o mesmo material ora iguais mas referindo-se a materiais com biometria distinta. Por esta razão, optou por iniciar a lição com um conjunto de definições que, no final, levam o estudante a compreender a escolha do título e simultaneamente a conhecer os vários tipos de “nanopartículas” de celulose. Antes porém, para entender as definições dadas, é recordada a estrutura e ultra-estrutura da fibra e o conceito de fibrila elementar.

Começando por relembrar o conceito de nanopartícula – entidade com pelo menos uma dimensão inferior a 100 nm – são apresentados os termos mais relevantes (no contexto da aula) incluídos no glossário da norma ISO/TS 20477:2017: i) nanomaterial de celulose; ii) nanocristal de celulose (CNC); iii) nanofibrila de celulose (CNF). Também refere os microcristais de celulose (CMC). São indicadas a estrutura e as dimensões dos nanocristais e das nanofibrilas de celulose, de acordo com esta norma (comprimento, largura e *aspect-ratio* (relação comprimento/diâmetro)). Os estudantes são alertados para o facto de a norma ser omissa quanto ao comprimento das nanofibrilas de celulose e descrever as nanofibrilas de celulose como sendo tanto celulose nanofibrilada ou celulose nanofibrilar (NFC) como microfibrilas de celulose (CMF) e celulose microfibrilada ou celulose microfibrilar (MFC). Já na proposta de norma TAPPI WI 3021, se distinguem as CNF das CMF, as primeiras com menor largura do que as últimas. De seguida, fala-se da celulose bacteriana (BC) ou nanocelulose bacteriana (BNC), um nanomaterial celulósico que a norma ISO/TS 20477:2017 não refere, indicando-se também a sua estrutura e dimensões. Aponta-se ainda a norma ISO/TR 19716:2016 para a caracterização de nanocristais de celulose e a norma ISO/DTS TS 21346 para a caracterização de amostras de fibrilas elementares de celulose.

A diversidade dos termos utilizados na literatura e a disparidade de valores em relação aos indicados nas normas quanto aos diferentes tipos de materiais “nanocelulósicos” são depois ilustradas através de alguns dos muitos exemplos que se podem encontrar.

O termo “nanoceluloses”, tal como proposto por Dufresne (2012) logo no prefácio do seu livro de referência, inclui todas as “nanopartículas” de celulose, i.e., tanto inclui a celulose nanocristalina como a celulose micro- e nanofibrilar e ainda a celulose bacteriana. Nanocelulose é pois um termo abrangente e foi por isso o escolhido para o título da lição, uma vez que nesta o autor pretende abordar os aspetos relacionados com a produção,

propriedades, caracterização e aplicação principalmente das micro e nanofibrilas de celulose (CMF e CNF, com diâmetro inferior a 100 nm), referindo em menor extensão os casos da celulose nanocristalina (CNC) e da celulose bacteriana (CB).

No final deste capítulo da lição, são apresentadas imagens de diferentes tipos de nanomaterias de celulose e espera-se que os estudantes sejam capazes de os identificar, percebendo ainda a variedade / complexidade da nomenclatura associada, e compreendendo, por fim, o título da lição.

2.2 Breve resenha histórica, panorama atual e perspetiva futura

É entendimento do autor que numa lição sobre nanoceluloses faz sentido uma referência, ainda que breve, aos avanços do conhecimento sobre este tipo de material, à situação atual nos domínios da investigação, produção e aplicações, e a uma antevisão do que pode ser a evolução nesta área.

São assim apresentadas algumas datas relevantes, como a da descoberta da celulose em 1838, a da identificação das zonas cristalinas da molécula em 1870, a da produção da primeira suspensão estável de CNC em 1950 e de CMF em 1983. É depois estabelecida a associação deste processo evolutivo com o advento da nanotecnologia (termo surgido apenas em 1974) e os progressos na área, na segunda metade do século XX, os quais foram possíveis graças aos profundos avanços científicos da física, da química, da eletrónica, da computação e da informática, que permitiram ver e manipular pela primeira vez materiais à escala nanométrica.

É referido que nos anos 80, 90 e na primeira década do século XXI se assistiu principalmente a desenvolvimentos relevantes nos processos de produção de nanoceluloses, sucessivamente aperfeiçoados no sentido de se reduzirem custos e de originarem materiais progressivamente de menores dimensões (mais nanofibrilados). As etapas mais significativas destes desenvolvimentos são apresentadas num quadro, desde a nanocelulose da geração 0 (de facto celulose microfibrilar, obtida exclusivamente por tratamento mecânico, com consumos energéticos de produção de cerca de 30000 kWh/ton) à nanocelulose da geração 3 (a celulose nanofibrilar produzida até agora com menor diâmetro, por tratamento químico (oxidação com NaClO mediada com TEMPO - N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) seguido de ligeiro tratamento mecânico, com consumos energéticos de produção entre 100 e 500 kWh/ton). De seguida dá-se conta da evolução ocorrida a partir do final da década passada, versando o *scale-up* dos vários processos de produção, o estudo da reologia das suspensões de CMF/CNF e sobretudo o estudo do potencial destas para produzir filmes, e para funcionar como material de reforço em compósitos (desde logo papel) e ainda como modificador reológico.

A fim de os estudantes se aperceberem da quantidade de trabalhos de investigação relacionados com as nanoceluloses nas mais diversas vertentes (produção, caracterização, aplicações e funcionalização), que aumentou exponencialmente desde os anos 2000, são apresentadas graficamente a evolução do número de artigos publicados, a evolução do número de patentes e ainda a percentagem de patentes por área de aplicação de nanoceluloses.

São depois apontadas algumas razões que justificam a evolução ocorrida: i) um número crescente de aplicações potenciais para as nanoceluloses; ii) a possibilidade de estas poderem ser funcionalizadas (cationizadas, hidrofobizadas por diferentes processos, ...) ou de se ligarem com polímeros e partículas, formando compósitos; iii) e os avanços contínuos em técnicas analíticas cada vez mais sofisticadas.

Para dar conta do panorama atual da investigação relacionada diretamente com nanoceluloses, indicam-se alguns dos mais relevantes grupos de pesquisa. No que diz respeito à disseminação do conhecimento, são dados alguns exemplos de redes de investigação e de seminários / simpósios / conferências. O facto de que a produção de nanoceluloses (e a sua utilização) não está confinada à escala laboratorial mas avançou já para a escala piloto e mesmo para a produção comercial é depois ilustrado com a listagem de um conjunto de instalações existentes na Europa (sobretudo países escandinavos), América do Norte e do Sul e ainda Japão.

Finalmente é facultada informação sobre as perspetivas de evolução da utilização das nanoceluloses, tendo em conta o mercado potencial para este material em alguns tipos de aplicação. Tal evolução, que implicará necessariamente um *scale-up* da tecnologia existente, está todavia condicionada por alguns fatores limitativos, desde logo os custos atuais de produção, que não são competitivos. Para ultrapassar estas condicionantes será essencial desenvolver processos com menor consumo de energia, de químicos e de enzimas, simplificar os processos de separação e purificação do produto, reduzir os problemas relacionados com a manipulação de dispersões / suspensões concentradas e com a sua secagem, entre outros que são expostos aos estudantes ao concluir esta parte da lição.

2.3 Produção

Após uma breve revisão da estrutura química da celulose (homopolissacarídeo linear não ramificado de anéis de β -D-glucopiranosose unidos entre si por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$), são indicadas as fontes deste polímero para a produção de nanoceluloses. Desde logo a biomassa, naturalmente a fonte mais abundante, e que inclui a madeira (a principal fonte de fibras de celulose), as plantas de crescimento anual e resíduos agrícolas (trigo, linho, algodão, entre muitas outras...) e os subprodutos da biorefinaria (casca de madeira,

incozidos,...). É enfatizado o facto de que a indústria papelreira (nas vertentes de produção quer de pasta de celulose quer de papel) é a maior fonte de matéria-prima para a produção de nanoceluloses e é dada a perspetiva de que, enquanto resultantes da transformação da biomassa, as nanoceluloses estão intrinsecamente associadas ao conceito de biorefinaria. É também referido que as espécies não lenhosas são de forma crescente boas alternativas à madeira, dado por um lado esta ser uma matéria-prima cada vez mais cara devido à escassez relativa face às múltiplas utilizações que tem (e.g., indústria da construção e do mobiliário) e, por outro, o ser mais fácil separar as fibrilas das espécies não lenhosas. Além da biomassa, também se pode utilizar a celulose que se encontra no revestimento dos tunicados (animais invertebrados marinhos do filo *Chordata*) ou em algumas algas para produzir nanoceluloses.

Refere-se depois a celulose sintetizada por algumas bactérias – celulose bacteriana – acentuando tratar-se de classe à parte pois apresenta logo à partida uma estrutura reticulada ultrafina de micro- e nanofibrilas. Dão-se ainda exemplos de como a celulose bacteriana bem assim como a celulose microcristalina (CMC) comercial foram também já usadas para a produção de nanocristais e nanofibrilas de celulose.

O autor inicia depois uma apresentação abrangente dos processos de produção de nanoceluloses, detalhando porém apenas os mais usados e referindo que, dependendo da fonte de celulose de partida e do processo utilizado, assim se podem obter nanoceluloses com propriedades muito distintas. O primeiro processo é um processo *bottom-up*, o da electrofiação (*electrospinning*) de soluções contendo celulose, e.g. soluções de acetato de celulose, que após a electrofiação são tratadas em soluções alcalinas de modo a remover os grupos acetilo e obter nanofibrilas de celulose. A grande maioria dos processos é no entanto do tipo *top-down*, partindo de fibras que são progressivamente degradadas até à obtenção de micro- e nanofibrilas: processos mecânicos, químicos ou então uma combinação de processos mecânicos, químicos e/ou enzimáticos. Em qualquer um dos processos *top-down* ou se parte logo de pasta kraft branqueada (ou em menor extensão, pasta ao sulfito branqueada), que é a situação mais frequente, ou é necessário primeiro remover os constituintes da biomassa que não a celulose (hemiceluloses, lenhina, pectina, minerais,..), por tratamento químico como cozimento ou, e.g., lavagem com etanol/tolueno seguida de extração alcalina.

São elencados depois os processos de desintegração mecânica mais comuns, com indicação dos respetivos princípios de operação e exemplos de condições de operação (ilustrados em alguns casos com imagens dos equipamentos): ultrasons de elevada intensidade, refinação intensiva, moagem, homogeneização, microfluidização, moagem criogénica (*cryocrushing*) e explosão de vapor (*steam-explosion*). O produto destes processos são microfibrilas de celulose (CMF), com um comprimento superior a 1 mm e largura entre 20 e 100 nm, havendo ainda fragmentos de fibras (distribuições de tamanho alargadas), e o consumo energético associado

é elevado. Por isso, é referido que com o objetivo de diminuir o consumo de energia e/ou de obter fibrilas de menor tamanho (nanofibrilas), os tratamentos mecânicos são normalmente antecedidos de pré-tratamentos químicos ou enzimáticos.

Quanto aos tratamentos químicos, é dada alguma ênfase à hidrólise com ácidos fortes (normalmente H_2SO_4 mas também HCl e outros), por ser o mais usado para a formação dos nanocristais. O processo é descrito de forma muito sumária e são explicitadas as condições mais comuns da reação, dando-se exemplos de produtos obtidos em função das diferentes fontes de celulose utilizadas. É ainda esclarecido que o tratamento ácido tanto pode ser usado isoladamente para obter nanocristais, não necessitando depois senão de operações de purificação e separação (ultrassons), como em determinadas circunstâncias pode ser um pré-tratamento que facilita depois a ação mecânica no homogeneizador, permitindo então obter nanoceluloses. Nesta altura são indicados também métodos alternativos de produção de CNC. Segue-se depois a apresentação da oxidação com NaClO (ou $NaClO_2$) mediada com TEMPO, através da qual são adicionados grupos negativos (carboxilo e aldeído) que vão criar repulsões eletrostáticas entre as fibrilas, repulsões essas cujo efeito supera o das ligações por pontes de hidrogénio, facilitando-se desta forma o afastamento dessas fibrilas. Este processo é explicado aos estudantes com mais detalhe visto ser ainda atualmente o pré-tratamento químico mais usado para produzir nanofibrilas de celulose de muito pequeno diâmetro, reduzindo significativamente a intensidade do subsequente tratamento mecânico, e ser também aquele com o qual se obtiveram a maioria das CNF utilizadas nos estudos do autor e seus colaboradores, apresentados posteriormente. Em sequência, são depois indicados de forma mais resumida outros pré-tratamentos químicos: a carboximetilação, a acetilação, a oxidação com o sistema periodato/clorito (que em relação à oxidação mediada com TEMPO aumenta a quantidade de grupos carboxílicos à superfície das nanofibrilas, eliminando praticamente a necessidade de posterior tratamento mecânico), o tratamento com H_2SO_4 , a cationização com compostos contendo amónio, ou ainda o simples tratamento alcalino a elevada temperatura.

No que concerne os pré-tratamentos enzimáticos, os estudantes ficam a saber: i) quais as enzimas mais frequentemente usadas, as endoglucanases, que atacam as zonas amorfas da celulose; ii) que a hidrólise enzimática das zonas cristalinas e pontes de hidrogénio é um processo mais complexo que exige outro tipo de celulasas (celobiohidrolases); iii) que se pode recorrer a outras enzimas caso ainda existam outros compostos na fibra que não apenas celulose (xilanases, lenhinasas ou pectinasas); iv) que a hidrólise enzimática é um processo mais suave do que a hidrólise ácida, originando nanofibrilas e não nanocristais, com maior grau de pureza do que as obtidas com tratamentos químicos; v) que as enzimas são já muito usadas nos processos convencionais de refinação para aumentar a fibrilação e diminuir os consumos energéticos (biorefinação); vi) que com o objetivo de reduzir ainda mais estes consumos estão

a ser testados métodos baseados na fibrilação de suspensões de fibras altamente concentradas (20-40 %, w/w) na presença de enzimas.

De forma breve, é referida a produção da nanocelulose bacteriana, como polímero extracelular insolúvel resultante da atividade metabólica de bactérias de vários gêneros (gluconoacetobacter, rhizobium, agrobacterium, entre outros), sendo a mais comumente usada a acetobacter xylinum.

2.4 Propriedades e Caracterização

2.4.1 – Propriedades

A aptidão das nanoceluloses para serem usadas em inúmeras aplicações resulta das suas excepcionais propriedades intrínsecas, desde logo por ser um nanomaterial e também por serem constituídas por fibrilas de celulose (na maioria dos casos) com elevado *aspect-ratio*.

Por isso, serão agora recordadas/enumeradas aos estudantes as principais características da celulose mas também referido que as propriedades das nanoceluloses variam em função do material de partida (fonte de celulose), dos processos de produção e de eventuais pós-tratamentos de funcionalização. Além disso, consoante se apresentem como gel, em dispersão/suspensão (quando o grau de diluição é muito elevado e a concentração é inferior a 0,1-0,2% (w/w)), no estado sólido (secas), em filme, em aerogel ou até em espuma, assim também as suas propriedades podem ser diferentes. É enfatizado que há no entanto características fundamentais do material que determinam o seu comportamento, conferindo-lhe propriedades únicas de resistência mecânica, óticas e químicas: muito reduzido tamanho, e consequentemente elevada superfície específica (50 a 200 m²/g, 10 a 40 vezes superior à das fibras), elevado *aspect-ratio* (> 20), cristalinidade considerável (acima de 70%), transparência e superfície muito reativa devido à quantidade de grupos hidroxilo (e outros resultantes do processo de produção).

Como consequência, as nanoceluloses têm um baixo grau de polimerização, baixa densidade, elevada rigidez e elevada resistência à tração. São indicados valores para estas propriedades e comparados com os das fibras da madeira e de pasta. Quanto à reologia, é referido que para concentrações muito baixas se apresentam como dispersões aquosas com comportamento de fluido newtoniano, mas que normalmente são um gel, devido às fortes ligações entre fibrilas e capacidade de retenção de água da estrutura, com comportamento pseudoplástico adelgaçante e tixotrópico (o que lhes confere elevado potencial para serem usadas como modificadores reológicos e estabilizantes). É dito que a viscosidade das nanofibrilas obtidas por

oxidação mediada com TEMPO (TOCN) é maior do que a da nanocelulose enzimática, por sua vez maior do que a das microfibrilas de celulose e dos nanocristais de celulose. Aborda-se também a boa resistência à abrasão, estabilidade dimensional e térmica das nanoceluloses, com ponto de fusão variável mas superior a 200°C e um coeficiente de expansão térmica semelhante ao do quartzo.

Como muitas das aplicações das CMF/CNF são na forma de filme (também chamado de nanopapel, para ser usado como substrato em diversas aplicações), indicam-se os processos de preparação dos filmes (*solvent casting* ou formador plano com vácuo) e enumeram-se algumas propriedades destes, de entre as quais as mais relevantes, dando alguns valores de referência: i) resistência à tração, rigidez; ii) propriedades de barreira, ao ar, ao O₂ e ao vapor de água; iii) propriedades óticas (filmes transparentes com baixa dispersão de luz).

De seguida comparam-se alguns processos de secagem, necessários para certas aplicações, referindo-se o efeito desta operação em determinadas propriedades, como a estabilidade térmica ou a densidade, e a dificuldade em redispersar o material (apesar de absorver alguma humidade).

Por último é feita menção à (baixa) toxicidade das nanoceluloses (à luz do conhecimento atual), naturalmente dependente do processo de produção e das operações de lavagem/purificação subsequentes.

O caso particular da celulose bacteriana é abordado de seguida, dando-se conta de algumas especificidades deste material (e.g., maior grau de pureza que as nanoceluloses CNC, CMF e CNF).

Quer a partir de gel, quer como filme ou mesmo após secagem, o interesse pelas nanoceluloses reside também na sua aptidão para aplicações em materiais compósitos (de facto nanocompósitos porque pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas), pelo que importa concluir esta secção relacionada com as propriedades deste material resumindo as que são mais relevantes para o efeito, desde a sua biodegradabilidade às excepcionais propriedades de resistência mecânica ou, no caso dos filmes, também de transparência e de barreira, entre outras que são enunciadas. São ainda indicadas algumas características que no entanto limitam a sua utilização: o facto de ser muito hidrofílica, de absorver humidade ambiente, de se degradar às temperaturas a que normalmente são processados muitos dos compostos, e de ser difícil de secar e redispersar.

2.4.2 – Caracterização

Indicadas que foram as propriedades mais relevantes da celulose micro- e nanofibrilar, importa facultar aos estudantes alguma informação sobre as técnicas de caracterização mais frequentes (algumas delas já do seu conhecimento). Essa informação será acompanhada em alguns casos por resultados, quando possível obtidos pelo grupo de trabalho do autor. Antes porém, os estudantes são alertados para certas precauções a tomar, decorrentes da natureza das CMF/CNF e que dificultam / limitam a sua caracterização: i) o reduzido tamanho; ii) o elevado *aspect-ratio* (que condiciona a utilização de técnicas de medição de tamanhos baseadas no conceito de “diâmetro esférico equivalente”); iii) a frequente polidispersão das amostras, bem como o elevado grau de ramificação das fibrilas; iv) a estabilidade das dispersões, muito afetada por variáveis como a concentração, a carga iónica ou o pH.

Para avaliar o rendimento do processo de produção (percentagem de material fibrilar no material obtido após processamento) recorre-se à centrifugação e quantificação do material sólido sobrenadante. Outra forma de avaliar a quantidade de material fibrilar obtido assenta na medição da transmitância das dispersões recorrendo a espectrometria UV-visível, na medida em que quanto maior a percentagem de nanofibrilas maior é a transmitância. A avaliação da transmitância ao longo do tempo dá também conta da estabilidade da dispersão, pois a formação de agregados afecta naturalmente esta propriedade.

O grau de polimerização (DP) é normalmente estimado através da viscosidade intrínseca determinada por viscosimetria numa solução de celulose em cuprietenodiamina e aplicando depois a equação de Mark-Houwink-Sakurada. Como o DP se relaciona com o comprimento (e com o peso molecular), os estudantes ficam a saber que para certos sistemas já estudados há modelos que permitem estimar o comprimento das fibrilas a partir do conhecimento do DP. Para a determinação da distribuição de pesos moleculares pode recorrer-se à cromatografia de exclusão de tamanho.

A extensão do grau de desestruturação das fibras também se reflete na cristalinidade, de forma variável consoante o processo obtido, pelo que é importante medir esta propriedade. A técnica mais usada é a difração de raios-X, embora se refiram outras, como a ressonância magnética nuclear de estado sólido. Quanto às propriedades reológicas (comportamento pseudoplástico, módulo elástico e módulo viscoso), estas podem ser medidas em estado estacionário ou em condições dinâmicas, quer em reómetros de disco quer de cilindros concêntricos.

Passando de seguida para a morfologia e tamanho das CNF/CMF, é referido que não existe até ao momento nenhum método padrão estabelecido para nanopartículas de forma acicular e que a polidispersão das amostras leva a que seja necessário recorrer a técnicas de medição à escala macro, micro e nano, que se complementam. Para detetar macro- e microfibrilas nas

amostras pode recorrer-se à microscopia ótica ou a medidores dinâmicos baseados em análise de imagem (ou também difração laser) das dispersões em escoamento (analisando-se assim milhares de objetos e obtendo-se portanto resultados mais representativos). Para a análise à nanoescala, são referidas técnicas estáticas de microscopia como SEM, FE-SEM, TEM e Crio-TEM (com grau de resolução crescente), que permitem analisar as fibrilas numa dispersão. Estas mesmas técnicas, juntamente com AFM são também usadas para analisar as dimensões das nanofibrilas mas em filme. Além disso, permitem estudar a topografia da superfície dos filmes, tal como a perfilometria ótica ou Tomografia Microcomputorizada de Raios-X (X- μ CT). Os estudantes são alertados para as dificuldades inerentes a qualquer técnica de microscopia com análise de imagem e ainda ao facto de que as técnicas devem ser usadas de forma complementar para se obter a maior informação possível. Seguidamente é referido que não existem ainda técnicas de análise dinâmica especificamente adaptadas para material fibrilar. No entanto, são indicados resultados da literatura obtidos por Dispersão Dinâmica de Luz (DLS), uma técnica não adequada para analisar partículas com elevado *aspect-ratio*, e apresentados alguns artefactos matemáticos para usar o diâmetro hidrodinâmico resultante da medição para daí inferir o comprimento das nanofibrilas.

No que diz respeito à superfície específica, são listadas as técnicas mais usadas: i) adsorção de N₂ (método de BET); ii) adsorção de Vermelho do Congo; iii) SAXS.

São depois indicadas algumas das técnicas para a caracterização química da superfície das fibrilas, designadamente ATR-FTIR, XPS, ¹³C NMR, IGC, HPLC e espectroscopia Raman. Já para a determinação da quantidade de grupos carboxílicos e aldeído (e outros), usa-se normalmente a titulação condutimétrica. Além desta técnica, pode estudar-se a densidade de carga da superfície das nanoceluloses recorrendo à titulação potenciométrica (demanda cationica, que quantifica não só os grupos carboxilo e aldeído mas também hidroxilo) e à eletroforese (potencial zeta).

Para a medição das propriedades dos filmes (quer apenas de nanoceluloses quer de compósitos com nanoceluloses), além das técnicas que avaliam a topografia, já referidas, apontam-se outras importantes: i) dispersão de luz como medida da transparência dos mesmos; ii) os testes clássicos de tração, compressão e punção para medir as propriedades de resistência mecânica; iii) testes padronizados de medição das propriedades de barreira ao ar, O₂ ou ao vapor de água, e de propriedades de barreira a líquidos (como o método do prisma). Nos filmes também se fazem testes de análise térmica para determinar a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão e avaliar a estabilidade térmica, recorrendo a DSC, TGA, TG-MS e DTGA.

Para melhor sistematizar a informação, apresenta-se o conteúdo da norma ISO/ TS 21436 - *Nanotechnologies -- Characterization of cellulose elementary fibril samples*.

A concluir esta secção da lição, e a fim de dar conta da constante evolução no domínio da caracterização das nanoceluloses, reflexo da sua crescente importância, referem-se algumas técnicas mais recentes e enfatiza-se a necessidade de encontrar métodos padrão que garantam a reprodutibilidade e a comparação dos resultados.

2.5 Aplicações

Tendo sido indicadas as propriedades mais relevantes que tornam as nanoceluloses um material único, são referidas algumas das suas aplicações possíveis. Antes porém, adianta-se que às propriedades anteriormente abordadas acrescentam alguns fatores que justificam também a escolha de nanoceluloses para diferentes áreas: a possibilidade de substituir derivados do petróleo e metais, com imediatas vantagens de natureza ambiental; a possibilidade de obter produtos com melhores performances do que alguns já existentes, utilizando menos material, e portanto com menor custo (uma vez ultrapassadas as já referidas limitações inerentes ao custo e ao *scale-up* dos processos de produção); e as questões de “*branding*”, por ser um material “verde”, de fontes renováveis e biodegradável.

São dadas estimativas para o valor do mercado de nanoceluloses e identificados os sectores mais importantes desse mercado: desde logo o do papel e embalagem, mas também o da indústria automóvel, da construção, têxtil, alimentar, medicina, ambiente, eletrónica e até energia.

É depois referido que, qualquer que seja a área, as nanoceluloses tanto podem ser usadas em materiais compósitos ou isoladamente, e na forma de gel (e.g., como modificador reológico), de dispersão/suspensão (e.g., como aditivo no papel), de aerogel (e.g., para isolamentos) ou de filme (e.g., para embalagem de alimentos ou substrato para a eletrónica).

No caso dos compósitos (materiais híbridos nano-estruturados), indicam-se: i) os com polímeros derivados do petróleo, como PP ou PE, e resinas; ii) os com biopolímeros, como PLA ou HPC; iii) os com partículas inorgânicas, como Ag ou ZnO; iv) e os com produtos estruturados, como o papel. Referem-se depois os processos de fabrico de nanocompósitos mais frequentemente utilizados, designadamente: i) a formação de filme por evaporação de água ou solvente orgânico (*solvent casting*); ii) a formação em teia, sob vácuo; iii) o revestimento na forma de dispersão, seguido de secagem; iv) e a extrusão com “partículas” de nanocelulose liofilizada. No caso do *solvent casting* podem utilizar-se como matriz polímeros hidrossolúveis, suspensões/emulsões poliméricas aquosas (látex) ou polímeros não aquosos,

sendo que neste caso é necessário ultrapassar a limitação associada ao carácter hidrofílico das nanoceluloses. Aproveita-se para então apresentar aos estudantes duas vias possíveis para o efeito: a adsorção de surfactantes à superfície ou a ligação a compostos hidrofóbicos (hidrofobização).

São destacadas as principais funções das nanoceluloses nas diferentes aplicações, desde material de reforço a filmes com propriedades específicas (de barreira, óticas e mecânicas) ou filmes como substrato para revestimentos ativos, e ainda como modificador reológico.

O autor não tem a pretensão de na lição elencar todas as aplicações já estudadas, em estudo ou até já no mercado, dada a quantidade e diversidade das mesmas bem como o contínuo e exponencial aparecimento de novos estudos e patentes. Procurará antes sistematizar o estado do conhecimento atual categorizando as aplicações em função do volume de mercado potencial. Assim, no que diz respeito às aplicações com maior volume de mercado potencial refere: as indústrias cimenteira e automóvel; o revestimento de embalagens, papel e cartão; como aditivo em papel e embalagens; como substituto de embalagens e filmes de plástico; em produtos de higiene pessoal; a indústria têxtil. Já nas aplicações com reduzido volume de mercado potencial, indica: a construção (revestimentos e isolamentos,...); o isolamento térmico e acústico no geral; a indústria aeroespacial; a indústria do gás e do petróleo; a indústria das tintas. Por fim são apresentadas algumas aplicações emergentes, muitas ainda sem mercado definido: sensores (para medicina, ambiente e indústria); filtração de água e ar; modificador reológico (em revestimentos, tintas, alimentos, ...); tratamento de águas; cosmética; indústria farmacêutica / medicina (excipientes para libertação controlada de fármacos, *scaffold* para regeneração de tecidos, hidrogel para cicatrização de feridas, ...); eletrónica; substituto de plásticos em impressão 3D; filmes fotónicos. São detalhadas algumas das aplicações nas diferentes áreas indicadas, referidas situações já em fase de protótipo / demonstração e outras mesmo de comercialização, e feita a análise entre o volume potencial de mercado e o custo de algumas aplicações.

De seguida são dados alguns exemplos concretos de aplicações de nanoceluloses em revestimentos (e.g., como sistemas de libertação em embalagens “inteligentes” ou com propriedades antimicrobianas em papel) e em filmes (e.g., com efeitos terapêuticos, funcionalizados para ensaios de imunidade e diagnóstico ou para libertação controlada em embalagens alimentares, com propriedades termoeléctricas, magnéticas ou condutoras, ou contendo minerais de baixo custo como *filler* para melhorar propriedades de barreira e até resistências ou para ser substrato para aplicações eletrónicas). De igual forma, dão-se exemplos de utilização de aerogéis de nanoceluloses.

Aborda-se depois, de forma breve, o caso particular da celulose bacteriana, com aplicações na indústria alimentar e papelreira, e nas áreas da medicina e cosmética, dando-se os exemplos de utilização em implantes, para cicatrização de feridas, em libertação controlada de fármacos, como substrato para pele artificial, em vasos sanguíneos artificiais, em células de combustível e até em restauro de papel.

A concluir esta secção da lição indicam-se aos estudantes os fatores que, não obstante o enorme potencial de aplicação das nanoceluloses em diferentes áreas, de diferentes formas e com diferentes funções, limitam a sua produção e aplicação em larga escala: as dificuldades de controlo e *scale-up* dos processos, secagem e transporte do material, a necessidade de redução de consumos de energia, de químicos e de enzimas, a inexistência de métodos padrão de caracterização que garantam reprodutibilidade dos resultados e permitam comparar produções de sites distintos, entre outros que são listados.

2.6 Aplicações na indústria papelreira

A parte final da lição é dedicada às aplicações das nanoceluloses na indústria papelreira, recordando os objetivos principais inicialmente definidos: avaliar a sua aptidão como material de reforço de papel e cartão (a seco e a húmido), como agente de retenção ou como material de revestimento.

A importância do sector do papel e cartão como um dos de maior potencial de mercado para as micro- e nanoceluloses, já abordada anteriormente, é reforçada com a indicação do elevado número de patentes nos últimos anos (cerca de 25% do total), muitas delas originárias de fábricas de pasta e/ou papel ou de indústrias químicas afins, envolvendo, e.g., a adição de CNF no *furnish* (massa) em combinação com agentes de retenção ou a aplicação à superfície do papel para reduzir o *dusting* e o *linting*. Embora seja grande a variedade de produtos papelreiros, como os estudantes de *Ciência e Tecnologia do Papel* já sabem desde o início da unidade curricular, e apesar de existir um número significativo de estudos com nanoceluloses relacionados com o processo de *papermaking* e com o produto papel e/ou cartão, na lição será apenas analisada a aplicação das nanoceluloses para o caso dos papéis de impressão e escrita, por serem ainda os de maior significado na indústria nacional, não se abordando nem o caso do produto cartão nem do produto papel enquanto suporte/matriz para revestimentos “ativos”, i.e., para papéis funcionalizados (e.g., com propriedades antibacterianas). Por outro lado, será dado mais ênfase às nanoceluloses TOCN, aquelas em que mais incidem os estudos recentes e sobre as quais o autor tem desenvolvido trabalho cujos resultados pode agora apresentar (embora pontualmente se possa referir outro material micro- e nanofibrilar). Consideram-se dois tipos de aplicação: no *furnish* para a produção de papéis finos (como

aditivo de reforço a seco e a húmido e como agente de floculação e retenção de cargas), e na superfície para revestimento desses papéis e melhoria de propriedades como, e.g., a qualidade de impressão.

Uma vez que a adição das nanoceluloses na massa interfere com toda a química da parte húmida e implica a interação com os restantes aditivos, o estudo dos seus efeitos é naturalmente complexo, dependendo de uma variedade de fatores que são indicados aos estudantes: tipo de fibras e de material fibrilar, natureza dos aditivos, carga iónica do meio, pH, tempo de contacto entre todos os componentes da matriz e até a estratégia de adição das nanoceluloses: se à mistura total, se primeiro às fibras ou às cargas e só depois aos restantes aditivos, e ainda se com ou sem agentes de retenção e colagem. De seguida são elencados em detalhe os efeitos da adição das nanoceluloses na massa, desde logo na já referida melhoria das resistências a seco e a húmido, explicando-se porque tal acontece. Outros efeitos, consequência do anterior, são depois referidos. Para ilustrar a influência das TOCN na resistência em seco de folhas de papel preparadas sem cargas minerais, o autor apresenta a Tab. 1, com resultados obtidos no âmbito de trabalhos que orientou. Com base nos resultados, analisa de seguida a relação entre o teor de TOCN, o aumento de resistências e a perda de drenabilidade na formação, bem como a relação com o grau de refinação das fibras no impacto das nanoceluloses.

Tabela 1 - Influência da quantidade de TOCN na drenabilidade e na resistência à tração de folhas de papel laboratorial, compostas por fibra de eucalipto (sem e com refinação) e sem cargas minerais.

Teor de TOCN (%)	Refinação (revoluções)	Drenabilidade (°SR)	Índice de tração (N.m/g)
0,0	0	17	15,9
3,0		32	27,3
0,0	4000	31	55,5
3,0		65	65,7
6,0		75	67,6

Não obstante a quantidade de trabalhos que abordam o efeito de celulose nanofibrilar nas resistências a seco em folhas de pasta e em papéis sem cargas minerais, são depois dados apenas alguns exemplos de outros estudos. Os estudantes são alertados para o facto de que em todos os estudos a adição de nanoceluloses produz uma diminuição da drenabilidade das folhas, por vezes acentuada, o que é naturalmente um fator indesejável. Esta problemática é então analisada em detalhe para acentuar a necessidade de uma escolha criteriosa dos agentes de colagem e de retenção, a qual em determinadas condições pode limitar o efeito negativo das CMF e CNF na drenabilidade das folhas.

O autor passa de seguida para os casos em que são incorporadas cargas minerais no papel, muito menos estudados, em particular com uma análise da influência das nanoceluloses em simultâneo nas resistências, na retenção de cargas e na drenabilidade. Mais uma vez são apresentados resultados de trabalhos desenvolvidos sob orientação do autor, justificando, com base em conhecimento consolidado, a seleção dos aditivos e a estratégia de formação das folhas de papel (em laboratório). Com os vários exemplos dados pretende-se avaliar com os estudantes a interação entre as variáveis do processo de formação das folhas, a retenção de cargas, a drenabilidade e a resistência à tração a seco. É de seguida avaliado o impacto nas resistências em húmido e a sua importância para a “*runnability*” da máquina de papel através dos resultados da Fig. 1, também obtidos por colaboradores do autor.

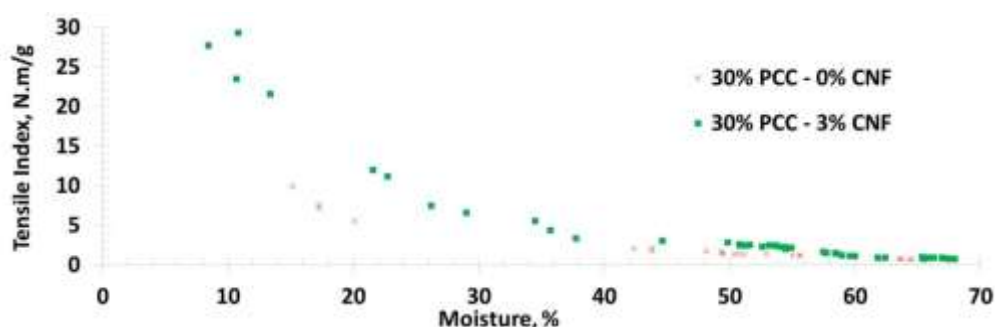


Fig. 1 – Índice de tração em função da humidade das folhas, sem e com TOCN.

Os trabalhos apresentados demonstram que a adição de TOCN faz aumentar a retenção de cargas e que, ainda assim, as resistências mecânicas não são prejudicadas, contrariamente ao que seria de esperar devido à presença de mais *filler*. Importa assim analisar o papel das nanoceluloses na floculação das cargas minerais e na subsequente retenção, considerando os demais aditivos do papel e sem dissociar do impacto nas resistências, o que se reveste de alguma complexidade. Com este objetivo, o autor começa por falar dos sistemas de retenção mais frequentes em *papermaking*, quando não se usam CNC/CMF/CNF, designadamente os sistemas duais, referindo os mecanismos de floculação com polieletrólitos por mosaico (*patching*) e por ponte (*bridging*). Tendo em conta que a carga usada nas fábricas portuguesas de papel de impressão e escrita é o carbonato de cálcio precipitado (PCC), utilizando como agente de retenção uma poliacrilamida catiónica linear de elevado peso molecular e baixa densidade de carga (C-PAM), o autor pretende depois explicar o processo de floculação do PCC com C-PAM, primeiro na ausência de nanoceluloses. Para tal, socorre-se das principais conclusões de estudos em que colaborou, nos quais se avaliou o efeito do peso molecular, densidade de carga, grau de ramificação e concentração de C-PAM no mecanismo e cinética

de floculação e no tamanho, resistência e capacidade de refloculação dos flocos de PCC formados, e também se analisou o efeito na drenagem e na retenção quando misturando fibras, PCC e C-PAM. Depois apresenta os resultados de um estudo publicado versando a floculação de PCC com C-PAM mas já na presença de nanoceluloses, e no qual se conclui que as TOCN funcionam de facto como floculante do PCC, devendo ser previamente adicionadas a este para que ocorra floculação por um mecanismo híbrido de *patching* e *bridging*, seguindo-se só depois a adição de C-PAM para promover a ligação por *bridging* às fibras. Nesse estudo, que não avaliou nem a drenabilidade, nem a retenção nem as resistências das folhas, também se verificou no entanto que um excesso de TOCN (e portanto de carga negativa) aumenta as repulsões e prejudica a formação dos flocos. As conclusões apresentadas validam os resultados da Tab. 2, obtidos no âmbito de um trabalho já publicado mas no qual se analisaram em simultâneo todos os parâmetros atrás referidos. Na verdade, verifica-se que: i) com as TOCN de menor carga (menor teor de grupos carboxílicos) há um aumento da retenção sem perda significativa da resistência à tração; ii) com as TOCN com maior carga não ocorre floculação, o que se reflete na redução drástica da retenção e no conseqüente aumento do índice de tração; iii) o sistema de floculação/retenção usado ainda não permite não perder drenabilidade. A interpretação do efeito das TOCN foi complementada / confirmada com estudos de floculação envolvendo apenas PCC e nanoceluloses, usando a espectrometria de difração laser.

Tabela 2 – Drenabilidade, retenção e propriedades papelreiras de folhas laboratoriais produzidas com pasta refinada de Eucalipto *globulus*, PCC e TOCN, e tendo ainda como aditivos C-PAM e amido catiónico.

Sample	Drainage time, s	Basis weight, g/m ²	Bulk, cm ³ /g	Filler Retention, %	Air Resistance (Gurley), s/100 ml	Tensile Index, N.m/g
30% PCC – 0% CNF	5,6±0,1	80,1±0,3	1,66±0,01	89,6±0,1	3,3±0,2	25,0±0,9
30% PCC – 3% TOCN5	9,5±0,5	83,5±0,4	1,58±0,03	93,4±0,7	12,8±1,4	23,6±01,0
30% PCC – 3% TOCN11	6,2±0,2	72,0±0,8	1,58±0,04	66,7±0,3	5,2±0,6	28,5±1,5

TOCN 5 – 5 mmol NaClO/g fibra; grupos carboxílicos = 0,63 mmol/g

TOCN 11 – 11 mmol NaClO/g fibra; grupos carboxílicos = 1,56 mmol/g

A concluir o estudo do efeito das nanoceluloses quando adicionadas na massa são apresentados dois exemplos, para comparação: i) um trabalho com bons resultados em termos de retenção, drenabilidade e resistências, mas usando CNC e não TOCN; ii) os resultados obtidos no âmbito de um projeto coordenado pelo autor, no qual a superfície das partículas de

PCC é previamente modificada e se avalia o efeito do pré-tratamento nas propriedades referidas, mas na ausência de nanoceluloses.

No que diz respeito ao impacto das nanoceluloses quando aplicadas como revestimento na superfície do papel, recordam-se primeiro porque são importantes as propriedades de superfície em papéis finos e referem-se depois alguns aspetos relacionados com o modo de aplicação das nanoceluloses (isoladamente ou como formulação contendo minerais e ligantes; com rolo, prensa ou em spray; com maior ou menor *pick-up*) e a influência de parâmetros como a viscosidade ou a hidrofiliidade. Os estudantes ficam a saber de que modo variam as propriedades de superfície mais relevantes e são dados exemplos da literatura, nomeadamente relacionados com propriedades de impressão. Por último analisa-se um caso de estudo que o autor orientou, de um papel de impressão e escrita revestido com formulações contendo TOCN, e no qual se avaliaram depois propriedades como a rugosidade, a permeabilidade ao ar, a resistência à tração, a absorção de líquidos, o carácter hidrofílico da superfície e a qualidade de impressão (área gamut e densidade ótica).

3. COMPLEMENTOS PARA SEMINÁRIO EM PROGRAMA DOUTORAL

Na preparação da lição houve a necessidade de seleccionar a informação a transmitir, por um lado tendo em conta o tempo disponível para a mesma (2 h) e por outro considerando tratar-se de uma lição para alunos do 2º ciclo, onde naturalmente não cabe o aprofundamento de alguns conceitos. Deste modo, muitos assuntos ficaram por desenvolver ou mesmo abordar, o que, no entendimento do autor justifica um seminário de 2 h a incluir no Programa Doutoral de Engenharia Química e no Programa Doutoral em Biorefinarias. Nesse seminário, são facultados conceitos adicionais relacionados com a produção de CNC, CMF e CNF (detalhes dos pré-tratamentos e dos tratamentos mecânicos), sua aplicação na indústria do papel (revestimentos ativos com compósitos de micro- e nanoceluloses) e ainda com a funcionalização das nanoceluloses, tema não incluído na presente lição. Quanto a este, referem-se as vantagens da funcionalização para obtenção de derivados das nanoceluloses (derivatização), por introdução de cargas positivas ou negativas e de grupos funcionais à sua superfície, com o objetivo de diminuir o carácter hidrofílico, e/ou de melhorar a sua compatibilidade, designadamente com compostos orgânicos. Neste contexto, pretende-se falar da cationização, da hidrofobização por esterificação ou por sililação das nanoceluloses, e ainda da polimerização de enxerto, ilustrando-se com alguns exemplos da literatura. Os estudantes podem ser chamados a escrever uma monografia sobre um tema específico do seminário.

4. CONCLUSÕES

A preparação e definição detalhada deste sumário foi um desafio aliciante e gratificante, desde logo porque permitiu ao autor recolher e sistematizar informação e conhecimento adquiridos nos últimos anos mas que estavam dispersos e ainda não compilados por si numa perspetiva global. Por outro, aliciante também porque exigiu analisar mais em detalhe o estado da arte e porque dá a possibilidade de transmitir aos estudantes e com eles analisar alguns dos resultados de trabalhos em que o autor esteve envolvido, apelando a uma visão integradora de conhecimentos adquiridos em aulas anteriores da unidade curricular. Espera-se que os estudantes, no final da lição, saibam o que são nanoceluloses (nas suas diferentes formas) e as entendam como um possível co-produto da cadeia da biorefinaria, como se produzem, quais as suas propriedades e como se caracterizam, qual o potencial de aplicação em diferentes áreas e por fim que vantagens trazem quando aplicadas na indústria papelreira. É entendimento do autor que o conteúdo da lição, compilado a partir deste sumário detalhado num documento mais extenso, pode originar um texto de natureza pedagógica e bem assim ser facultado como palestra aos técnicos do sector da pasta e papel, em Portugal.

5. BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

Aos estudantes é apresentada uma lista de bibliografia recomendada que inclui um livro de texto e alguns artigos de revistas indexadas. Tratando-se de uma lição com o grau de profundidade possível de transmitir em 2 horas, o autor considera ser suficiente para a consolidação do conhecimento a informação dos diapositivos utilizados na exposição da lição e a leitura de partes do livro de texto (que serão oportunamente indicadas), evitando assim uma grande dispersão dos estudantes. Todavia, para os mais interessados em aprofundar alguns dos tópicos da lição, recomenda-se também a consulta das revistas indexadas .

Brodin F.W., Gregersen O.W., Syverud K. 2014. Cellulose nanofibrils: challenges and possibilities as a paper additive or coating material – a review. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 29(1): 156-166.

Eichhorn, S.J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N.E., Capadona, J.R., Rowan, S.J., Weder, C., Thielemans, W., Roman, M., Renneckar, S., Gindl, W., Veigel, S., Keckes, J., Yano, H., Abe, K., Nogi, M., Nakagaito, A.N., Mangalam, A., Simonsen, J., Benight, A.S., Bismarck, A., Berglund, L.A., Peijs, T. 2010. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 45(1): 1-33.

Guimond R., Chabot B., Law K. N. and Daneault C. 2010. The use of cellulose nanofibres in papermaking. *J. Pulp Pap. Sci.*, 36: 55–61.

He M., Cho B. U. and Won J. M. 2016. Effect of precipitated calcium carbonate - Cellulose nanofibrils composite filler on paper properties. *Carbohydrate Polymers* 136: 820–825.

Hubbe M.A. 2014. Prospects for maintaining strength of paper and paperboard products while using less forest resources: a review. *BioResources*, 9(1): 1634-1763

Kangas, H., Lahtinen, P., Sneck, A., Saariaho, A-M., Laitinen, O., Hellén, E. 2014. Characterization of fibrillated celluloses. A short review and evaluation of characteristics with a combination of methods. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 29(1): 129-143.

Kargarzadeh, H., Ahmad, I., Thomas, S., Dufresne, A. (Eds.). 2017. *Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites*. Wiley-VCH (Verlag). GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. ISBN: 978-3-527-33866-5.

Khalil, H., Davoudpour, Y., Islam, M., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungani, R., Jawaid, M. 2014. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, 99: 649- 665.

Klemm D., Kramer F., Moritz S., Lindström T., Ankerfors M., Gray D., Dorris A. 2011. Nanoceluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angewandte. Chemie (Int. Ed.)*, 50: 5438-5466.

Korhonen, M. H. J., Laine. J. 2014. Flocculation and retention of fillers with nanoceluloses. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*. 29(1): 119-128.

Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., Bras, J. 2012. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*, 90 (2): 735-764.

Lourenço, A.F., Gamelas, J.A.F., Nunes, T., Amaral, J., Mutjé, P., Ferreira, P.J. 2017. Influence of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils on the properties of filler-containing papers. *Cellulose*, 24(1): 349-362.

Osong S. H., Norgren S. and Engstrand P. 2016. Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review. *Cellulose* 23(1): 93–123.

Taipale, T., Österberg, M., Nykänen, A., Ruokolainen, J., Laine, J. 2010. Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose*, 17(5): 1005-1020.

6. BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

Para a preparação da lição, na versão agora apresentada, o autor consultou um grande conjunto de referências bibliográficas que acrescem à bibliografia recomendada aos estudantes, o qual inclui a lista que se segue, ainda assim não se esgotando na mesma,

Ämmälä A., Liimatainen H., Burmeister C., Niinimäki J. 2013. Effect of tempo and periodate-chlorite oxidized nanofibrils on ground calcium carbonate flocculation and retention in sheet forming and on the physical properties of sheets. *Cellulose*, 20(5): 2451-2460.

Anderson, S.R., Esposito, D., Gillette, W., Zhu, J.Y., Baxa, U., Mcneil, S.E. 2014. Enzymatic preparation of nanocrystalline and microcrystalline cellulose. *Tappi Journal* 13(5): 35-42.

Arola, S., Malho, J-M., Laaksonen, P., Lillea, M., Linder, M.B. 2013. The role of hemicellulose in nanofibrillated cellulose networks. *Soft Matter*, 9, 1319-1326.

Aulin C., Gällstedt M. and Lindström T. 2010 Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. *Cellulose* 17: 559–574.

Bardet R. and Bras J. 2014. Cellulose Nanofibers and Their Use in Paper Industry. In *Handbook of Green Materials*. Vol. 1. Bionanomaterials: separation processes, characterization and properties. Eds. Oksman M. S. K., Mathew A, P., Bismarck, A., Rojas, O., Sain, M.. World Scientific Publishing Co Pte Ltd, Singapore. ISBN 9814566462

Besbes, I., Vilar, M.R., Boufi, S. 2011. Nanofibrillated cellulose from Alfa, Eucalyptus and Pine fibres: Preparation, characteristics and reinforcing potential. *Carbohydrate Polymers*, 86 (3): 1198-1206.

Boluk, Y., Danumah, C. 2014. Analysis of cellulose nanocrystal rod lengths by dynamic light scattering and electron microscopy. *J. Nanoparticle Research* 16:2174 (online, 7 pp) (DOI 10.1007/s11051-013-2174-4).

Brodin F. and Eriksen Ø. 2016. Preparation of individualised lignocellulose microfibrils based on thermomechanical pulp and their effect on paper properties. *Nord. Pulp. Pap. Res. J.* 30, 443–451.

Chinga-Carrasco, G. 2013 – De fibrilas a nanofibrilas. Proc. *Nanocelulosa: producción, caracterización y su potencial en la fabricación de papel y nanopapel*. Seminar, UdG, Girona (Spain), September 26-27.

Chinga-Carrasco, G., Averianova, N., Kondalenko, O., Garaeva, M., Petrov, V., Leinsvang, B., Karlsen, T. 2014. The effect of residual fibres on the micro-topography of cellulose nanopaper. *Micron* 56: 80-84.

Chinga-Carrasco, G., Miettinen, A., Hendriks, C., Gamstedt, E., & Kataja, M. 2011. Structural characterisation of wood pulp fibres and their nanofibrillated materials for biodegradable composite applications. In *Nano composites and Polymers with Analytical Methods*, J. Cuppoletti (Ed.), InTech. ISBN 978-953-307-352-1, DOI: 10.5772/21580.

Delgado-Aguilar M., González I., Tarrés Q., Alcalà M. and Pèlach M. À. 2015. Approaching a Low-Cost Production of Cellulose Nanofibers for Papermaking Applications. *BioResources* 10, 5345–5355.

Dufresne A. 2013. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. *Materials Today* 16

Dufresne, A. 2012. *Nanocellulose - From Nature to High Performance Tailored Materials*. De Gruyter, Berlin, Germany. ISBN: 978-3-11-025456-3.

Fan, A., Turro, N.J., Somasundaran, P. 2000. A study of dual polymer flocculation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 162(1-3): 141-148.

Frashini, C., Chauve, G., Le Berre, J-F., Ellis, S., Méthot, M., O'Connor, B., Bouchard, J. 2014. Critical discussion of light scattering and microscopy techniques for CNC particle sizing. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 29(1): 31-40.

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

Gamelas, J.A., Pedrosa, J., Lourenço, A., Ferreira, P. 2015. Surface properties of distinct nanofibrillated celluloses assessed by inverse gas chromatography. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 469: 36-41.

Gamelas, J.A.F., Pedrosa, J., Lourenço, A.F., Mutjé, P., González, I., Chinga-Carrasco, G., Singh, G., Ferreira, P. 2015. On the morphology of cellulose nanofibrils obtained by TEMPO-mediated oxidation and mechanical treatment. *Micron*, 72: 28-33.

González I., Alcalà M., Chinga-Carrasco G., Vilaseca F., Boufi S., Mutjé P. 2014. From paper to nanopaper: evolution of mechanical and physical properties. *Cellulose* 21(4): 2599-2609.

González I., Boufi S., Pèlach M., Alcalà M., Vilaseca F., Mutjé P. 2012. Nanofibrillated cellulose as a paper additive in eucalyptus pulps. *BioResources* 7(4): 5167-5180.

- Habibi, Y., Lucia, L.A., Rojas, O.J. 2010. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews* 110(6): 3479-5000.
- Hamada, H., Beckvermit, J., Bousfield, W. 2010. Nanofibrillated Cellulose with Fine Clay as a Coating Agent to Improve Print Quality. *Proc. PaperCon 2010 Conference, Atlanta (USA), May 2-5*.
- Hassan M. L., Mathew, A. P., Hassan, E. A., Oksman, K., 2010. Effect of Pretreatment of Bagasse Pulp on Properties of Isolated Nanofibers and Nanopaper Sheets, *Wood and Fiber Science*, 42(3): 362-376.
- Hii, C., Gregersen, Ø. W., Chinga-Carrasco, G., Eriksen, Ø. 2012. The effect of MFC on the pressability and paper properties of TMP and GCC based sheets. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 27(2): 388-396.
- Hirai, A., Inui, O., Horii, F., Tsuji, M. 2009. Phase separation behavior in aqueous suspensions of bacterial cellulose nanocrystals prepared by sulfuric acid treatment. *Langmuir*. 25(1): 497-502.
- Hubbe, M.A., Rojas, O.J., Lucia, L.A., Sain, M. 2008. Cellulosic nanocomposites: a review. *Bioresources* 3(3): 929-980.
- Ioelovich, M. 2014. Peculiarities of cellulose nanoparticles. *Tappi Journal*, 13(5):45-51
- ISO/TS 20477:2017. Nanotechnologies -- Standard terms and their definition for cellulose nanomaterial
- ISO/TR 19716: 2016. Nanotechnologies -- Characterization of cellulose nanocrystals
- ISO/DTS TS 21346:2017. Nanotechnologies - Characterization of individualized cellulose nanofibril samples
- Jin L., Wei Y., Xu Q., Yao W. and Cheng Z. 2014. Cellulose nanofibers prepared from TEMPO-oxidation of kraft pulp and its flocculation effect on kaolin clay. *J. Appl. Polym. Sci.* 131, 1–8.
- Jonas R., Farah L.F., 1998. Production and application of microbial cellulose. *Polymer Degradation and Stability*, 59: 101-106.
- Kobayashi Y., Gondo T., Yamamoto M., Saito T. and Isogai A. 2016. Fundamental properties of handsheets containing TEMPO-oxidized pulp in various weight ratios. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 31: 248–254.
- Kumar, V., Bollström, R., Yang, A., Chen, Q., Chen, G., Salminen, P., Bousfield, D., Toivakka, M. 2014. Comparison of nano- and microfibrillated cellulose films. *Cellulose* 21(5): 3443-3456.

- Lavoine N., Desloges I. 2014. Impact of different coating processes of microfibrillated cellulose on the mechanical and barrier properties of paper. *J Mater Sci* 49: 2879–2893.
- Lavoine, N., Desloges, I., Manship, B., Bras, J. 2015. Antibacterial paperboard packaging using microfibrillated cellulose. *Journal of Food Science and Technology*, 52(9): 5590–5600
- Lehmonen J., Pere J., Hytönen E., Kangas H. 2017. Effect of cellulose microfibril (CMF) addition on strength properties of middle ply of board. *Cellulose* 24:1041-1055.
- Li Q., Raj P., Abbas F., Swambabu H., Rainey T., Garnier G. and Batchelor W. 2016. Engineering cellulose nanofibre suspensions to control filtration resistance and sheet permeability. *Cellulose* 23:391-402.
- Lindström T., Naderi A. Wiberg A. 2015. Large Scale Applications of Nanocellulosic Materials - A Comprehensive Review. *J. Korea TAPPI* 47:5-21.
- Lindström, T. 2014. The emergence of commercial nanocellulose applications – an overview of the state-of-the-art. *Proc. COST FP1105 Workshop, Coimbra (Portugal), May 8-9.*
- Martins, N.C.T., Freire, C.S.R., Neto, C.P., Silvestre, A.J.D., Causio, J., Baldi, G., Sadocco, P., Trindade, T. 2013. Antibacterial paper based on composite coatings of nanofibrillated cellulose and ZnO. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 417: 111-119.
- Miettinen, A., Chinga-Carrasco, G., Kataja, M. 2014. Three-Dimensional Microstructural Properties of Nanofibrillated Cellulose Films. *International Journal of Molecular Science*, 15(4): 6423-644.
- Myllytie, P., Holappa, S., Paltakari, J., Laine, J. 2009. Effect of polymers on aggregation of cellulose fibrils and its implication on strength development in wet paper web. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 24(2): 125-134.
- Natércia C. T. Martins, N.C.T., Freire, C.S.R., Pinto, R.J.B., Fernandes, S.C.M., Neto, C.P., Silvestre, A.J.D., Causio, J., Baldi, G., Sadocco, P., Trindade, T., 2012. Electrostatic assembly of Ag nanoparticles onto nanofibrillated cellulose for antibacterial paper products. *Cellulose*, 19(4): 1425-1436.
- Nechyporchuk O., Belgacem M.N., Bras J. 2016. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products* 93: 2–25.
- Ondaral S., Hocoğlu, G., Ergün M. E. 2015. Cationic and anionic nanofibrillated celluloses as dry strength additives for papermaking. *Cellulose Chemistry and Technology*, 49 (7-8): 617-623.
- Pere J. 2014. Enzyme assisted high consistency production of fibrillated cellulose for high end applications. In. *Proc. Recent advances in cellulose nanotechnology research - Production, characterization and applications. Seminar, PFI, Trondheim (Norway), October 28-29.*

- Pitkänen, M., Kangas, H., Laitinen, O., Sneck, A., Lahtinen, P., Soledad Peresin, M., Niinimäki, J. 2014. Characteristics and safety of nano-sized cellulose fibrils. *Cellulose*, 21(6): 3871–3886.
- Qua, E.H, Hornsby, P.R, Sharma, H.S.S., Lyons, G. 2011. Preparation and characterisation of cellulose nanofibres. *Journal of Materials Science*, 46(18): 6029-6045.
- Qvintus, P., Kangas, H. 2015. Cellulose nanofibrils (CNF) – a big hype or on the edge of a breakthrough. Webminar VTT – Technical Research Centre of Finland Ltd., May 27.
- Ridgway, C.J., Gane, P.A.C. 2012. Constructing NFC-pigment composite surface treatment for enhanced paper stiffness and surface properties. *Cellulose*, 19(2): 547-560.
- Rodionova, G., Saito, T., Lenes, M., Eriksen, Ø., Gregersen, Ø., Kuramae, R., Isogai, A. 2013. TEMPO-Mediated Oxidation of Norway Spruce and Eucalyptus Pulps: Preparation and Characterization of Nanofibers and Nanofiber Dispersions. *Journal of Polymers and the Environment*, 21(1): 207-214.
- Sacui, I.A., Nieuwendaal, R.C., Burnett, D.J., Stranick, S.J., Jorfi, M., Weder, C., Foster, E.J., Olsson, R.T., Gilman, J.W. 2014. Comparison of the Properties of Cellulose Nanocrystals and Cellulose Nanofibrils Isolated from Bacteria, Tunicate, and Wood Processed Using Acid, Enzymatic, Mechanical, and Oxidative Methods. *Applied Materials & interfaces*, 6(9): 6127-6138.
- Shatkin, J.O., Wegner, T.H., Bilek, E.M., Cowie, J. 2014. Market projections of cellulose nanomaterial-enabled products – Part 1: applications. *Tappi Journal*, 13(5): 9-16.
- Shinoda, R., Saito, T., Okita, Y., Isogai, A. 2012. Relationship between length and degree of polymerization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils. *Biomacromolecules*. 13(3): 842-849.
- Siddiqui, N., Mills, R.H., Gardner, D.J., Bousfield, D. 2011. Production and Characterization of Cellulose Nanofibers from Wood Pulp. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 25: 709-721.
- Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A. 2010. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. *Polymers* 2(4): 728-765.
- Siró I. and Plackett D. 2010. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. *Cellulose* 17: 459–494.
- Stenius, P., 2014. Nanocellulose technology – conclusions and perspectives. In. Proc. Recent advances in cellulose nanotechnology research - Production, characterization and applications. Seminar, PFI, Trondheim (Norway), October 28-29,
- Szczesna-Antczak, M., Kazimierczak, J., Antczak, T. 2012. Nanotechnology – Methods of manufacturing cellulose nanofibres. *Fibres & Textiles*, 20, 2(91): 8-12.

Tarrés Q., Saguer E., Pèlach M. A., Alcalà M., Delgado-Aguilar M. and Mutjé P. 2016. The feasibility of incorporating cellulose micro / nanofibers in papermaking processes : the relevance of enzymatic hydrolysis. *Cellulose* 23, 1433–1445.

Tejado, A., Alam, M.N., Antal, M., Yang, H., van de Vem, T.G.M. 2012. Energy requirements for the disintegration of cellulose fibers into cellulose nanofibers. *Cellulose*, 19(3): 831-842.

Tejado, A., Chen, W.C., Alam, M.D., van de Vem, T.G.M. 2014. Superhydrophobic foam-like cellulose made of hydrophobized cellulose fibres. *Cellulose*, 21(3): 1735-1743.

Xu, Q.H., Li, W.G., Cheng, Z.L., Yang, G., Qin, M.H. 2014. TEMPO/NaBr/NaClO - Mediated Surface Oxidation of Nanocrystalline Cellulose and its microparticulate Retention System with Cationic Polyacrylamide. *Bioresources* 9(1): 994-1006.

Žepič, V., Fabjan, E.Š., Kasunič, M., Korošec, R.C., Hančič, A., Oven, P., Perše, L.S., Poljanšek, I. 2014. Morphological, thermal, and structural aspects of dried and redispersed nanofibrillated cellulose (NFC). *Holzforschung*, 68(6): 657-667.

Zhou, Y.M., Fu, S.Y., Zheng, L.M., Zhan, H.Y. 2012. Effect of nanocellulose isolation techniques on the formation of reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite films. *eXPRESS Polymer letters*, 6(10): 794-804.

Zimmermann, T., Pöhler, E. Geiger, T. 2004. Cellulose Fibrils for Polymer Reinforcement. *Advanced Engineering Materials*, 6(9): 754-761.

7. NOMENCLATURA

AFM – Atomic Force Microscopy

ATR-FTIR - Attenuated Total Reflection-Fourier Transform infrared spectroscopy

BC – Bacterial Cellulose

BCN – Bacterial nanocellulose

BET (método de) – Método de Brunauer, Emmett, Teller

CMC – Cellulose microcristal

CNC – Cellulose nanocristal

CMF – Cellulose microfibril

CNF – Cellulose nanofibril

C-PAM – Cationic polyacrylamide

DSC - Differential scanning calorimetry

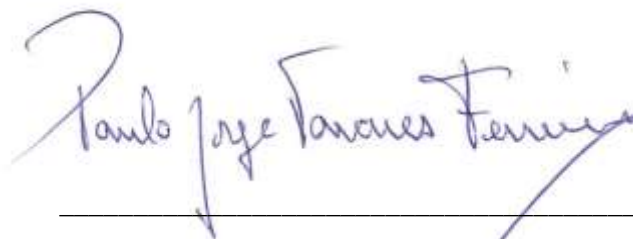
DTGA – Differential Thermogravimetric analysis

FE-SEM – Field Emission - Scanning Electron Microscopy

HPLC - High-performance liquid chromatography

IGC – Inverse Gas Chromatography
MFC – Microfibrilar cellulose
NFC – Nanofibrilar cellulose
NMR - Nuclear magnetic resonance spectroscopy
PCC – Precipitated calcium carbonate
SAXS - Small Angle X-ray Scattering
SEM - Scanning Electron Microscopy
TEM - Transmission electron microscopy
TEMPO - - N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
TGA - Thermogravimetric analysis
TG-MS - Thermal Gravimetric Mass Spectrometry
TOCN – TEMPO oxidized cellulose nanofibrils
XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy
X-mCT - X-ray micro-computed tomography

Coimbra, DEQ/FCTUC, 14 de Janeiro de 2019

A handwritten signature in blue ink, reading "Paulo Jorge Tavares Ferreira". The signature is written in a cursive style with a large initial 'P' and a long horizontal stroke at the end.

Paulo Jorge Tavares Ferreira