



**Iman Omeragic**

Dissertação em Engenharia de Materiais

**Materiais com Coloração Estrutural  
derivados de Celulose Nanocristalina  
obtidos a partir da Pasta de Celulose  
*Kraft de Eucalyptus globulus***

**Orientador:** Doutora Susete Fernandes, Investigadora, Departamento de Ciência dos Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

**Co-orientador:** Mestre António Paulo Mendes de Sousa, Investigador, Instituto de Investigação da Floresta e Papel, The Navigator Company

**Júri**

**Presidente:** Doutor João Paulo Miranda Ribeiro Borges, Professor Associado com Agregação do Departamento de Ciência dos Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa;

**Arguente:** Doutora Ana Catarina Rodrigues Trindade, Investigadora do CENIMAT/i3N da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

**Vogal:** Mestre António Paulo Mendes de Sousa, Investigador, Instituto de Investigação da Floresta e Papel, The Navigator Company



**Materiais com Coloração Estrutural derivados de Celulose Nanocristalina obtidos a partir da Pasta de Celulose Kraft de *Eucalyptus Globulus***

Copyright © Iman Omeragic, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2019.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## Agradecimentos

---

Em primeiro lugar quero agradecer à Instituição Faculdade de Ciências e Tecnologia que me acolheu durante cinco anos da minha vida e me proporcionou todas as ferramentas necessárias para poder chegar à etapa onde estou e me encontro de momento. Quero agradecer ao meu Departamento de Ciência dos Materiais, bem como ao laboratório CENIMAT|I3N, por me terem possibilitado a realização desta dissertação a nível de equipamentos e de disponibilidade.

Quero agradecer mesmo muito à minha orientadora, Doutora Susete Fernandes, sem dúvida a principal responsável pela realização e concretização deste projeto. Lembro-me da sua imediata disponibilidade na ajuda de criação de um novo tema de tese especificamente para mim, quando todos os temas do meu agrado tinham sido atribuídos a outros estudantes e outros professores recusaram a disponibilização de novos temas. Admiro-a muito pela sua extrema organização, a sua capacidade de foco e profissionalismo em tudo que faz. Agradeço pelo seu esforço, dedicação e disponibilidade que me deu a mim e dá a cada aluno, porque nota-se perfeitamente que gosta daquilo que faz!

Quero agradecer a todos os professores que passaram pelo meu percurso académico, cada um de vós deixou em mim uma aprendizagem, academicamente não seria a pessoa que sou hoje sem o vosso contributo!

Obrigada também ao Diogo Saraiva, a pessoa que mais levou com as minhas dúvidas e me ajudou na tese, quando a Professora Susete não estava presente. Estás em fase de crescimento a nível profissional, mas sem dúvida que serás um grande profissional na tua área e serás bom naquilo que fizeres, porque quando se gosta daquilo que se faz, as coisas fluem naturalmente. A tua prestabilidade e espírito de entreajuda a qualquer pessoa que te procure é simplesmente de louvar, nunca mudes e obrigada por todas as vezes que me ajudaste e disponibilizaste o teu tempo para a construção desta tese!

Um obrigada muito especial à Rafaela, que acompanhou o meu trabalho desde o início e sempre se prontificou a ajudar-me em tudo. Acho que és uma pessoa muito criativa a nível profissional, trabalhas com gosto, paixão e sobretudo dedicação. Admiro imenso a tua coragem em viajar para outro continente, a tua capacidade de integração, adaptação e sobretudo a tua força de vontade, não é para qualquer pessoa! Devias te orgulhar muito da pessoa que és, e obrigada mais uma vez por tudo que fizeste por mim, não me esquecerei!

Quero agradecer muito aos colegas que me marcaram neste percurso universitário, sofremos juntos muitos momentos, mas também saboreamos e partilhamos muitas vitórias. Simplesmente obrigada pelo companheirismo, a amizade, o carinho, os conselhos e as brincadeiras que tornaram este longo e “massante” percurso, mais fácil de ultrapassar. Um obrigada ao meu amigo e companheiro de guerra Litchy, ao Castro, Hugo, Godinho, Jandira e outros. Sem vocês este caminho seria muito mais difícil, são amizades que levo para a vida independentemente do tempo e do espaço.

Por último, um grande obrigada que quero dar à minha querida mãe, que desde sempre tem sido um pai e uma mãe para mim. À pessoa que mais amo e admiro pela força de vontade, uma verdadeira guerreira cujos passos vou sempre querer seguir. Obrigada mãe por todas as vezes que me motivaste neste curso, mesmo à longa distância, pois nem sempre foi fácil, principalmente sem ti a meu lado. Sempre acreditaste em mim, nas minhas capacidades, e sempre deste o máximo de ti para poder prosseguir financeiramente neste percurso, mesmo que isso significasse abdicares de ti e das tuas prioridades, tantas vezes. Estou aqui, consegui chegar à reta final. Eu fiz-te uma promessa, que iria acabar o curso em cinco anos e como sempre cumpro as minhas promessas. A partir daqui as coisas vão mudar para melhor, é outra promessa que te faço.

Quero agradecer mais uma vez do fundo do meu coração a cada indivíduo mencionado neste texto, que passaram e deixaram uma marca na minha vida, porque mais importante do que estarmos em constante busca do conhecimento é mesmo a relação com a nossa família, os amigos, os colegas...sem estes nada é possível nem concretizável.

Este trabalho foi financiado pelo sub-projeto 15, Biorefinaria II, no âmbito do projeto InPaCTUS - Produtos e Tecnologias Inovadores a partir do Eucalipto, nº 21 874, co-financiado PORTUGAL 2020, Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional e por COMPETE 2020 nº 246/AXIS/ II/2017 e também por fundos concedidos pelo FEDER através do Programa COMPETE 2020, Fundos Nacionais, através da FCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia e também pelo POR Lisboa2020 ao abrigo dos projetos POCI –

01-0145-FEDER-007688 (Referenciar UID/CTM/50025) e PTDC/CTM-REF/30529/2017 (NanoCell2SEC), e também da rede M-ERA.NET pelo projeto com referência M-ERA-NET2/0007/2016 (CellColor).

Simplemente obrigada!



Cofinanciado por:



UNIÃO EUROPEIA  
Fundo Europeu  
de Desenvolvimento Regional

## Resumo

---

A celulose nanocristalina (CNC), produto de alto valor acrescentado, apresenta-se como um produto muito atrativo já que possui propriedades únicas como elevado módulo de Young, elevada leveza e razão de forma. Adicionalmente, e quando suspensa em água, auto-organiza-se numa fase líquida cristalina podendo originar membranas estruturalmente coloridas.

O objetivo desta dissertação foi o de produzir CNC a partir de pasta celulósica *Kraft* de *Eucalyptus globulus* através de hidrólise ácida baseada em metodologia descrita na literatura. Com este trabalho pretendeu-se estabelecer relações entre as matérias primas utilizadas, condições experimentais do processo químico e propriedades dos produtos finais obtidos.

As matérias primas utilizadas e os produtos produzidos foram caracterizados por diversas técnicas, tais como reflexão total atenuada (ATR-IVTF), análise de elementos (AE), difração de raios-X (XRD), calorimetria diferencial de varrimento (DSC), microscopia de força atómica (MFA), microscopia ótica de luz polarizada (MOLP) e espectroscopia de ultravioleta-visível-infravermelho próximo (UV-VIS-NIR). Os resultados obtidos confirmaram a produção de partículas com forma anisotrópica e dimensões na ordem dos nanómetros. Em suspensão aquosa estas nanopartículas deram origem a fase líquida cristalina nemática quiral e as imagens obtidas por MOLP permitiram identificar as texturas características desta. Membranas preparadas a partir destas suspensões aquosas apresentaram coloração estrutural, o que comprova a conservação de um arranjo nemático quiral após evaporação do solvente.

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do sub-projeto 15, Biorefinaria II, com título “Produção de micro e nanocelulose fibrilada e nanoceluloses cristalinas”, do Projeto InPaCTUS- Produtos e Tecnologias Inovadores a partir do Eucalipto com o número 21 874.

**Palavras-chave:** CNC, pasta *Kraft*, fase líquida cristalina nemática quiral, coloração estrutural

---



## Abstract

---

Cellulose nanocrystals (CNC), high added value product, presents itself as a very attractive product as it has unique properties like high Young's modulus, lightweight and high aspect ratio. Additionally, when suspended in water, it self-organizes into a crystalline liquid phase which may originate structurally colored membranes.

The aim of this dissertation was to produce CNC from *Eucalyptus globulus* Kraft pulp through acid hydrolysis based on methodology described in the literature. This work aimed to establish relationships between the raw materials used, experimental conditions of the chemical process and properties of the final products obtained.

The raw materials used, and the products produced were characterized by various techniques such as Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), elemental analysis (EA), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), atomic force microscopy (AFM), polarized optical microscopy (POM), and near-infrared-visible-ultraviolet (UV-VIS-NIR) spectroscopy. The results confirmed the production of anisotropic particles with sizes on nanometer scale. In aqueous suspension these nanoparticles gave rise to the chiral nematic crystalline liquid phase and the images obtained by POM allowed to identify its characteristic textures. Membranes prepared from these aqueous suspensions structural coloration proved the conservation of a chiral nematic arrangement after solvent evaporation.

This work was developed under sub-project 15, *Biorefinaria 2*, entitled "Production of micro- and nano-fibrillated cellulose and cellulose nanocrystal", from the InPaCTUS Project - Innovative Products and Technologies from Eucalyptus, reference number 21 874.

**Keywords:** CNC, *Kraft* pulp, chiral nematic crystalline liquid phase, structural coloration

---



# Tabela de conteúdos

AGRADECIMENTOS .....	V
RESUMO.....	VII
ABSTRACT .....	IX
TABELA DE CONTEÚDOS .....	XI
LISTA DE FIGURAS.....	XIII
LISTA DE TABELAS .....	XV
ABREVIATURAS .....	XVII
<i>Contexto e Motivação</i> .....	1
1 INTRODUÇÃO.....	3
1.1 <i>Eucalyptus globulus</i> .....	3
1.2 <i>Celulose: estrutura e aplicações</i> .....	3
1.3 <i>Tipos de nanoceluloses</i> .....	4
1.4 <i>Síntese de CNC</i> .....	5
1.5 <i>Filmes coloridos derivados de fases líquidas cristalinas</i> .....	6
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	9
2.1 <i>Produção de CNC</i> .....	9
2.2 <i>Caracterização</i> .....	11
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	13
3.1 <i>Síntese: rendimentos e melhorias efetuadas ao processo hidrolítico</i> .....	13
3.2 <i>Caracterização da pasta Fardo e das CNCs</i> .....	18
3.3 <i>Diagrama de fase e filmes de FLC</i> .....	30
4 CONCLUSÕES E PROJEÇÕES FUTURAS.....	37
5 REFERÊNCIAS.....	41
6 INFORMAÇÃO DE SUPORTE.....	45



## Lista de figuras

FIGURA 1.1 - FOTOGRAFIAS DA ESPÉCIE <i>EUCALYPTUS GLOBULUS</i> ENCONTRADA NA NATUREZA (A) CAULE (FOTOGRAFIA UTILIZADA SOB OS TERMOS DA LICENÇA CC BY-SA 4.0 OBTIDA PELO CARLOS VALENZUELA, MÉXICO) , (B) FOLHAS E FLOR (FOTOGRAFIA UTILIZADA SOB OS TERMOS DA LICENÇA CC BY-SA 2.0 OBTIDA PELO JOAN SIMON, BARCELONA, ESPANHA). IMAGENS ADAPTADAS DE [14, 15] .....	3
FIGURA 1.2 - ESTRUTURA QUÍMICA DO MONÓMERO DE CELULOSE E OS SEUS CONSTITUINTES, TORCIDOS ENTRE SI SOBRE LIGAÇÕES (1-4) GLICOSÍDICAS.....	4
FIGURA 1.3 (A) – REPRESENTAÇÃO IDEALIZADA DE UMA FIBRA DE CELULOSE COM A DISPOSIÇÃO DAS ZONAS CRISTALINAS E AMORFAS ANTES E DEPOIS DA HIDRÓLISE ÁCIDA (COPYRIGHT©2014 H.V. LEE ET AL., SOB A LICENÇA CREATIVE COMMONS ATTRIBUTION LICENSE) [33] (B) IMAGEM DE MET DE CNC DERIVADA DE EUCALIPTO (AUTOR IMAGEM ADAPTADA COPYRIGHT©2014 H.V. LEE ET AL., SEGUNDO OS TERMOS DA LICENÇA CC BY 3.0) [34] .....	6
FIGURA 1.4 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA: A) ESTRUTURA DA FASE NEMÁTICA E B) ESTRUTURA DA FASE NEMÁTICA QUIRAL COM MEIO PASSO. NOTE-SE QUE APESAR DA REPRESENTAÇÃO APRESENTAR MOLÉCULAS/UNIDADES SEPARADAS, O MEIO EM QUE ESTÃO INSERIDAS É CONTÍNUO. ....	7
FIGURA 3.1 - ESQUEMA REACIONAL DA HIDRÓLISE ÁCIDA COM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : A) UNIDADE REPETITIVA DA CELULOSE A CELOBIOSE, B) CNC ONDE R = -H OU -SO <sub>3</sub> H <sup>+</sup> .....	13
FIGURA 3.2 - GRÁFICO DOS RENDIMENTOS DO PROCESSO DE SÍNTESE DAS CNCs DERIVADAS DA PASTA FARDO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DA REAÇÃO DE HIDRÓLISE. ....	15
FIGURA 3.3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ETAPAS PRESENTES NO PROCESSO DE HIDRÓLISE ÁCIDA, COM AS RESPECTIVAS DURAÇÕES DE CADA PROCESSO, ANTES DAS MELHORIAS IMPLEMENTADAS. A) HIDRÓLISE ÁCIDA EFETUADA NO REATOR, B) QUENCHING DA REAÇÃO, C) PROCESSO DE CENTRIFUGAÇÃO, D) PROCESSO DE DIÁLISE, E) CONCENTRAÇÃO EM PEG, F) OBTENÇÃO DAS CNCs CONCENTRADAS. ....	17
FIGURA 3.4 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ETAPAS PRESENTES NO PROCESSO DE HIDRÓLISE ÁCIDA, COM AS RESPECTIVAS DURAÇÕES DE CADA PROCESSO DEPOIS DE IMPLEMENTADAS AS MELHORIAS DESENVOLVIDAS. A) HIDRÓLISE ÁCIDA EFETUADA NO REATOR, B) QUENCHING DA REAÇÃO, C) PROCESSO DE CENTRIFUGAÇÃO, D) APLICAÇÃO DO MÉTODO DE CONGELAÇÃO/DESCONGELAÇÃO, E) PROCESSO DE DIÁLISE, F) OBTENÇÃO DE CNCs CONCENTRADAS. ....	17
FIGURA 3.5- ESPETROS IV-TF DAS AMOSTRAS DE A) PF, B) CNC45, c) CNC50 E D) CNC55.....	18
FIGURA 3.6 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS A) PF, B) CNC45, c) CNC50, D) CNC55. FOI DESENHADA UMA BASELINE A VERMELHO PARA FACILITAR O CÁLCULO DO IC .....	21
FIGURA 3.7 – A) E B) IMAGENS DE MOLP DE FIBRAS INDIVIDUAIS DAS FONTES DE CELULOSE DE PASTA FARDO. CAPTURA DAS IMAGENS FEITAS EM MODO TRANSMISSÃO, ENTRE POLARIZADORES LINEARES CRUZADOS. ESCALA DE AMBAS AS IMAGENS: 100 µm. ....	24
FIGURA 3.8 - IMAGENS DE MFA CAPTURADAS, EM MODO "TAPPING", DE SUSPENSÕES DE CNC PREPARADAS A PARTIR DE UMA SUSPENSÃO DE CNC 0,01% DE CONCENTRAÇÃO DAS AMOSTRAS DE A) CNC45, B) CNC50 E C) CNC55.....	25
FIGURA 3.9 - CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO RELATIVAS AOS COMPRIMENTOS (GRÁFICO À ESQUERDA) E DIÂMETROS (GRÁFICO À DIREITA), RESPECTIVAMENTE, DAS AMOSTRAS DE A) CNC45, B) CNC50 E C) CNC55, DETERMINADA POR MEDIÇÃO DE 120 PARTÍCULAS. ....	25
FIGURA 3.10 - EVOLUÇÃO DO COMPRIMENTO E DO DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS NANOCRISTALINAS SEGUNDO A TEMPERATURA HIDROLÍTICA DO PROCESSO. ....	26
FIGURA 3.11 - GRÁFICO DA RAZÃO DE FORMA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DO PROCESSO HIDROLÍTICO. PARA O CÁLCULO DA RAZÃO DE FORMA FORAM UTILIZADAS 120 AMOSTRAS DE PARTÍCULAS DE CNC.....	26
FIGURA 3.12 - TERMOGRAMA DAS AMOSTRAS DE PF, CNC45, CNC50 E CNC55. OS EVENTOS TERMAIS DELINEADOS A CINZENTO APENAS SE APLICAM ÀS AMOSTRAS DE CNC. ....	28
FIGURA 3.13 – TERMOGRAMA DA AMOSTRA DE PF COM AS RESPECTIVAS TEMPERATURAS DE ONSET, OFFSET E DE DEGRADAÇÃO. FORAM DESENHADAS LINHAS AUXILIARES (A MANGENTA), PARA O CÁLCULO DESTAS MESMAS TEMPERATURAS. ....	29
FIGURA 3.14- CURVAS DSC DAS AMOSTRAS DE PF, CNC45, CNC50 E CNC55.....	30

FIGURA 3.15 - FOTOGRAFIA DAS SUSPENSÕES DA AMOSTRA DE CNC50 UTILIZADAS NA PREPARAÇÃO DO DIAGRAMA DE FASES COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES EM P/P OBTIDA ENTRE POLARIZADORES LINEARES CRUZADOS. ESCALA: 1 CM. ....	31
FIGURA 3.16 - GRÁFICO DA FUNÇÃO DA FRAÇÃO VOLÚMICA ANISOTRÓPICA $\Phi$ EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO MÁSSICA DE CNC DA AMOSTRA DE CNC50 .....	32
FIGURA 3.17 - ESQUEMA ILUSTRATIVO DO CAPILAR DE VIDRO UTILIZADO PARA VISUALIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES AO MOLP, COM AS RESPECTIVAS ZONAS 1) ANISOTRÓPICA, 2) INTERMÉDIA, 3) ISOTRÓPICA. ....	32
FIGURA 3.18 - FOTOGRAFIAS OBTIDAS ATRAVÉS DO MOLP COM AUXÍLIO DE POLARIZADORES LINEARES CRUZADOS DOS CAPILARES DA AMOSTRA DE CNC50 COM AS RESPECTIVAS CONCENTRAÇÕES EM P/P. 1) ZONA ANISOTRÓPICA, 2) ZONA INTERMÉDIA, 3) ZONA ISOTRÓPICA. ESCALA DE TODAS AS IMAGENS 50 $\mu$ M, COM EXCEÇÃO DA IMAGEM 1) DA CONCENTRAÇÃO DE 3,0% EM QUE A ESCALA É 100 $\mu$ M. ....	34
FIGURA 3.19 – REPRESENTAÇÃO DOS COMPRIMENTOS MÉDIOS DOS PASSOS DA FLC NEMÁTICA QUIRAL EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CNC PARA O SISTEMA LIOTRÓPICO CNC50/H <sub>2</sub> O, APÓS 3 SEMANAS EM EQUILÍBRIO. PARA A DETERMINAÇÃO DOS VALORES MÉDIOS DO PASSO FORAM UTILIZADAS 20 MEDIÇÕES INDIVIDUAIS PARA CADA CONCENTRAÇÃO. ....	35
FIGURA 3.20 – FOTOGRAFIAS CAPTADAS AO MOLP DE FILME PREPARADOS A PARTIR DE UMA SUSPENSÃO COM A CONCENTRAÇÃO DE 4,0% P/P DA AMOSTRA DE CNC50. FOI UTILIZADO EM A) LUZ CIRCULARMENTE POLARIZADA À ESQUERDA, B) LUZ CIRCULARMENTE POLARIZADA À DIREITA. BARRA DE ESCALA: 20 $\mu$ M.....	36
FIGURA 3.21 - CURVAS DOS ESPETROS DE REFLETÂNCIA DO FILME DA AMOSTRA DE CNC50 DE 4,0% P/P DE CNCs. A) CURVA OBTIDA COM LUZ CIRCULARMENTE POLARIZADA À ESQUERDA, B) CURVA OBTIDA COM LUZ CIRCULARMENTE POLARIZADA À DIREITA .....	36
FIGURA 6.1 - HISTOGRAMAS REPRESENTATIVOS DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DOS COMPRIMENTOS E DIÂMETROS DAS PARTÍCULAS DA AMOSTRA DE CNC45. ....	45
FIGURA 6.2- HISTOGRAMAS REPRESENTATIVOS DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DOS COMPRIMENTOS E DIÂMETROS DAS PARTÍCULAS DA AMOSTRA DE CNC50. ....	45
FIGURA 6.3- HISTOGRAMAS REPRESENTATIVOS DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DOS COMPRIMENTOS E DIÂMETROS DAS PARTÍCULAS DA AMOSTRA DE CNC55. ....	45
FIGURA 6.4 - FOTOGRAFIAS OBTIDAS ATRAVÉS DO MOLP COM AJUDA DE POLARIZADORES LINEARES CRUZADOS DA ZONA ISOTRÓPICA (ZONA 3) DOS CAPILARES DA AMOSTRA DE CNC45. AS CONCENTRAÇÕES EM PESO VARIAM: A) 1,5%, B) 2,0%, C) 2,5%, D) 3,0%, E) 3,0% E F) 4,0% P/P. ESCALA: 50 $\mu$ M. ....	46
FIGURA 6.5 - FOTOGRAFIAS OBTIDAS ATRAVÉS DO MOLP COM AJUDA DE POLARIZADORES LINEARES CRUZADOS DA ZONA INTERMÉDIA (ZONA 2) DOS CAPILARES DA AMOSTRA DE CNC45. AS CONCENTRAÇÕES EM PESO VARIAM: A) 1,5%, B) 2,0%, C) 2,5%, D) 3,0%, E) 4,0% E F) 4,0% P/P. ESCALA: 50 $\mu$ M.....	46
FIGURA 6.6 - FOTOGRAFIAS OBTIDAS ATRAVÉS DO MOLP COM AJUDA DE POLARIZADORES LINEARES CRUZADOS DA ZONA ANISOTRÓPICA (ZONA 1) DOS CAPILARES DA AMOSTRA DE CNC45. AS CONCENTRAÇÕES EM PESO VARIAM: A) 1,5%, B) 2,0%, C) 2,5%, D) 3,0%, E) 4,0% E F) 4,0% P/P. ESCALA: 50 $\mu$ M. ....	47
FIGURA 6.7 - FOTOGRAFIAS OBTIDAS ATRAVÉS DO MOLP COM AJUDA DE POLARIZADORES LINEARES CRUZADOS DA ZONA ISOTRÓPICA (ZONA 3) DOS CAPILARES DA AMOSTRA DE CNC55. AS CONCENTRAÇÕES EM PESO VARIAM: A) 1,5%, B) 2,0%, C) 3,0%, D) 3,5%, E) 4,0% E F) 4,0% P/P. ESCALA: 50 $\mu$ M.....	47
FIGURA 6.8 - FOTOGRAFIAS OBTIDAS ATRAVÉS DO MOLP COM AJUDA DE POLARIZADORES LINEARES CRUZADOS DA ZONA INTERMÉDIA (ZONA 2) DOS CAPILARES DA AMOSTRA DE CNC55. AS CONCENTRAÇÕES EM PESO VARIAM: A) 1,5%, B) 2,0%, C) 3,0%, D) 3,5%, E) 4,0% E F) 4,0% P/P. ESCALA: 50 $\mu$ M. ....	48
FIGURA 6.9 - FOTOGRAFIAS OBTIDAS ATRAVÉS DO MOLP COM AJUDA DE POLARIZADORES LINEARES CRUZADOS DA ZONA ANISOTRÓPICA (ZONA 1) DOS CAPILARES DA AMOSTRA DE CNC55. AS CONCENTRAÇÕES EM PESO VARIAM: A) 1,5%, B) 2,0%, C) 3,0%, D) 3,5%, E) 4,0% E F) 4,0% P/P. ESCALA: 50 $\mu$ M.....	48

## Lista de tabelas

TABELA 2.1 - RESUMO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS SÍNTESES DE CNC EFETUADAS E AS RESPETIVAS NOMENCLATURAS ATRIBUÍDAS.....	10
TABELA 3.1 - RENDIMENTOS OBTIDOS DO PROCESSO DE HIDRÓLISE ÁCIDA DAS AMOSTRAS DE HCNC-62, CNC45, CNC50, CNC55 E CNC65. ....	14
TABELA 3.2 - RESULTADOS DA PERCENTAGEM DOS ELEMENTOS QUÍMICOS DETERMINADOS POR ANÁLISE ELEMENTAR, PRESENTE NAS AMOSTRAS PF, CNC45, CNC50 E CNC55, COMPARATIVAMENTE AO PREVISTO PARA A CELULOSE PURA.....	19
TABELA 3.3 - VALORES DETERMINADOS PARA O GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DE GRUPOS SULFATO POR 100 UNIDADES DE AGP, REPRESENTADOS POR N E GS, PARA CADA AMOSTRA DE CNC. ....	20
TABELA 3.4- LOCALIZAÇÕES DOS PICOS ASSOCIADOS AOS RESPETIVOS PLANOS CRISTALINOS DA CELULOSE TIPO I. VALORES EXPERIMENTAIS COMPARADOS AOS VALORES ENCONTRADOS NA LITERATURA DE CNCs E DA PASTA KRAFT BRANQUEADA. AM = REGIÃO AMORFA.....	22
TABELA 3.5- VALORES CALCULADOS DE Ic PARA CADA UMA DAS AMOSTRAS ESTUDADAS. ....	23
TABELA 3.6- PERCENTAGENS DOS RESÍDUOS DE CARBONO OBTIDOS DAS AMOSTRAS DE PF, CNC45, CNC50 E CNC55 APÓS DEGRADAÇÃO TÉRMICA ATÉ 900 °C.....	30



## Abreviaturas

<b>AGP</b>	Unidade Glicopiranososa
<b>CNC</b>	Celulose Nanocristalina
<b>CDV</b>	Calorimetria Diferencial de Varrimento
<b>FLC</b>	Fase Líquida cristalina
<b>GP</b>	Grau de polimerização
<b>GS</b>	Grau de sulfatação
<b>ITO</b>	Óxido de Índio e Estanho
<b>IV-TF</b>	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
<b>MCC</b>	Celulose Microcristalina
<b>MET</b>	Microscópio eletrônico de transmissão
<b>MFA</b>	Microscópio de Força Atômica
<b>MOLP</b>	Microscópio Ótico de Luz Polarizada
<b>P</b>	Passo da hélice
<b>PEG</b>	Polietilenoglicol
<b>TGA</b>	Análise Termogravimétrica
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>XRD</b>	Difração de Raio X



## Contexto e Motivação

Com o declínio do uso do papel de impressão e escrita na última década nos países desenvolvidos, as empresas produtoras de pasta celulósica e papel são obrigadas a expandir o seu portfólio de produtos a soluções de alto valor acrescentado [1, 2].

A *The Navigator Company* é uma empresa portuguesa que produz pasta de celulose, papel, papéis tipo *tissue*, além de se dedicar à gestão sustentável da floresta com programas de florestação e produção de energia a partir da biomassa. Exporta produtos num valor aproximado de 1% do produto interno bruto (PIB) para cerca de 130 países, sendo a terceira maior empresa exportadora em Portugal. Apresenta-se com uma referência nacional com um modelo de negócios alicerçado na investigação e na inovação tecnológica, com forte colaboração com as universidades portuguesas e um centro de investigação dedicado, o Instituto de Investigação da Floresta e Papel (Raiz)[3].

Neste sentido, este projeto pretende abrir novos campos de aplicações para a pasta celulósica produzida pela *The Navigator Company*, nomeadamente através da produção de celulose nanocristalina (CNC) a partir da pasta celulósica branqueada de eucalipto derivada de *Eucalyptus globulus* (*Bleached Eucalyptus kraft Pulp*).

As CNCs apresentam propriedades muito interessantes tais como elevada leveza, elevada razão de forma, elevada área superficial e elevado módulo de Young, sendo um tópico muito estudado na última década pela comunidade científica e industrial, principalmente como reforço em materiais compósitos. O processo de hidrólise ácida, do qual derivam, pode induzir a introdução de cargas electronegativas na superfície das nanofibrilas e em determinadas condições, quando suspensas em água, auto organizam-se numa fase líquida cristalina (FLC). Esta mesofase pode dar origem a materiais com propriedades óticas muito interessantes, tais como a coloração estrutural [4, 5].

É importante salientar que as CNCs são na sua grande maioria produzidas pelo processo de hidrólise ácida recorrendo ao ácido sulfúrico podendo-se variar diversos parâmetros para a sua obtenção. Rendimentos superiores aos 20% podem ser obtidos com concentrações de ácido sulfúrico em meio reacional baixo (14-40% p/p), contudo estas condições experimentais não induzem a introdução de grupos sulfato na superfície das CNC. Vários estudos encontrados na literatura mostram que apenas para elevadas concentrações de ácido (superiores a 50% p/p) se verifica a introdução de grupos sulfato, sendo normalmente obtidos rendimentos de cerca de 20% [6-8].

O objetivo principal deste trabalho será atingir rendimentos superiores aos 20%, com vista a reduzir possíveis custos de produção. De igual modo, pretende-se obter produtos que possibilitem a auto-organização nas FLCs e destas fabricar filmes com coloração estrutural.

Esta dissertação está dividida em quatro partes fulcrais. Na primeira parte, a introdução, estão descritos e explicados conceitos relativos à estrutura da celulose, à celulose nanocristalina e à sua síntese, bem como à formação de FLC e à produção de filmes com coloração estrutural. A segunda parte incide sobre os materiais e métodos utilizados nas sínteses efetuadas e as técnicas de caracterização aplicadas às matérias primas, bem como aos produtos finais. Na terceira parte é feita

uma análise e discussão aos resultados obtidos, apresentando os rendimentos de cada síntese e é onde estão descritas as medidas implementadas no processo de hidrólise ácida de forma a torná-lo mais eficiente. Aqui estão também descritos todos os resultados e análises pertinentes acerca das caracterizações efetuadas, bem como do diagrama de fases e dos filmes preparados. Por fim, apresentam-se as principais conclusões tecidas ao longo deste estudo e são elaboradas algumas considerações para trabalho a desenvolver no futuro.

# 1 Introdução

## 1.1 *Eucalyptus globulus*

A espécie *Eucalyptus globulus* (*E. globulus*) (Figura 1.1) pertence à família *Myrtaceae* e foi originada na Austrália tendo sido introduzida em diversos países como Portugal, em meados do século XIX [9]. É utilizada para obtenção de madeira, para extração de celulose e também na produção de óleos ricos em 1,8-epoxi-*p*-metano (*Eucalyptol*), de grande relevância para a indústria farmacêutica [10], que possuem propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias, antifúngicas e antibacterianas[11]. Os produtos derivados desta espécie são aplicados em diversos sectores da indústria tal como construção, papel, têxtil, perfumaria e farmacêutica [11].

O *E. globulus* tem na sua composição cerca 75% de polissacarídeos, dos quais cerca de 56% são celulose e os restantes 19% correspondem a compostos como as hemiceluloses. A lenhina complementa os restantes 25%. Importa salientar que fatores como a idade e a região onde esta espécie cresce poderão influenciar as características finais da celulose extraída [12, 13].



Figura 1.1 - Fotografias da espécie *Eucalyptus globulus* encontrada na Natureza (a) caule (Fotografia utilizada sob os termos da licença CC BY-SA 4.0 obtida pelo Carlos Valenzuela, México) , (b) folhas e flor (Fotografia utilizada sob os termos da licença CC BY-SA 2.0 obtida pelo Joan Simon, Barcelona, Espanha). Imagens adaptadas de [14, 15]

## 1.2 Celulose: estrutura e aplicações

Estima-se que a produção anual de celulose seja equivalente a 180 bilhões de toneladas, representando o maior reservatório de carbono orgânico no mundo [16, 17]. Sendo o biopolímero natural mais abundante na terra apresenta baixa densidade, é não tóxico e destaca-se por ser uma fonte de matéria prima renovável e biodegradável [18, 19]. É comercializado a baixo custo devido à sua grande disponibilidade, sendo sintetizado por diversos organismos como plantas, tunicatos, algas, fungos e algumas espécies de bactérias [5, 20]. As principais fontes de celulose são porém a madeira e plantas como o cânhamo, linho, juta e o algodão [21-23]. Este biopolímero é o principal constituinte da parede celular das plantas conferindo às mesmas firmeza e rigidez devido à sua densa e ordenada

estrutura cristalina [18]. Não é digerido pelo ser humano, porém serve de alimento a diversas espécies de animais, os quais possuem a enzima necessária para a digerir, a celulase. Na indústria a sua principal aplicação é o fabrico da pasta celulósica, papel e manufatura de fibras têxteis sintéticas, apresentando também outras aplicações de grande importância.

A manipulação química da celulose na escala industrial, da qual se destaca o desenvolvimento de esteres e éteres levou à obtenção de novos materiais, tais como a hidroxipropilcelulose (HPC), acetato de celulose (AC), etil celulose (EC) e nitrato de celulose (NC), entre outros. Hoje em dia estes derivados são utilizados em revestimentos, materiais compósitos, tintas, filmes óticos, membranas, hidrogéis, cosméticos, fármacos e géneros alimentícios [22-24]. Alguns derivados da celulose, tais como a HPC e EC podem formar FLC quando dispersas em determinados solventes, característica que é atribuída à assimetria dos carbonos das unidades glicopiranosas por introdução dos substituintes hidroxipropil- e etil- na cadeia polimérica [25].

À escala molecular, a celulose é composta por cadeias lineares de unidades de  $\beta$ -D-glucopiranosose [24] que se conetam entre si por ligações (1-4) glicosídicas, formando microfibrilas [26], sendo a celobiose a sua unidade repetitiva [27], tal como demonstrado na Figura 1.2.

Contém grupos hidroxilo (OH) que formam ligações por pontes de hidrogénio intramoleculares dentro da mesma molécula celulósica, e ligações intermoleculares entre cadeias celulósicas adjacentes, tornando-as impenetráveis a água. Estas ligações são responsáveis pela elevada ordem da estrutura cristalina tridimensional da celulose e pela sua insolubilidade em água e em solventes orgânicos tradicionais [23, 28]. A média de unidades de glucose numa molécula geralmente varia entre 3,000 e 10,000 dependendo sempre da origem da própria celulose [29].

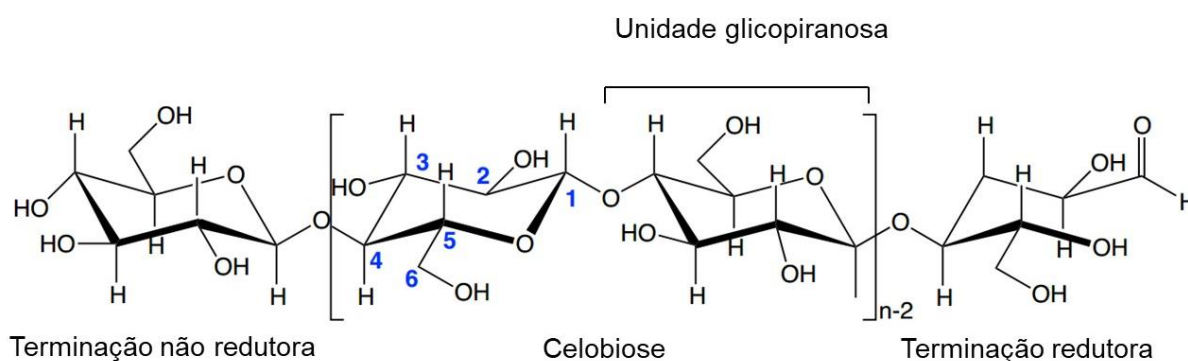


Figura 1.2 - Estrutura química do monómero de celulose e os seus constituintes, torcidos entre si sobre ligações (1-4) glicosídicas.

### 1.3 Tipos de nanoceluloses

A celulose, além de uma fonte vastíssima de diversos derivados, pode também ser classificada, conforme o tamanho de partícula ou fibra, em: celulose microcristalina (CMC), a qual é parcialmente

despolimerizada e purificada; celulose nanofibrilada (CNF), obtida pelo processo de fibrilação mecânica da celulose [22]; celulose bacteriana (CB) sintetizada por bactérias, com elevada pureza, cristalinidade e elevado grau de polimerização; e a celulose nanocristalina (CNC), produzida por hidrólise ácida, sendo o foco deste estudo. Cada tipo de partícula referido difere entre si relativamente ao tamanho, morfologia, cargas superficiais e cristalinidade, propriedades que se irão refletir no produto final quando efetuados processos de hidrólise.

As nanopartículas de celulose nanocristalina têm uma gama de diâmetros entre 3 e 20 nm, tendo como comprimento valores compreendidos entre 100 e 250 nm. Devido ao seu reduzido tamanho, a CNC tem uma elevada área superficial sendo um material bastante leve [22, 23].

#### 1.4 Síntese de CNC

A produção de suspensões coloidais estáveis de celulose nanocristalina via hidrólise ácida com ácido sulfúrico foi primeiramente registada por Ranby (1951). Este cientista propôs que a celulose derivada de madeira e algodão era composta por cordas micelares que eram "cortadas" em micelas pela hidrólise ácida [5, 30]. Em 1992, J.-F. Revol *et al.* mostram que as suspensões aquosas das CNCs se auto-organizavam numa fase líquida cristalina nemática quiral, as quais podiam ser preservadas após evaporação do solvente dando origem a produtos iridescentes [31]. Contudo, apesar dos diversos estudos efetuados no grupo do Prof D. G. Grey durante essa década, só 10 anos depois este material desperta grande interesse na comunidade científica [22]. Desde então, a procura de novas aplicações relativamente a este material tem sido incessante [25, 32].

A celulose é composta por microfibrilas constituídas por regiões cristalinas e amorfas, tal como ilustrado na Figura 1.3 a). No processo hidrolítico as regiões amorfas são hidrolisadas e degradadas em produtos solúveis por serem mais suscetíveis ao ataque do ácido, enquanto as regiões cristalinas geralmente se mantêm intactas [22, 23]. As regiões cristalinas obtidas apresentam comprimentos na ordem dos nanómetros como se pode verificar na imagem de microscopia eletrónica de transmissão (MET) na Figura 1.3 b).

Deste modo, a hidrólise da celulose leva ao decréscimo do grau de polimerização (GP) da celulose. Quando se atinge o GP pretendido, o ácido é diluído, as impurezas e as zonas amorfas são removidas através de centrifugação, filtração e diálise, neutralizando-se assim a suspensão [5, 22].

Na hidrólise ácida diversos parâmetros experimentais podem ser controlados, tais como a natureza e concentração do ácido, o tempo de reação, a temperatura de reação e a razão ácido/celulose [5]. Diversos ácidos são utilizados nesta etapa embora os ácidos sulfúrico e o clorídrico serem os mais utilizados por serem ácidos fortes [5], outros ácidos como o ácido fosfórico e o ácido maleico são também utilizados [23]. Por exemplo, para o ácido sulfúrico o intervalo de concentrações mais utilizado é de 60-65% p/p [5] em água, sendo a concentração de 65% p/p a mais utilizada, enquanto a temperatura de reação está compreendida entre 20°C e 70°C [23, 28].

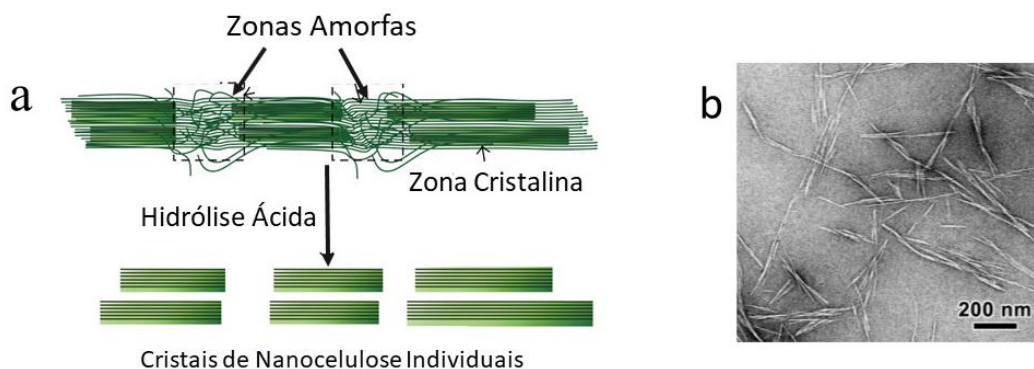


Figura 1.3 (a) – Representação idealizada de uma fibra de celulose com a disposição das zonas cristalinas e amorfás antes e depois da hidrólise ácida (*Copyright*© 2014 H.V. Lee et al., sob a licença *Creative Commons Attribution License*) [33] (b) Imagem de MET de CNC derivada de Eucalipto (autor imagem adaptada *Copyright*© 2014 H.V. Lee et al., segundo os termos da licença CC BY 3.0) [34]

Quanto maior for o tempo e a temperatura de reação, maior será a cristalinidade do material obtido, menor o GP, menor o tamanho dos cristalitos e maior área superficial [23, 28]. Na indústria, o rendimento é o fator chave na determinação da qualidade do processo de hidrólise relacionando-se com o GP da CNC. O grau de sulfatação (GS), que se traduz na quantidade de ester grupos sulfato ( $-\text{OSO}_3\text{H}^+$ ) introduzidos na superfície de CNC aquando da reação, aumenta com a concentração do ácido e é de extrema importância para a estabilização da dispersão de CNCs nos solventes [8, 35]. Os grupos sulfato são os responsáveis por conferir estabilidade eletrostática as CNC facilitando a dispersão dos nanocristais [36].

### 1.5 Filmes coloridos derivados de fases líquidas cristalinas

Os cristais líquidos são considerados estados intermédios de matéria, entre sólidos cristalinos e líquidos isotrópicos, em que sólidos possuem organização espacial e orientacional a longa distância e os líquidos isotrópicos não possuem qualquer estrutura organizacional [37]. A fase nemática uniaxial é um tipo de mesofase que não apresenta ordem posicional, mas possui alguma ordem orientacional de longo alcance, ou seja, os eixos maiores das partículas ou moléculas elipsoidais estão orientados segundo uma determinada direção preferencial no espaço, segundo o seu vetor diretor ( $n$ ) (**Erro! A origem da referência não foi encontrada.** a).

Tal como outros derivados de celulose, a própria CNC possui a capacidade de formar uma fase líquida cristalina nemática quiral, ou também chamada de fase colestérica, quando suspensa em água, a qual se designa por liotrópica. Esta fase está dependente da concentração das partículas suspensas em água e apresenta uma concentração crítica a partir da qual se verifica a formação da fase líquida cristalina, contudo abaixo desta concentração a suspensão tem um comportamento de líquido isotrópico

A observação da FC em suspensões aquosas de CNC, foi primeiramente descrita em 1992 por Revol *et al.* e até aos dias de hoje as investigações científicas nesta área não têm cessado [20, 22]. A fase líquida cristalina nemática quiral consiste numa sobreposição contínua de planos empilhados de moléculas/partículas em média alinhadas ao longo de seu vetor diretor, ou seja, é como se fosse um conjunto de camadas nemáticas sobrepostas, com a orientação do vetor diretor de cada camada nemática a rodar de um plano para o outro, formando uma hélice, Figura 1.4 b). Quando este vetor diretor completa uma volta, a isto dá-se o nome de passo ( $P$ ) ou *pitch*.

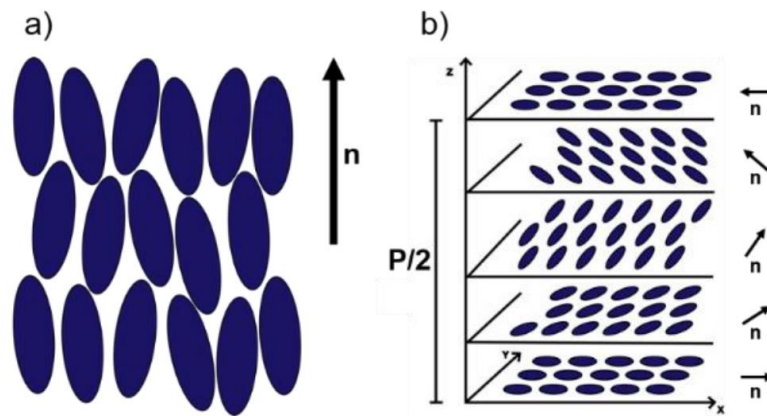


Figura 1.4 - Representação esquemática da: a) Estrutura da fase nemática e b) Estrutura da fase nemática quiral com meio passo. Note-se que apesar da representação apresentar moléculas/unidades separadas, o meio em que estão inseridas é contínuo.

Quando a CNC é extraída de pastas lignocelulósicas usando hidrólise ácida com ácido sulfúrico, é possível obter uma suspensão aquosa de nanopartículas estável, isto é não se verifica deposição das CNCs no fundo do recipiente, devido à densidade de carga negativa introduzida na superfície das CNCs durante o processo [5]. Se a concentração da suspensão aumentar, por exemplo através da evaporação de água, com o tempo, ocorre uma reorientação das partículas formando-se um cristal líquido nemático quiral e atingindo-se a concentração crítica deste, forma-se uma fase nemática quiral ordenada ou anisotrópica. Neste ponto é possível observar uma separação de fases: a fase isotrópica que fica na parte superior e a anisotrópica que fica na parte inferior da solução. Se uma luz branca incidir perpendicularmente ao plano da FLC, a amostra irá refletir a luz num comprimento de onda semelhante ao valor de  $P$ , descrita pela equação de *de Vries* [38]:

$$\lambda_0 = nP \sin \theta$$

onde  $\lambda_0$  é o comprimento de onda refletido,  $n$  o índice de refração médio do material,  $P$  o valor do passo da estrutura nemática quiral e  $\theta$  é o ângulo que a luz incidente faz com o plano da FLC [20].

Considerando que o valor do índice de refração da CNC é cerca de 1,56 [39] se o valor do passo da hélice for da ordem de grandeza da centena dos nanómetros a estrutura irá refletir luz na região do comprimento de onda do visível do espectro eletromagnético [5]. Esta fase tem características óticas bastante peculiares: birrefringência, iridescência, reflexão seletiva da luz circularmente polarizada à esquerda e transmissão da luz circularmente polarizada à direita. O mesmo fenómeno é observado na natureza nas exocutículas de insetos como nos *Plusiotis batesi* ou *Plusiotis optima*, onde apenas a luz circular polarizada à esquerda é seletivamente refletida pela estrutura nemática quiral presente na exocutícula [20].

Depois de se deixar evaporar o solvente de uma suspensão de CNC, conseguem-se obter filmes com coloração que deriva da organização estrutural das CNCs na nanoescala, sendo isto a etapa final da fase experimental do projeto. Estes filmes possuem diversas colorações que estão intrinsecamente relacionadas com a espessura dos filmes e com o comprimento do passo de cada hélice formada [20].

Até ao momento e relativamente às sínteses de CNCs a partir da espécie *Eucalyptus Globulus*, existem inúmeros exemplos documentados [7, 36, 40-42]. Estas sínteses são feitas a partir da pasta *Kraft* branqueada de eucalipto em que algumas delas se tentou otimizar o processo através do controlo específico de concentração de ácido, temperatura e de tempo reacional, com vista a aumentar o rendimento reacional [7, 42]. De facto, são reportados rendimentos em CNCs superiores a 30% chegando mesmo aos 70% [7], contudo nestes últimos estudos os autores não indicam a formação de FLC.

## 2 Materiais e Métodos

### 2.1 Produção de CNC

#### 2.1.1 Síntese de CNC

Na produção de CNC através do método de hidrólise ácida foram utilizados dois tipos de pasta celulósica: não refinada húmida (designada por pasta húmida) e não refinada seca BEKP (designada por *Fardo* ou *PF*), ambas sem qualquer pré-tratamento. O procedimento de síntese de CNC baseou-se no procedimento descrito por Wang *et al.* [36]. De um modo geral, as pastas celulósicas foram hidrolisadas com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ , 96% pureza, Sigma-Aldrich, previamente diluído para cada uma das sínteses), mantendo o rácio de ácido/celulose de 8:1 p/v, e o tempo de reação de 75 min em todas as sínteses, fazendo variar a temperatura de reação (45 °C, 50 °C, 55 °C e 65 °C), sob constante agitação mecânica. Após os 75min, a reação de hidrólise foi terminada adicionando à mistura reacional resultante água ultrapura tipo II, num volume 10x maior. A mistura deixou-se repousar durante 24h para a sedimentação das CNCs no fundo do recipiente e subsequente remoção do grande volume de sobrenadante. Este processo repetiu-se várias vezes até se atingir um pH de aproximadamente 0,9. De seguida procedeu-se a lavagem por centrifugação sucessiva da suspensão (a 12000 rpm, 20 min cada ciclo, utilizando a centrífuga *Thermo Scientific Heraeus Multifuge X1R Centrifuge Series*). O sobrenadante foi recolhido depois de apresentar uma coloração turva, indicativa da presença de CNCs que se libertaram do aglomerado sólido (com pH do sobrenadante a partir de 1,4). No final deste processo obteve-se um grande volume de suspensão, cerca de 600ml, que foi colocado em diálise, salienta-se que a suspensão estava bastante diluída. Neste sentido, para reduzir o volume da suspensão final verificou-se que, ao congelar e descongelar a suspensão, as nanopartículas de CNC agregavam-se e ficavam concentradas na parte inferior do frasco e a parte sobrenadante sem a presença de CNCs. Deste modo foi possível remover a parte superior e aumentar a concentração de CNC em suspensão, método de que designámos de “concentração por congelação/descongelação”. Este método permitiu evitar um grande volume de suspensões em diálise.

Após processo de concentração por congelação/descongelação, procedeu-se à diálise da suspensão com as partículas de CNC utilizando membranas de diálise Spectrum Spectra/Por® 4 (12-14 kDa) e água ultrapura tipo II, mantendo uma troca da água de diálise diária durante aproximadamente um mês ou até não se verificar variação pH da água. A água ultrapura tipo II utilizada em todo o processo de síntese foi obtida por um sistema de purificação da marca Elix Advantage 3.

Na etapa seguinte, recorrendo a um homogenizador ultrassónico Hielscher UP400S e 3 ciclos de sonicação de 20 min, (ponta de 460 W, 24 kHz, ajuste do ciclo a 0,85 e 80% de amplitude, gama de energias 902-278 kJ/g) dispersaram-se as CNCs, com o objetivo de desfazer os aglomerados de partículas macroscopicamente visíveis. Cada suspensão foi dividida em duas partes, em que uma parte foi diluída a 1% de concentração de CNC, para ser seca por liofilização e a outra parte foi concentrada recorrendo a um processo de osmose com uma solução aquosa de polietilenoglicol (PEG) preparada a 15% p/p de concentração p/p (35 kDa, Aldrich) [43]. A suspensão de CNC foi colocada em

membranas de diálise (Thermo Scientific Snake Skin, 3,5 kDa) e colocada na solução de PEG entre 8 a 12 horas.

A tabela seguinte resume as condições experimentais de cada uma das 6 sínteses efetuadas.

Tabela 2.1 - Resumo das condições experimentais das sínteses de CNC efetuadas e as respetivas nomenclaturas atribuídas

Amostra	Concentração de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% p/p)	Temperatura de Reação (°C)	Tipo de Pasta
HCNC50-64	64	50	Húmida
HCNC50-62	62	50	Húmida
CNC45	62	45	PF
CNC50	62	50	PF
CNC55	62	55	PF
CNC65	62	65	PF

### 2.1.2 Obtenção de diagramas de fases dos sistemas liotrópicos CNC/H<sub>2</sub>O

Foram preparadas suspensões com diversas concentrações em CNC das sínteses de CNC45, CNC50 e CNC55 para elaboração do diagrama de fases de fração anisotrópica em função da concentração. Para tal efeito, utilizaram-se as suspensões concentradas em polietilenoglicol, procedendo à sua diluição para diversas concentrações entre 1,5% e 4,0% p/p. Cada solução preparada foi dispersa com recurso à sonicação (com tempos variáveis entre 7 e 13 min) até não se observarem macroscopicamente agregados de CNCs. Os parâmetros utilizados neste processo foram os descritos anteriormente (secção 1.4). As suspensões aquosas de CNC foram deixadas em repouso durante aproximadamente um mês para a formação de FLCs. Após este período, foram observadas entre polarizadores cruzados.

Para observação a MOLP preparam-se capilares de vidro retangulares (VidroTubes™, 50x4 mm, percurso ótico de 0,4 mm) com todas as suspensões obtidas, os quais foram selados em ambos os lados com resina epóxi Araldite® para evitar evaporação de solvente e a consequente alteração da concentração. Os capilares de vidro foram deixados verticalmente em repouso durante aproximadamente três semanas para formarem FLC e serem observados em MOLP.

### 2.1.3 Produção filmes de CNC com coloração estrutural

Filmes de CNC foram preparados através do método de deposição de uma gota de suspensão e evaporação do solvente numa atmosfera controlada, recorrendo a uma metodologia desenvolvida pelo

grupo de investigação que permite obter filmes sem o efeito de *coffee stain* [44]. O efeito *coffee stain* consiste num padrão característico deixado pelas gotas de café, que se forma devido à elevada taxa de evaporação do solvente na periferia da gota, ou linha de contato, depositando nesta uma maior quantidade de partículas de café [45]. Foram utilizados substratos de vidro com camada de óxido de índio e estanho (ITO) a  $100 \Omega/\square$  (15x15x0.7 mm), hidrofóbica, sendo produzidas duas réplicas para cada amostra de diferente concentração. A exposição a luz UV dos substratos de vidro foi feita no aparelho Novascan PSD-UV. Gotas de 10µl foram colocadas em substratos previamente tratados para diminuir a hidrofobicidade.

## 2.2 Caracterização

### 2.2.1 Caracterização Química

Foi efetuada a espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) com recurso a um espetrómetro PerkinElmer Spectrum Two, equipado com um elemento universal ATR (Perkin Elmer Ltd, Bucks, UK). Os espetros foram adquiridos, para todas as amostras, a uma temperatura de 20 °C num intervalo espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 0,5  $\text{cm}^{-1}$  e um ângulo de incidência de 45°.

### 2.2.2 Caracterização estrutural e dimensional

Foram obtidas curvas de difração de raio-X (XRD, PANalytical, modelo X'Pert Pro) para análise estrutural das amostras numa geometria de Bragg-Brentano com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) a 45 kV e 40 mA e um com detetor X'Celerator. Os difratogramas obtiveram-se numa amplitude angular  $2\theta$  de 10 a 40° com um passo de 0,0501°.

Foi efetuada a análise termogravimétrica (TG/DSC) às amostras em estudo recorrendo a um calorímetro diferencial de varrimento com analisador térmico, (Netzsch 449 F3 Jupiter®) utilizando um intervalo de temperaturas entre 20 e 900 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de azoto.

Para a caracterização topográfica das superfícies das CNCs, do seu comprimento e diâmetro médios, foi utilizada a técnica de MFA (microscopia de força atómica) com o sistema Asylum Research MFP-3D Standalone em modo *tapping*, com sondas de silicone Olympus AC160TS de MFA (frequência de varrimento de 300 kHz,  $k=26 \text{ N/m}$ ). A suspensão de CNC a observar ao MFA foi preparada a uma concentração de 0,01% p/p, passando pelo processo de sonicação onde foi aplicada uma energia de 9,4 J/g de CNC. A suspensão resultante foi depositada num substrato de vidro com camada de mica (Muscovite Mica, V-5 da Electronic Microscopy Sciences) utilizando uma micropipeta *Easy 40+*. As imagens capturadas no MFA foram processadas e analisadas com auxílio do *software Gwyddion* (2.50,

<http://gwyddion.net>). Para cada determinação de comprimento e diâmetro médios, utilizou-se uma contagem aleatória de 100 partículas individuais de CNC.

### 2.2.3 Caracterização Ótica

Para a captura das imagens das fibras foram preparadas suspensões de 0,1% p/p da pasta húmida e da pasta *Fardo*, e as mesmas foram deixadas em agitação constante para a sua dispersão durante um período de 16 horas. Tiraram-se várias imagens às fibras da fonte celulósica *Fardo* para se medir no total uma quantidade de 60 fibras, para o cálculo do comprimento médio de fibra. As medições das fibras foram feitas com o auxílio do *software ImageJ* (versão 1,52a).

Foi utilizado um microscópio ótico Olympus BX-51 de luz polarizada com uma fonte de luz fria Olympus KL2500 para observação das amostras. Recorreu-se ao uso de polarizadores cuja luz é circularmente polarizada à direita e à esquerda, em modo de refletância. Também se recorreu ao uso de polarizadores lineares cruzados em modo ótico de transmitância. Para a captação das imagens ao MOLP foi utilizada uma câmara integrada (Olympus DP73) juntamente com o Olympus Stream Basic 1.9 *software*.

As fotografias das suspensões apresentadas foram obtidas com uma câmara profissional Canon EOS 550D, equipada com lentes da Canon EFS 60mm Macro, colocando as amostras entre polarizadores lineares cruzados ou com um filtro. Foram feitos espectros de reflexão dos filmes com espectrómetro Sarspec, utilizando o *software* Lightscan 1.1.17, em modo Sense+.

### 2.2.4 Determinação dos rendimentos

Os rendimentos obtidos das CNCs nos processos de hidrólise ácida foram calculados através do método gravimétrico em que o solvente com pelo menos 7 alíquotas de suspensão, foi evaporado até peso contante a uma temperatura de 50 °C. A massa é considerada constante quando três medições consecutivas não apresentam variações. A concentração de CNC em suspensão é determinada pela diferença de pesos. Sabendo a concentração e o volume da suspensão foi possível calcular os respetivos rendimentos. Os valores dos rendimentos foram determinados imediatamente a seguir à etapa de diálise.

### 3 Resultados e Discussão

O objetivo desta dissertação foi a produção de CNC a partir de pasta celulósica *Kraft* de *Eucalyptus globulus*, através do processo de hidrólise ácida, com ácido sulfúrico, e a formação de FLC nemática quiral com as CNCs obtidas. Pretendeu-se estabelecer relações entre a temperatura reacional do processo efetuado, o rendimento obtido e as propriedades do produto final. Deste modo, sintetizaram-se CNCs utilizando duas fontes distintas, uma pasta que continha uma elevada humidade (77,7%), e uma pasta seca, a pasta *Fardo*. Variou-se também a temperatura de reação do processo (45 °C, 50 °C, 55 °C e 65 °C) com o intuito de estudar a influência da temperatura no rendimento de reação e propriedades das CNCs obtidas. Foram feitas caracterizações a nível estrutural, morfológico e químico aos produtos obtidos, comparando-os com a sua matéria prima.

A segunda parte desta dissertação prende-se com a preparação de suspensões de CNCs em que se verificasse a auto-organização num arranjo nemático quiral. Para tal prepararam-se suspensões aquosas de CNCs com diferentes concentrações de nanopartículas. Estas foram usadas na preparação de um diagrama de FLC, de forma a calcular a fração volúmica anisotrópica presente em cada suspensão. Texturas características da fase líquida cristalina foram observadas por microscopia em algumas das suspensões. Foram preparados filmes derivados de suspensões com diferentes concentrações de CNCs, de forma a observar a obtenção de filmes com cor estrutural. Para facilitar a discussão de todas as caracterizações efetuadas os resultados obtidos do material precursor e dos produtos finais serão apresentados em conjunto.

#### 3.1 Síntese: rendimentos e melhorias efetuadas ao processo hidrolítico

Na Figura 3.1 está representado o esquema reacional da hidrólise ácida de celulose com o ácido sulfúrico.

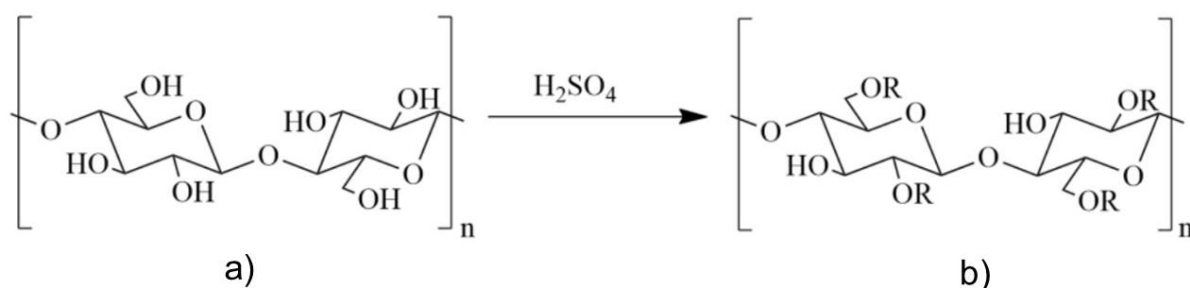


Figura 3.1 - Esquema reacional da hidrólise ácida com  $H_2SO_4$ : a) unidade repetitiva da celulose a celobiose, b) CNC onde  $R = -H$  ou  $-SO_3H^+$ .

Das 6 sínteses efetuadas apenas se calcularam rendimentos das amostras de HCNC50-62, CNC45, CNC50, CNC55 e CNC65. A síntese com referência HCNC50-64 deu origem a um produto reacional com coloração preta, resultante da carbonização do material celulósico. Os rendimentos determinados para cada síntese apresentam-se na Tabela 3.1 e no gráfico da Figura 3.2. No gráfico excluiu-se a amostra HCNC50-62 para uma comparação mais rigorosa entre os rendimentos, visto que a fonte inicial da amostra HCNC50-62 e das restantes amostras estudadas não é a mesma.

Tabela 3.1 - Rendimentos obtidos do processo de hidrólise ácida das amostras de HCNC-62, CNC45, CNC50, CNC55 e CNC65.

Amostra	Rendimento obtido (%)	Observações
HCNC50-62	8,3	Leve degradação: carbonização
CNC45	18,4	-
CNC50	18,7	-
CNC55	31,4	-
CNC65	25,6	Leve degradação: carbonização

Pela tabela conclui-se que a amostra que obteve o menor rendimento foi a HCNC50-62, que teve como fonte inicial de celulose a pasta húmida. Pela coloração escura das CNCs das duas sínteses obtidas da pasta húmida (HCNC50-64 e HCNC50-62) após o processo de hidrólise ácida, e pelo rendimento baixo de 8,3 % da amostra HCNC50-62, leva-nos a concluir que este processo de síntese não poderá ser efetuado com pastas húmidas. Teria de se fazer previamente uma secagem à pasta para evaporação da água presente nesta. Nos cálculos efetuados para determinar qual a quantidade de água e ácido a usar, nesta suspensão teve que se considerar a água já presente na pasta húmida (33,3%), o que naturalmente incrementou a concentração do ácido inicial a adicionar à pasta (incremento de 62% p/p para 72% p/p). A concentração do ácido inicial mostrou-se demasiado elevada, o que levou à degradação da pasta de celulose. Na literatura encontram-se também casos reportados que indicam que as pastas que passam por um processo de dispersão e/ou micronização e posterior secagem, tendem a apresentar um melhor rendimento, um menor grau de polimerização e uma maior incorporação de grupos sulfato [46]. Tendo em conta que o produto obtido com esta pasta húmida não foi analisado no âmbito desta dissertação também não se apresentam as caracterizações efetuadas à respetiva pasta.

No gráfico da Figura 3.2, onde se apresentam apenas as amostras obtidas com a mesma fonte de celulose, verifica-se um aumento de rendimento para temperaturas compreendidas entre 45 °C e 55 °C. Este aumento no rendimento deve-se possivelmente à diminuição do grau de polimerização, que se deve às quebras de ligações glicosídicas, e uma conseqüente remoção das zonas amorfas que leva

ao aumento do índice de cristalinidade (IC) que é documentado na secção 3.2 desta dissertação. Os rendimentos da síntese das amostras de CNC45 e CNC50 são mais baixos possivelmente devido a insuficiente depolimerização. Porém entre os 55 °C e os 65 °C ocorre um decréscimo significativo de rendimento que está intrinsecamente relacionado com o nível de sulfatação. Segundo Hamad *et al.* [8] quanto maior o nível de sulfatação dos materiais celulósicos, mais solúveis estes se tornam em H<sub>2</sub>O e menor será o rendimento dos materiais insolúveis. Mais se acrescenta que quanto menor for o grau de polimerização e maior o grau de sulfatação, ocorrerá uma solubilização ou perda de moléculas celulósicas. Isto poderá ser um dos motivos para explicar a diminuição do valor do rendimento do material nanocelulósico após os 55 °C.

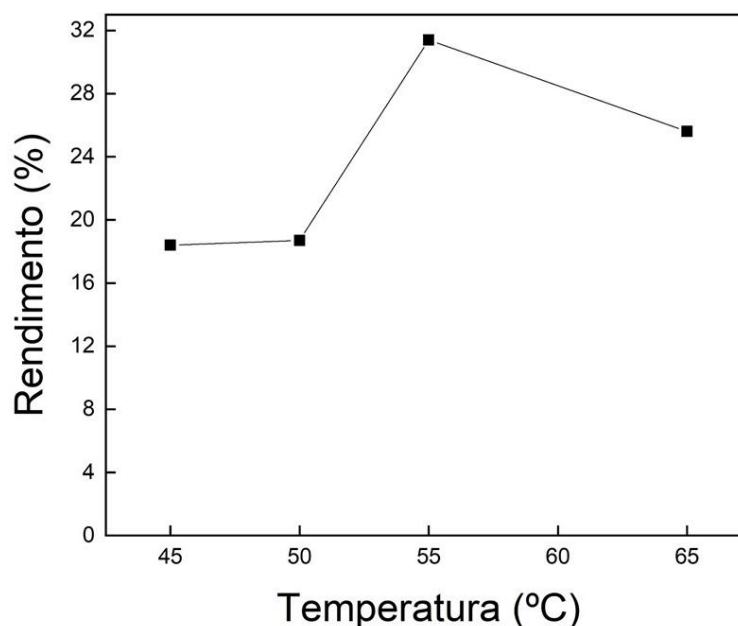


Figura 3.2 - Gráfico dos rendimentos do processo de síntese das CNCs derivadas da pasta *Fardo* em função da temperatura da reação de hidrólise.

É importante referir que maiores taxas de sulfatação são conseguidas apenas com elevadas concentrações em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, contrariamente ao rendimento que sofre um incremento com o decréscimo desta concentração. É necessário ter em conta o compromisso entre o grau de sulfatação vs. rendimento, pois se o grau de sulfatação for baixo, corre-se o risco da não formação das FLC.

Comparando os valores obtidos com os valores encontrados na literatura na qual se baseou o procedimento experimental [7], (aprox. 70% de rendimento para uma concentração de 62% p/p), conclui-se que os rendimentos experimentais que se obtiveram foram baixos. Uma das possibilidades que explicam este baixo rendimento poderá ser a ausência de pré-tratamento mecânico feito às fibras que foi aplicado no trabalho de Chen *et al.* No seu trabalho, as fibras celulósicas de pasta *Kraft* branqueada foram submetidas a um tratamento mecânico de desintegração, numa suspensão a 5% em sólido, num desintegrador de pastas, que leva à separação de fibras interlaçadas. Posteriormente os autores procederam à secagem a vácuo desta pasta, bem como a secagem ao ar, até se chegar a

uma taxa de humidade no máximo de 8%. Este tratamento de desintegração das fibras, à posteriori, terá facilitado a penetração da solução com o ácido sulfúrico nas fibras, levando a um maior ataque das zonas amorfas e, conseqüentemente, a uma maior produção de CNC. Outra das possibilidades para estes baixos rendimentos obtidos poderá ser a elevada espessura de parede das fibras da pasta Fardo, que poderá ter dificultado a penetração do ácido sulfúrico nestas, bem como a introdução de grupos sulfato.

No processo químico de produção de CNCs, desde a hidrólise ácida com  $H_2SO_4$  até se obter uma suspensão estável de nanocristais de celulose, é necessário passar por diversas etapas que estão representadas no esquema da Figura 3.3. Cada uma destas etapas tem uma duração específica, as quais se tentaram otimizar reduzindo o seu tempo de execução. A primeira melhoria prende-se com a redução no tempo que se levava a centrificar a suspensão depois do processo de *quenching*. Verificou-se que se deixássemos a suspensão de um dia para o outro, devido à força gravítica, todas as partículas ficavam depositadas no fundo do frasco. Por um processo de decantação, assistido por um pipetador automático, foi possível reduzir grandemente o volume de suspensão a centrifugar que passou de 3 L para cerca de 900 mL. De igual modo e após várias sínteses verificou-se que as CNCs ficavam totalmente suspensas quando a mistura reacional apresentava um pH aproximadamente igual a 0,9. Assim, em vez de fazermos o processo de lavagem na centrífuga, conseguimos diminuir o número de lavagens do produto após a etapa b) (ver Figura 3.4). Isto permitiu reduzir a duração da etapa de centrifugação de 15 para 3 dias, pois as CNCs começaram a suspender nos tubos de centrífuga logo após a segunda lavagem com água ultrapura tipo II.

Outra melhoria efetuada que conseguiu reduzir uma grande quantidade de volume da suspensão a ser dialisada foi obtida por um método que designámos por congelação e descongelação (ver Figura 3.4). Ao congelar e descongelar a suspensão, verificou-se que as nanopartículas se agregavam no fundo do recipiente, permitindo uma remoção eficiente do sobrenadante com ausência das nanopartículas. Este novo método permitiu evitar a necessidade de concentrar a suspensão (com recurso a um processo osmótico ou centrifugação com elevada força gravítica) antes de diálise ou ter um volume muito elevado de suspensão em diálise. No entanto é importante salientar que este novo método só foi possível aplicar antes do processo de diálise, porque depois desta, as nanopartículas já não se agregavam ao serem congeladas e descongeladas. A diálise é um processo onde são removidas moléculas de  $H_2SO_4$  que não reagiram, polícarboidratos pequenos, vestígios de hemicelulose e/ou lenhina que possam ter ficado retidos na suspensão. Além disso, este processo parece estabilizar a suspensão, já que após a diálise se obtém uma espécie de gel e não se observa macroscopicamente deposição das partículas no fundo do recipiente. Supomos que após a diálise as moléculas têm uma maior estabilidade electrostática, a qual não é perturbada no ato de congelação da suspensão, não sendo possível a sua agregação no fundo do recipiente como se verificou antes da diálise. No final do processo, antes das melhorias obtinham-se grandes volumes de suspensão com uma concentração aproximada de 0,3% p/p de CNCs, enquanto que depois das melhorias implementadas foi possível obter suspensões com uma concentração de aproximadamente 2,0 % p/p. Assim, o processo completo de hidrólise ácida e de obtenção de suspensões estáveis de CNC, passou de uma duração de aproximadamente de um mês e dezoito dias, para uma duração de apenas um mês

e oito dias (redução de cerca de 21%) , melhorias que poderão ser determinantes e introduzir alterações no processo, quando aplicadas à escala industrial, onde a redução máxima do fator tempo desempenha um papel de grande interesse económico.

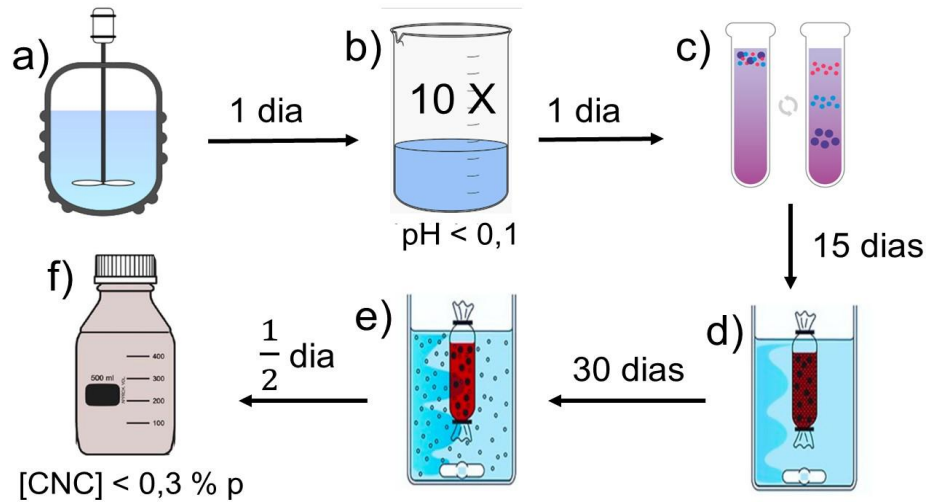


Figura 3.3 - Representação esquemática das etapas presentes no processo de hidrólise ácida, com as respetivas durações de cada processo, antes das melhorias implementadas. a) Hidrólise ácida efetuada no reator, b) *Quenching* da reação, c) Processo de centrifugação, d) Processo de diálise, e) Concentração em PEG, f) Obtenção das CNCs concentradas.

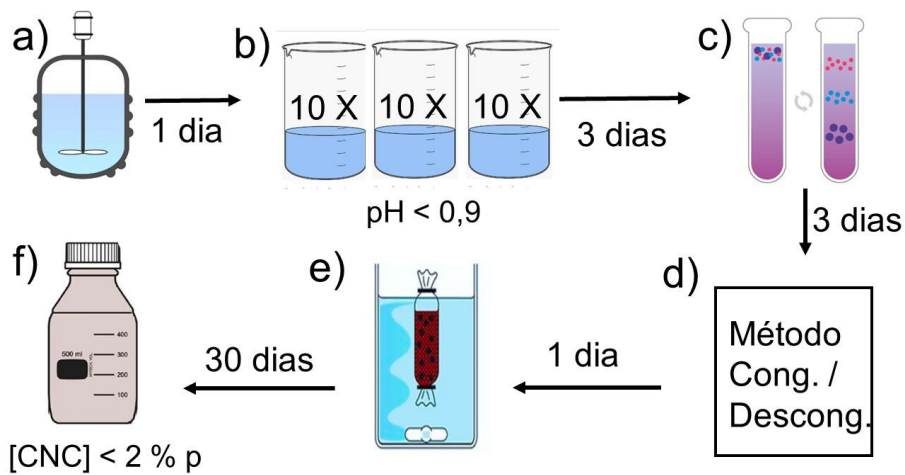


Figura 3.4 - Representação esquemática das etapas presentes no processo de hidrólise ácida, com as respetivas durações de cada processo depois de implementadas as melhorias desenvolvidas. a) Hidrólise ácida efetuada no reator, b) *Quenching* da reação, c) Processo de centrifugação, d) Aplicação do método de congelação/descongelação, e) Processo de diálise, f) Obtenção de CNCs concentradas.

### 3.2 Caracterização da pasta Fardo e das CNCs

Para a caracterização das CNCs produzidas pelas técnicas de IV-TF, XRD, AE e TG/DSC, procedeu-se à diluição da suspensão obtida a 1% e posterior liofilização. Na Figura 3.5 estão representados os quatro espectros de IV-TF relativos a pasta *Fardo* e às amostras com a referência CNC45, CNC50 e CNC55.

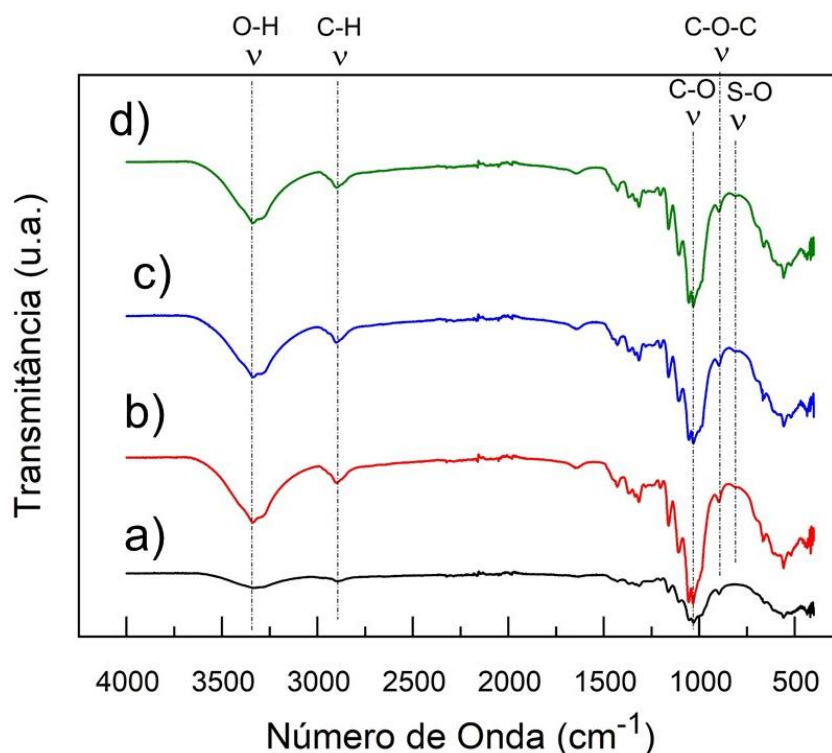


Figura 3.5- Espectros IV-TF das amostras de a) PF, b) CNC45, c) CNC50 e d) CNC55

Em todas as amostras analisadas se podem observar as bandas de absorção características da celulose, indicadas na Figura 3.5. Estas bandas de absorção correspondem todas a vibrações de estiramento de ligações, representadas pela letra grega  $\nu$ . A banda de absorção associada ao número de onda  $3400\text{ cm}^{-1}$  corresponde à ligação O-H, sendo indicativa da presença de ligações por pontes de hidrogénio. As bandas de absorção a  $2900\text{ cm}^{-1}$  e a  $1060\text{ cm}^{-1}$  correspondem as ligações C-H e C-O, respetivamente. A banda a  $890\text{ cm}^{-1}$  corresponde a ligações C-O-C e é a que está presente em ligações glicosídicas  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) [47].

Detetou-se também a presença de outra banda, apenas nas amostras de CNCs, associada ao estiramento de ligações S-O, correspondente ao número de onda  $817\text{ cm}^{-1}$  relativas ao grupo ester sulfato introduzido aquando do processo hidrolítico. Esta banda de absorção não se observa na amostra da pasta *Fardo*, pois é o material precursor, e, portanto, não sofreu o processo de hidrólise ácida não tendo sido introduzidos os grupos sulfato [48].

É necessário referir que o processo de hidrólise ácida introduz na superfície das nanopartículas grupos ester sulfato. A quantificação dos mesmos é relevante dado que confirma o sucesso do processo de síntese. É de notar também que a introdução destas cargas é de suma importância para a estabilidade de suspensões das CNCs em solventes e também na obtenção de fases líquidas cristalinas.

Na Tabela 3.2 estão resumidos os resultados obtidos pela técnica de análise elementar que quantifica 4 elementos químicos detetados (C, H, S e O) em cada uma das amostras estudadas, comparando-os aos valores previstos da celulose pura encontrados na literatura [49]. Note-se, que o valor percentual de oxigénio foi calculado pela diferença entre os outros elementos. Analisando os valores apresentados da amostra PF, conclui-se que as percentagens dos elementos presentes nesta, não se afastam muito das percentagens previstas, porém existe um ligeiro desvio que é potencialmente explicado pela presença de e/ou hemicelulose na fibra.

Tabela 3.2 - Resultados da percentagem dos elementos químicos determinados por análise elementar, presente nas amostras PF, CNC45, CNC50 e CNC55, comparativamente ao previsto para a celulose pura

Amostra	Carbono (p%)	Hidrogénio (p%)	Enxofre (p%)	Oxigénio* (p%)
Celulose pura (Valores previstos)	44,44	6,18	-	49,38
PF	43,11	6,10	0,00	50,79
CNC45	42,23	6,29	0,37*	51,11
CNC50	41,35	6,16	0,36*	52,13
CNC55	41,65	6,05	0,63*	51,67

\*O desvio padrão para o valor percentual do enxofre é 0,3

Tal como esperado, a presença do elemento enxofre foi somente detetada nas amostras de CNC, pois estas foram sujeitas à reação com o ácido H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Comparando os valores da % de S com valores obtidos no estudo comparativo de Michael *et al.* [50], a quantidade de S presente em cada uma das amostras de CNC mostra-se ser baixa. Isto poderá estar relacionado com o facto de as fibras da amostra PF terem uma espessura de parede elevada dificultando a etapa reacional, e estarem agregadas, por não se ter efetuado um pré-tratamento mecânico, levando a uma menor incorporação de grupos sulfato nas nanopartículas de celulose. Os valores presentes na Tabela 3.2, foram utilizados para a determinação da incorporação dos grupos sulfato (-OSO<sub>3</sub>H) na cadeia polimérica. Utilizou-se o

método descrito por Hamad *et al.* [8] para se determinar o grau de substituição (GS) de grupos  $-\text{OSO}_3\text{H}$  por 100 unidades de AGP representadas pela letra n. A fórmula utilizada foi a seguinte:

$$n = \frac{100 \times 162.141 \times S(\%)}{3206.6 - 80.063 \times S(\%)} \quad (1)$$

Onde S (%) representa o conteúdo de enxofre em percentagem, medido pela técnica de análise elementar. Através desta fórmula chegou-se aos valores apresentados na Tabela 3.3 :

Tabela 3.3 - Valores determinados para o grau de substituição de grupos sulfato por 100 unidades de AGP, representados por n e GS, para cada amostra de CNC.

Amostra	$-\text{OSO}_3\text{H}$ por 100 unidades de AGP	$\text{GS}_{-\text{SO}_3\text{H}}$
CNC45	1,89	0,018
CNC50	1,84	0,018
CNC55	3,24	0,032

Comparando os valores obtidos com os apresentados na literatura ( $n=4,7$  para  $T=45\text{ }^\circ\text{C}$ ) [8] , salienta-se que os valores de n obtidos para as 3 amostras de CNC são baixos. Da observação da Tabela 3.3 podemos concluir que para o conjunto de condições experimentais estudadas o fator temperatura de reação irá afetar o GS de síntese para síntese. À medida que se aumenta a temperatura hidrolítica, os resultados obtidos mostram que o número n vai aumentando. É de salientar que o GS não é alterado entre as amostras CNC45 e CNC50. Este resultado poderá estar relacionado com o fato do valor de enxofre estar próximo do limite de detecção do equipamento. Tendo em conta que os valores obtidos são baixos e próximos dos limites de detecção do método, deveríamos utilizar a técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma (ICP) e o método condutimétrico [51, 52]. Estes métodos irão permitir aferir com maior exatidão a influência da temperatura de reação no grau de substituição de grupos ester sulfato.

Uma análise estrutural de difração de raios-X permite entender se o processo de hidrólise ácida irá afetar o tipo de alomorfismo obtido nas nossas amostras de celulose nanocristalina. Além disso, tendo em conta que o modelo proposto para o processo de hidrólise ácida dá origem à remoção de partes amorfas da fibra (Figura 1.3) de celulose e não das cristalinas esta técnica também nos permitirá determinar, embora que empiricamente, se o processo induz tal remoção.

Na Figura 3.6 podem-se observar quatro difratogramas de raios-X, referentes às amostras PF (material de partida), CNC45, CNC50 e CNC 55, respectivamente.

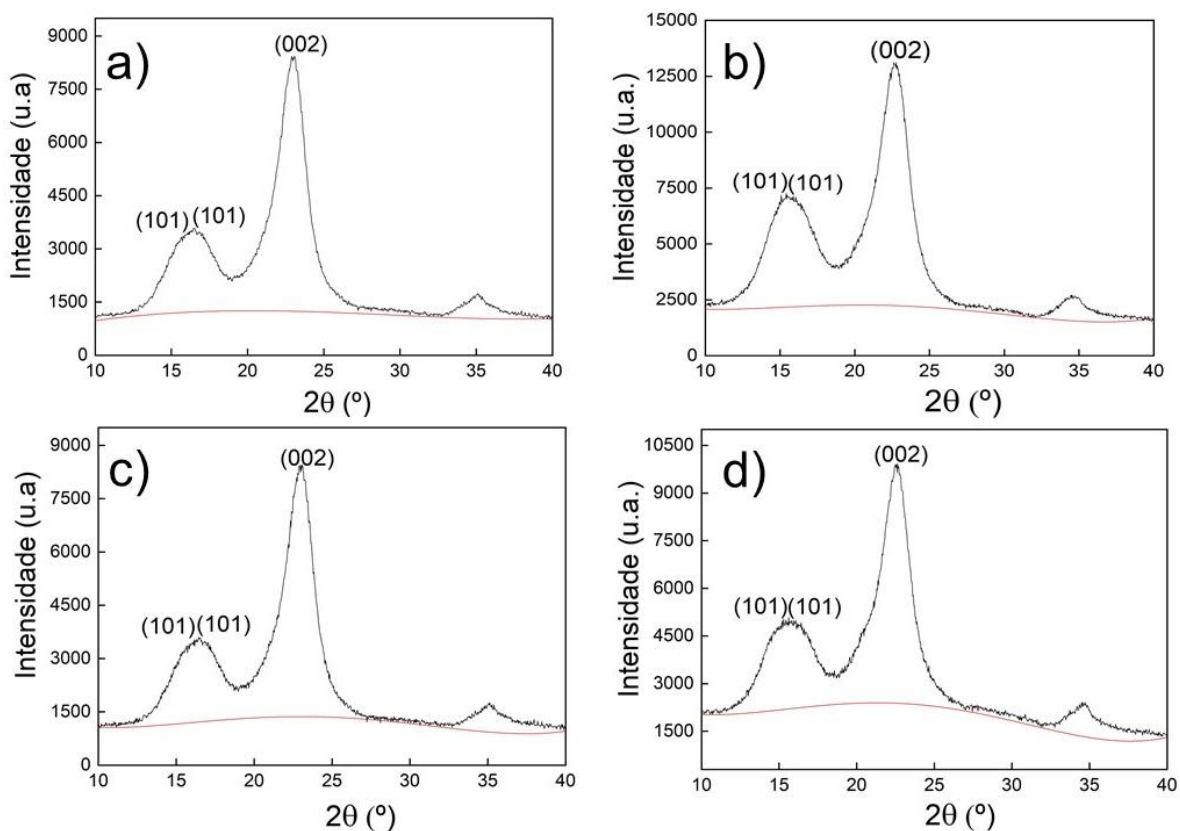


Figura 3.6 - Difratogramas de raios-X das amostras a) PF, b) CNC45, c) CNC50, d) CNC55. Foi desenhada uma baseline a vermelho para facilitar o cálculo do  $I_c$

Em todos os difratogramas, tanto do material precursor como dos produtos obtidos, se podem observar os mesmos picos característicos referentes ao arranjo supramolecular da celulose tipo I $\beta$  [53, 54], o que é um indicativo de que a hidrólise ácida em nada afeta a estrutura organizacional dos nanocristais de celulose. O pico com a maior intensidade, referente a  $2\theta = 23^\circ$  aproximadamente, está associado ao plano cristalográfico (002). Observam-se mais dois picos de menor intensidade, sobrepostos, (101) e (10 $\bar{1}$ ) que correspondem a  $2\theta = 15^\circ$  e  $16,5^\circ$  aproximadamente. A Tabela 3.4 mostra resumidamente a relação entre os planos cristalinos mencionados, e os valores de  $2\theta$  correspondentes, encontrados na literatura e os obtidos nas amostras estudadas.

Pela análise dos valores apresentados na tabela pode-se concluir que os picos de difração obtidos nas amostras de CNC45, CNC50 e CNC55 estão de acordo com valores apresentados na literatura e são correspondentes aos planos cristalinos da celulose tipo I. Na mesma tabela estão indicados os valores de  $2\theta$  correspondentes aos planos cristalinos da pasta Kraft branqueada encontrados na

literatura e os obtidos nas amostras estudadas. Mais uma vez se verifica concordância entre valores de picos da literatura e os obtidos experimentalmente.

Tabela 3.4- Localizações dos picos associados aos respectivos planos cristalinos da celulose tipo I. Valores experimentais comparados aos valores encontrados na literatura de CNCs e da pasta Kraft branqueada. Am = Região amorfa

Amostra	Cr (101)	Cr (10 $\bar{1}$ )	(Am)	Cr (002)
Literatura (CNC) [55]	15,1°	16,7°	18,7°	22,6°
CNC45	14,9°	16,5°	18,8°	22,7°
CNC50	15,2°	16,4°	19,0°	22,9°
CNC55	15,0°	16,5°	18,7°	22,5°
Literatura (Pasta Kraft branqueada)	15,5°	17,1°	18,8°	22,7°
PF	15,7°	17,1°	19,0°	23,0°

Considera-se que o processo de hidrólise ácida remove zonas amorfas da fibra de celulose e mantém as zonas cristalinas, portanto espera-se que o índice de cristalinidade aumente nas CNCs. O método utilizado para o cálculo do índice de cristalinidade foi o método empírico desenvolvido por Segal *et al.* [56], que permite uma rápida comparação entre amostras de celulose. O índice de cristalinidade foi calculado pelo rácio da altura do pico 002 e da altura do mínimo entre os picos 002 e 101, como é demonstrado na Equação 2. Este é um bom método para comparar diferenças relativas entre amostras, sendo desaconselhável para a estimativa da quantidade absoluta de material cristalino e amorfo presente numa amostra de celulose. Dados extraídos dos difratogramas apresentados na Figura 3.6 de XRD de cada amostra, são utilizados na seguinte equação:

$$I_c = \frac{I(002) - I_{am}}{I(002)} \times 100 \quad (2)$$

De onde  $I(002)$  corresponde à intensidade máxima da difração do plano (002), em que  $2\theta$  está compreendido entre 21° e 23°, e  $I_{am}$  é traduzido pela intensidade de difração do material amorfo, onde  $2\theta$  está compreendido entre 18° e 20°, sendo este valor correspondente à intensidade mínima. Na

Tabela 3.5 estão indicados os valores do índice de cristalinidade calculados para cada amostra.

Tabela 3.5- Valores calculados de  $I_c$  para cada uma das amostras estudadas.

Amostra	Índice de Cristalinidade
PF	86,5
CNC45	84,6
CNC50	88,8
CNC55	89,1

Os valores obtidos de  $I_c$  para as CNCs estão de acordo com a literatura [57, 58], porém o valor de  $I_c$  para a pasta *Fardo* está acima de valores encontrados nesta (66-70%) [54, 59]. Esta discrepância de valores possivelmente ocorrerá devido ao método utilizado para o cálculo do  $I_c$ , o método de Segal *et al.*, que não poderá ser considerado como um método absoluto fiável, mas sim como um método comparativo relativamente às amostras que se pretende estudar. De um modo geral, o IC aumenta após o processo de hidrólise ácida do produto, e verifica-se um ligeiro aumento com o incremento da temperatura do processo reacional. A exceção é verificada para a amostra obtida a menor temperatura, onde um ligeiro decréscimo do índice de cristalinidade é observado. De forma a confirmar esta alteração na tendência do aumento da cristalinidade, deveria analisar-se as amostras também por ressonância magnética nuclear em estado sólido ( $^{13}\text{C}$ ), além de repetir a análise por XRD [56].

O processo de hidrólise ácida irá permitir diminuir o tamanho da fibra de celulose, que deverá reduzir as suas dimensões dos micrómetros para os nanómetros. Contudo, antes de analisarmos os produtos obtidos importa saber exatamente a dimensão das fibras que constituem o material de partida. A Figura 3.7 apresenta como exemplo imagens das fibras da pasta *Fardo* que se obtiveram através do microscópio ótico de luz polarizada (MOLP). O fornecedor desta pasta, RAIZ, apresenta um valor de 800  $\mu\text{m}$  como referência para o comprimento médio das fibras da pasta *Fardo*. Deste modo e analisando o intervalo de comprimentos por nós obtidos,  $799 \pm 291 \mu\text{m}$ , podemos dizer que existe uma boa concordância nos resultados obtidos.

Exemplo de imagens topográficas de MFA que se obtiveram das amostras de CNC45, CNC50 e CNC55, presentes na Figura 3.8, confirmam que a produção de materiais à nanoescala foi feita com sucesso. É possível observar partículas em formato de grãos alongados de arroz ou de bastonetes, características de nanocristais de celulose. A diferença de densidades de CNCs entre as imagens deve-se à dispersão heterogênea das mesmas que ocorrem devido ao processo de evaporação.

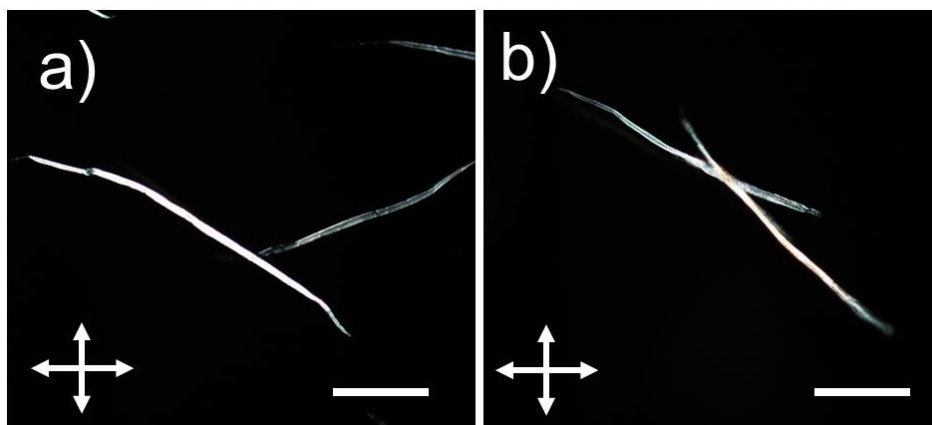


Figura 3.7 – a) e b) Imagens de MOLP de fibras individuais das fontes de celulose de Pasta Fardo. Captura das imagens feitas em modo transmissão, entre polarizadores lineares cruzados. Escala de ambas as imagens: 100  $\mu\text{m}$ .

As dimensões que se obtiveram para os comprimentos de tamanho de partícula das amostras de CNC45, CNC50 e CNC55 foram  $281 \pm 128$  nm,  $227 \pm 82$  nm e  $209 \pm 128$  nm, respetivamente. Estes valores apresentam uma grande dispersão no tamanho de partículas que é dada pelos respetivos desvios padrão. Comparando estes valores com os da literatura ( $150 \pm 50$  nm) [50], conclui-se que os valores obtidos neste estudo são ligeiramente superiores a este intervalo, com causa provável na elevada espessura da parede das fibras do *Eucalypto globulus*, mas tendo em conta o desvio padrão, apresentam-se dentro do respetivo intervalo.

Foram construídos histogramas relativos aos comprimentos e diâmetros das medições efetuadas das diversas nanopartículas, para uma melhor visualização da distribuição dos respetivos tamanhos para cada amostra. Os histogramas apresentam-se nas Figura 6.1 a Figura 6.3 (na secção Informação de suporte).

Nos gráficos da Figura 3.9, estão representadas apenas as curvas de distribuição referentes ao comprimento e ao diâmetro das partículas de CNC medidas pelo MFA das amostras de CNC45, CNC50 e CNC55. Na Figura 3.10 apresentam-se os valores médios e desvio padrão associados obtidos para cada amostra em função da temperatura de reação. Das duas figuras pode salientar-se que com

o incremento da temperatura de reação se verifica a diminuição do tamanho das nanopartículas de CNC, tanto no comprimento como no diâmetro. É possível que com o aumento de temperatura do processo hidrolítico, ocorra uma maior quebra de ligações entre as cadeias celulósicas, resultando isto numa diminuição do grau de polimerização, e conseqüente, diminuição do tamanho das partículas. Salienta-se ainda que o decréscimo na dimensão das nanopartículas não parece ser linear ao aumento da temperatura de reação, contudo 3 pontos não serão suficientes para entender esta tendência. Neste sentido seria importante efetuar, caso se revele interessante a continuação do estudo de produção de CNCs com estas condições experimentais, sínteses com temperaturas de reação intermédias.

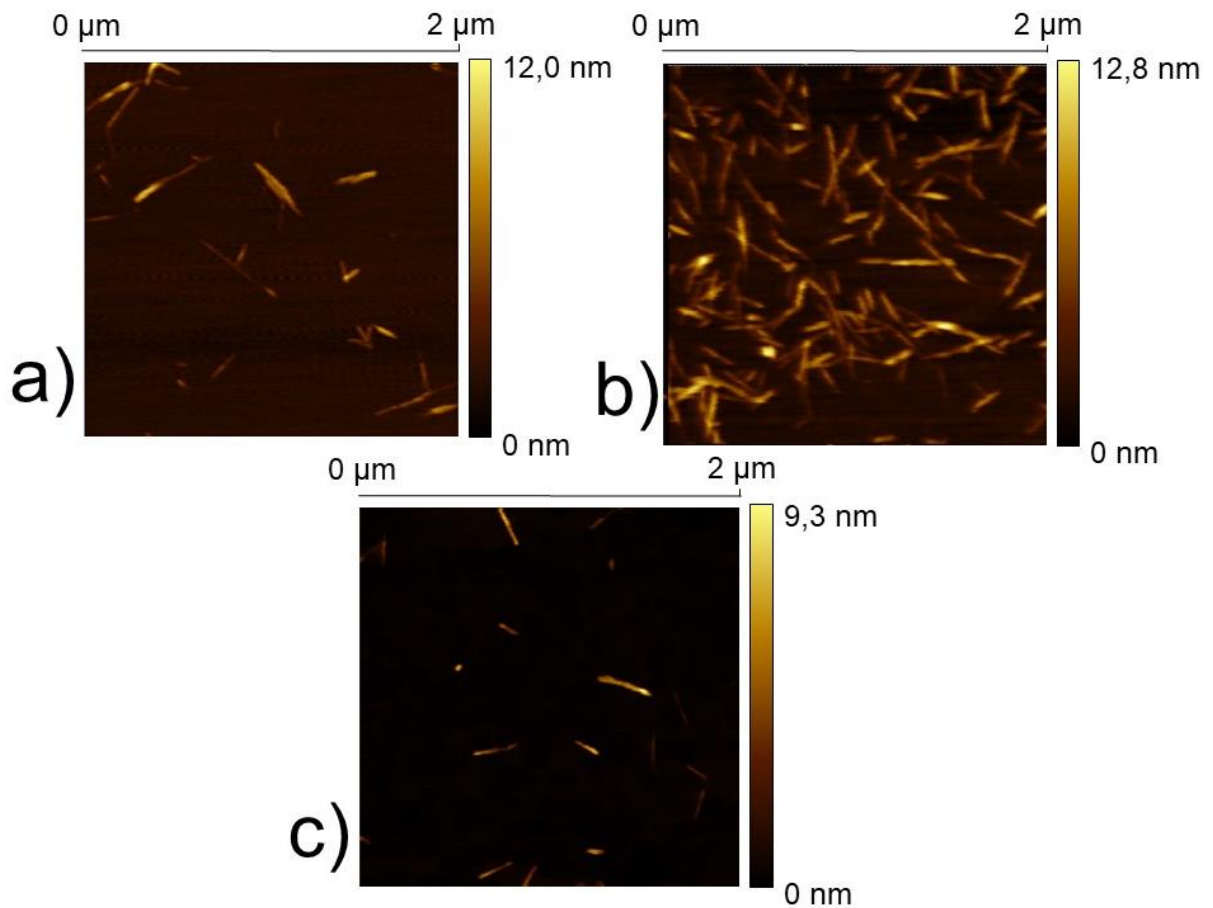


Figura 3.8 - Imagens de MFA capturadas, em modo "tapping", de suspensões de CNC preparadas a partir de uma suspensão de CNC 0,01% de concentração das amostras de a) CNC45, b) CNC50 e c) CNC55.

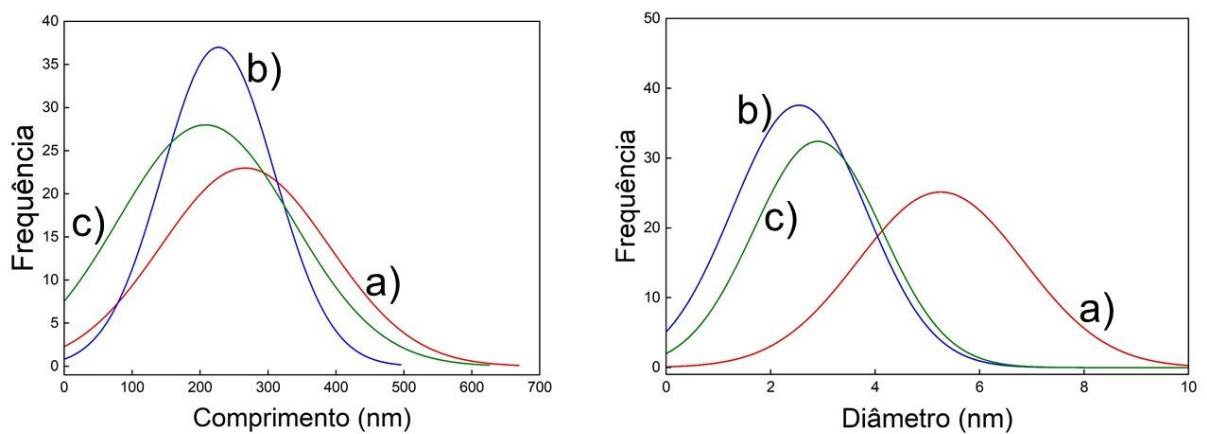


Figura 3.9 - Curvas de distribuição relativas aos comprimentos (gráfico à esquerda) e diâmetros (gráfico à direita), respectivamente, das amostras de a) CNC45, b) CNC50 e c) CNC55, determinada por medição de 120 partículas.

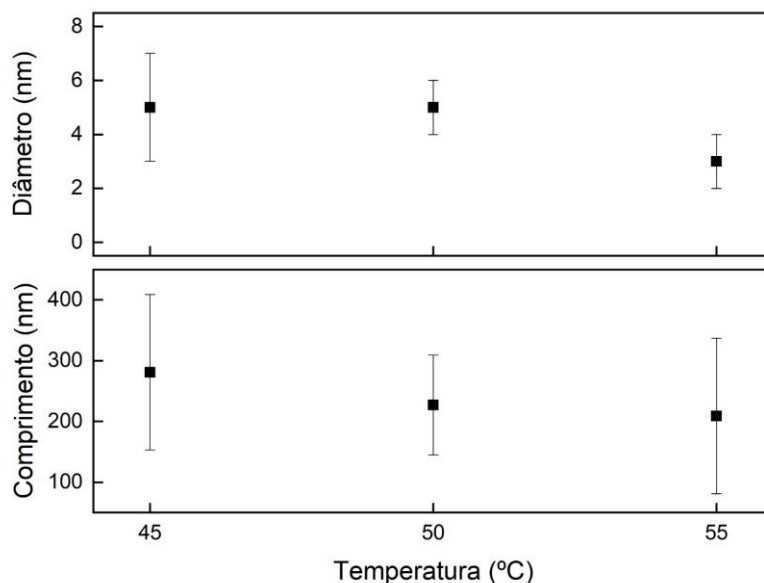


Figura 3.10 - Evolução do comprimento e do diâmetro das partículas nanocristalinas segundo a temperatura hidrolítica do processo.

Na Figura 3.11 estão apresentados os valores de razão de forma das CNCs obtidas em função da temperatura de reação utilizada no processo de síntese. Da análise do gráfico observamos que a variação de temperatura de reação de 45°C para 50°C origina um ligeiro decréscimo na razão de forma das partículas determinado. Contudo o mesmo não se verifica quando passamos de uma temperatura em meio reacional de 50°C para 55°C. Embora a metodologia utilizada para a determinação do tamanho das partículas seja bem reconhecida dentro da comunidade científica, o número de partículas medido poderá ter que ser maior. Contudo, importa referir que este processo é muito moroso. A determinação do tamanho de partículas por difusão dinâmica de luz (do inglês *Dynamic Light Scattering*, DLS) não é considerado válido já que as partículas não são redondas.

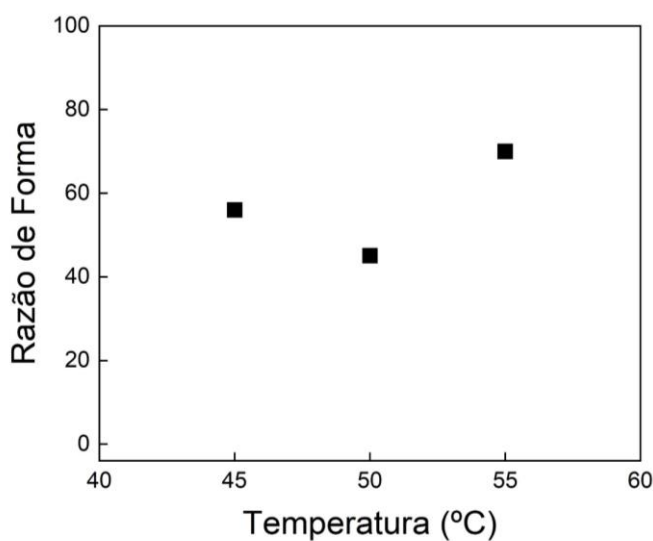


Figura 3.11 - Gráfico da razão de forma em função da temperatura do processo hidrolítico. Para o cálculo da razão de forma foram utilizadas 120 amostras de partículas de CNC.

No trabalho apresentado por Michael *et al.* [50], no qual se apresenta uma avaliação comparativa entre sínteses em diversos laboratórios e sínteses em larga escala, a nível industrial, também mostra que a gama de razões de forma que se obtiveram (45-70) está muito acima dos valores registados neste largo estudo (16-31). Salienta-se, este estudo não nos refere a composição exata da fonte de celulose utilizada nem tão pouco às dimensões das fibras de celulose, pelo que é impossível fazer uma comparação adequada.

Na Figura 3.12 estão representadas as curvas TGA das amostras de PF, CNC45, CNC50 e CNC55. Existe grande semelhança entre as curvas das CNCs e diferenças entre a curva TGA da amostra PF e as curvas de CNCs devido ao processo hidrolítico ao qual PF não foi submetida.

Na curva TGA da PF, o primeiro decréscimo de massa deve-se ao processo de evaporação de água residual, cuja ocorrência se poderá considerar até aos 100°C. Depois deste, ocorre uma outra descida de massa, mais acentuada e abrupta, que se compreende entre os 250°C e 400°C. Esta segunda descida caracteriza-se pela elevada perda de material celulósico, que se deve a uma típica reação de pirólise de celulose pura, reação de degradação de primeira ordem, composta por apenas uma etapa [60]. Esta reação de degradação de celulose inclui a reação de desidratação, de decomposição e de despolimerização de unidades glicosídicas. Esta elevada perda de massa celulósica também se caracteriza pelas temperaturas *onset*, *offset* e a temperatura de degradação, que estão indicadas na Figura 3.13. Estas três temperaturas correspondem a 324 °C, 390 °C e 357 °C, respetivamente. A temperatura de degradação também se pode visualizar no gráfico da Figura 3.14, no pico da curva DSC da amostra PF. O valor máximo do pico obtido desta curva DSC foi 360 °C, ou seja, um valor muito aproximado da temperatura de degradação do gráfico da Figura 3.13 (357 °C). A temperatura de degradação da celulose que se obteve está ligeiramente acima de valores encontrados na literatura (342-347°C) [61]. Esta discrepância poderá estar relacionada com a fonte de celulose, que difere, bem como poderá estar relacionado com as interações entre as fibras, pois quanto maior a refinação mecânica da pasta, menor será o número de ligações por pontes de hidrogénio, maior a área superficial disponível, logo mais baixa será a temperatura de degradação. Após esta descida abrupta de massa que se observa no gráfico, a mesma continua a decrescer, mas já de uma forma muito mais lenta até entrar no processo de carbonização.

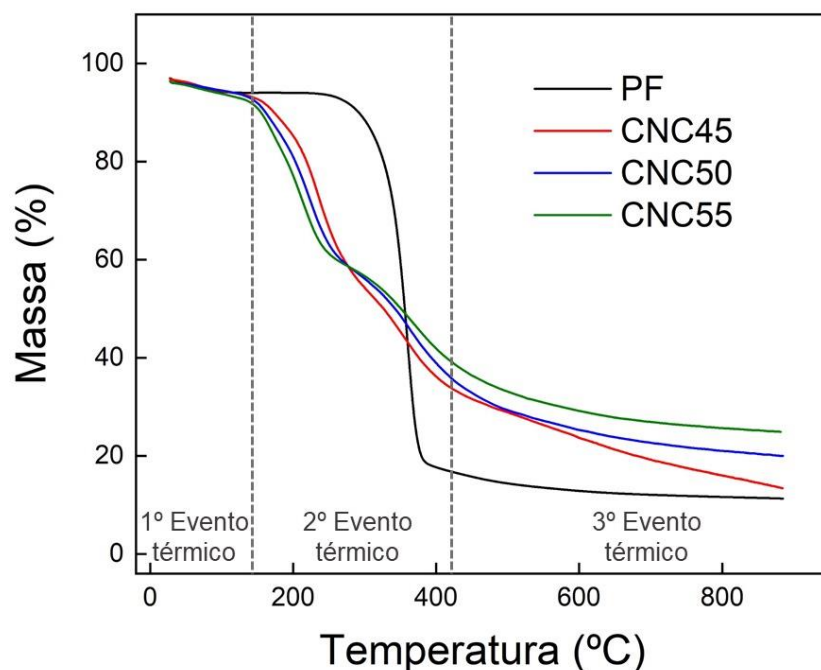


Figura 3.12 - Termograma das amostras de PF, CNC45, CNC50 e CNC55. Os eventos termais delineados a cinzento apenas se aplicam às amostras de CNC.

A análise da Figura 3.12, mostra que as amostras de CNCs entram no processo de decomposição a temperaturas muito mais baixas do que a PF, nomeadamente entre 140°C e 280°C. Esta baixa na temperatura de degradação no caso das CNCs poderá estar relacionada com o facto das nanopartículas, comparativamente com as fibras da pasta de celulose *Fardo*, terem dimensões muito mais reduzidas e logo, uma superior área de superfície exposta ao calor, o que leva a que a sua degradação ocorra a temperaturas mais baixas. Outro dos motivos para a baixa na temperatura de degradação poderá ser explicada pela presença dos grupos sulfato. Os grupos sulfato baixam a temperatura de degradação devido à baixa energia de ativação da decomposição da superfície destes mesmos grupos [57].

Nas amostras de CNC45, CNC50 e CNC55, que passaram pelo processo de hidrólise ácida com  $H_2SO_4$ , o processo de degradação, que está representado no segundo evento termal na Figura 3.12, está dividido em duas etapas. A primeira etapa é correspondente à degradação de regiões mais acessíveis aos grupos sulfato e, a segunda etapa é correspondente à quebra da fração cristalina mais refratária, que foi menos suscetível à hidrólise. Existe um terceiro evento termal nestas amostras, que ocorre a partir dos 420°C, que se traduz na oxidação e quebra de resíduos carbonáceos, originando produtos gasosos com baixo peso molecular [62]. Observando as curvas TGA das CNCs, estas apresentam uma estabilidade termal inferior à da PF e, ao mesmo tempo, têm um conteúdo superior em resíduos de carbono. Esta baixa estabilidade termal deve-se à presença de grupos sulfato que, como já foi referido anteriormente, baixam a energia de ativação para a degradação da celulose [62].

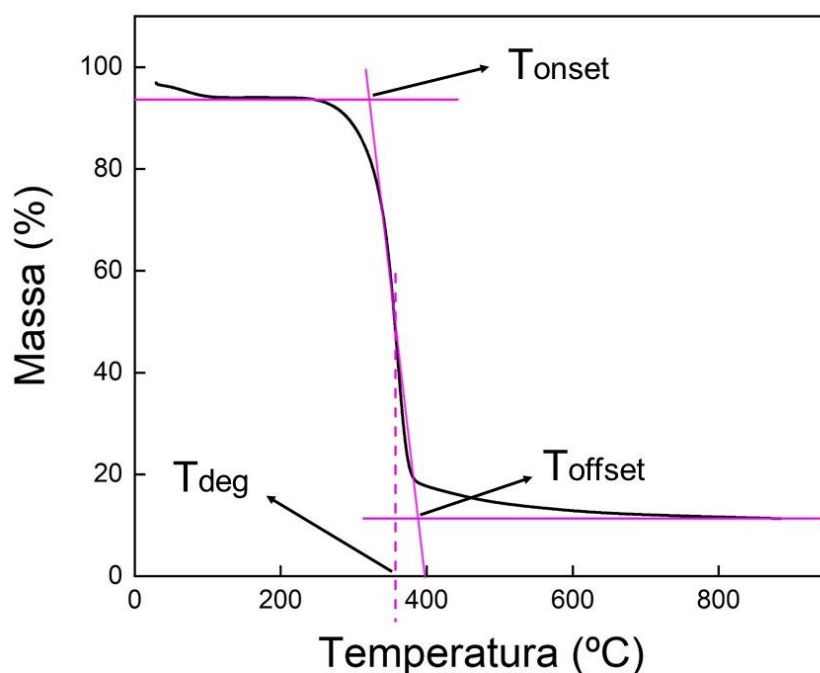


Figura 3.13 – Termograma da amostra de PF com as respectivas temperaturas de *onset*, *offset* e de degradação. Foram desenhadas linhas auxiliares (a mangenta), para o cálculo destas mesmas temperaturas.

Na Tabela 3.6 estão resumidas as % de resíduos de carbono de cada amostra, obtidos da degradação das amostras até 900°C, sob atmosfera de azoto. Note-se que, nas amostras de CNC, à medida que a temperatura do processo hidrolítico aumenta se obtém uma maior % em resíduos de carbono. Este aumento pode estar relacionado com as reações de desidratação dos grupos sulfato que se verificam a baixas temperaturas, que por sua vez se estão relacionadas com a diminuição do tamanho das partículas [57]. Ou seja, quanto menor for o tamanho das partículas maior será o conteúdo em % de resíduos em carbono.

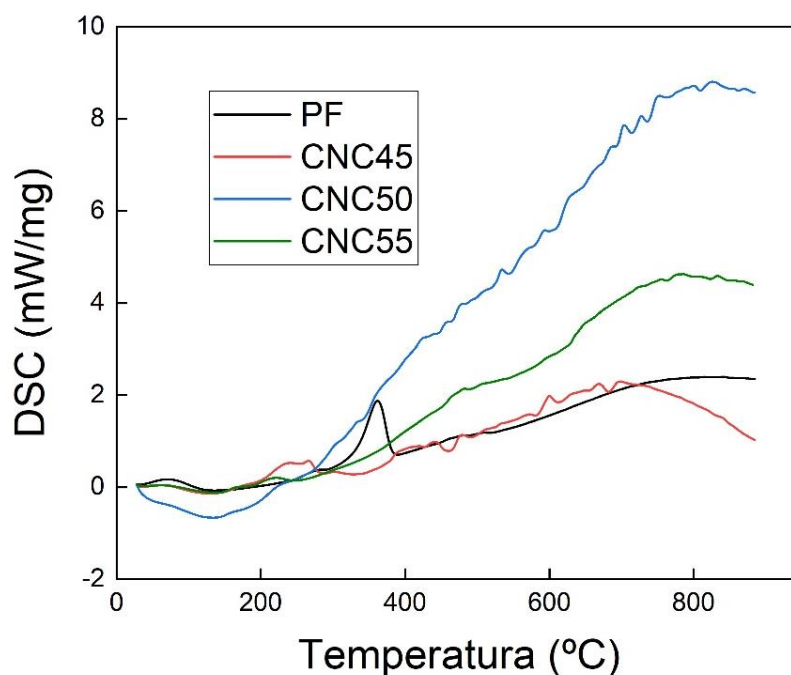


Figura 3.14- Curvas DSC das amostras de PF, CNC45, CNC50 e CNC55

Tabela 3.6- Percentagens dos resíduos de carbono obtidos das amostras de PF, CNC45, CNC50 e CNC55 após degradação térmica até 900 °C.

Amostra	Resíduos de Carbono (%)
PF	11,5
CNC45	14,0
CNC50	20,0
CNC55	25,0

### 3.3 Diagrama de fase e filmes de FLC

A produção de filmes com coloração estrutural a partir das CNCs derivadas da pasta de eucalipto era outro objetivo desta dissertação. De forma a se obter este resultado é necessário, e tal como introduzido na secção 1.5, verificar que as CNCs produzidas auto-organizam-se numa fase líquida cristalina e determinar a concentração crítica a partir do qual tal evento ocorre. Para produzir estas suspensões é importante salientar que não se deve verificar a presença de agregados e eliminá-los por

filtração ou sonicação. O método utilizado pelo grupo envolve um procedimento de sonicação, já descrito nos materiais e métodos. Infelizmente durante a dissertação e no decorrer deste procedimento um dos equipamentos de sonicação passíveis de dispersar pequenas quantidades de amostras (inferiores a 5 mL) avariou pelo que a utilização dos equipamentos alternativos em certas amostras não se mostrou satisfatória como se poderá ver de seguida.

Na Figura 3.15, observam-se as suspensões de CNC50 a diferentes concentrações de CNC (de 2,5% a 4,0% p/p). Nas concentrações de 1,5% e 2,0% são visíveis agregados de CNC que se formaram provavelmente devido à falta de sonicação. Entre 1,5 e 2,0 % p/p de CNC existe uma concentração crítica a partir da qual se deteta a presença de uma fração anisotrópica ( $\Phi$ ) da FLC, que, devido à sua maior densidade comparando com a fase isotrópica, se deposita na parte de inferior do recipiente. A equação para o cálculo da % de fração anisotrópica é:

$$\Phi = \frac{\text{altura da fração anisotrópica}}{\text{altura total da suspensão}} \quad (2)$$

Considerando as suspensões na Figura 3.15, e se em cada suspensão determinarmos a altura total e a altura da fração anisotrópica, podemos obter uma relação entre a fração volúmica anisotrópica  $\Phi$  e a fração mássica de CNC representada na Figura 3.16. Da observação desta figura, verifica-se que à medida que a concentração mássica em CNC aumenta em suspensão,  $\Phi$  incrementa também, contudo não de uma forma linear. Este aumento não linear deve-se ao aumento da concentração de bastonetes electrostaticamente estabilizados [63] e com isso a uma alteração na força iónica de cada suspensão, o que afeta a FLC [64].

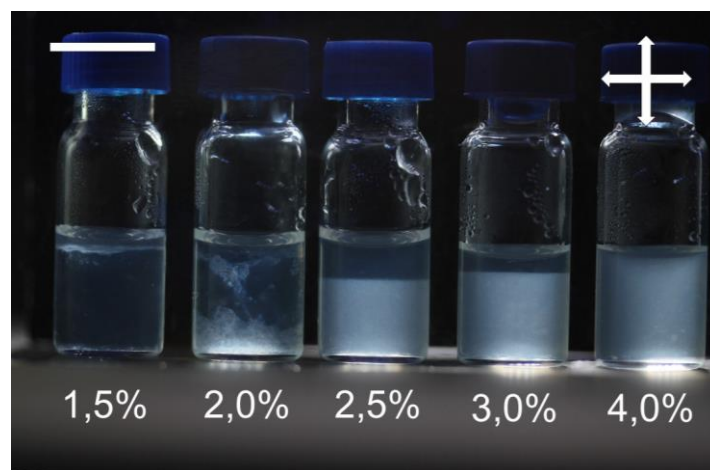


Figura 3.15 - Fotografia das suspensões da amostra de CNC50 utilizadas na preparação do diagrama de fases com diferentes concentrações em p/p obtida entre polarizadores lineares cruzados. Escala: 1 cm.

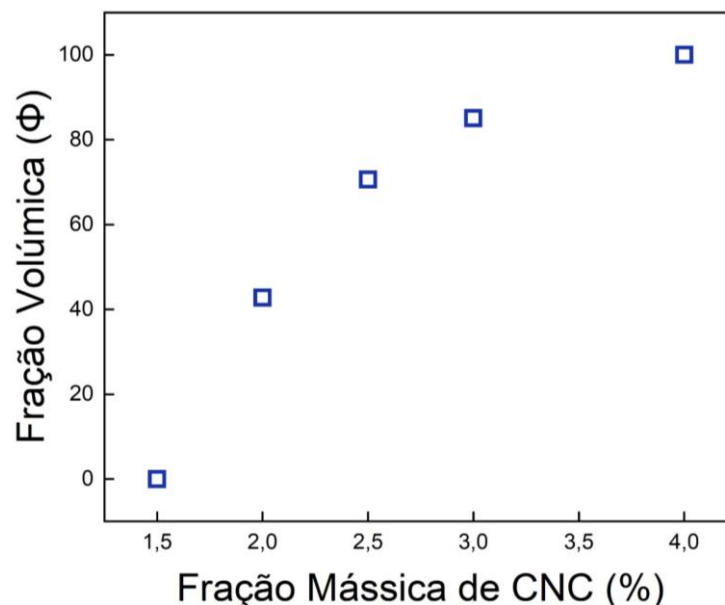


Figura 3.16 - Gráfico da função da fração volúmica anisotrópica  $\Phi$  em função da fração mássica de CNC da amostra de CNC50

As suspensões apresentadas na Figura 3.15, foram colocadas em capilares de vidro para observação por MOLP. Capturaram-se diversas fotografias a três zonas distintas de cada capilar, esquematizadas na Figura 3.17 como 1), 2) e 3) a vermelho, e que representam respetivamente a zona anisotrópica, a zona intermédia, onde se verifica a separação de fases, e zona isotrópica. Fotografias a MOLP foram captadas, e apresentadas na Figura 3.18, da amostra de CNC50, para cada concentração preparada (1,5% a 4,0% p/p) e para cada zona do capilar anteriormente mencionada (1, 2 e 3). Na informação de suporte, nas Figura 6.4 a Figura 6.9 constam as fotografias captadas aos capilares das amostras CNC45 e CNC55, contudo no decorrer desta dissertação não foi possível verificar a formação das texturas típicas observadas na fase líquida cristalina das partículas de CNC suspensas em águas.

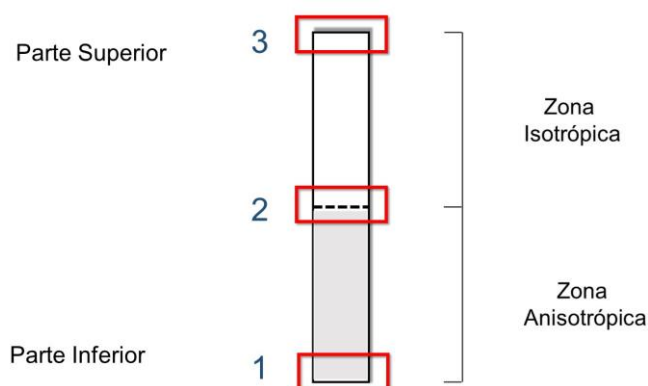


Figura 3.17 - Esquema ilustrativo do capilar de vidro utilizado para visualização das suspensões ao MOLP, com as respetivas zonas 1) Anisotrópica, 2) Intermédia, 3) Isotrópica.

Na figura Figura 3.18 à medida que se aumenta a concentração, a fase anisotrópica aumenta, visível pela coloração cada vez mais branca, e é possível visualizar o processo de formação das texturas características das fases líquidas cristalinas nemáticas quirais. Das imagens 1) a 3), a concentração de 1,5% p/p de CNCs, não foi suficiente para que as partículas de CNC se auto-organizassem e formassem texturas definidas, daí a coloração das imagens ser escura típico de um líquido isotrópico, tal como observado no vial. Já na concentração de 2,0% p/p, é possível visualizar a formação de estruturas denominadas por tactóides, que são estruturas compostas por algumas hélices colestéricas que, ao serem visualizadas ao MOLP, têm um formato aproximadamente circular [65]. Contudo, tendo em conta o que se observa no vial, não verificamos no capilar a presença de uma fase anisotrópica muito predominante. À medida que se aumenta a concentração em CNC em suspensão, estes tactóides tendem a coalescer, e deixam de se distinguir e formam texturas típicas de um cristal líquido quiral nemático, semelhantes a uma impressão digital tendo recebido o nome em inglês de *fingerprint*, por exemplo visível na imagem 1) para a suspensão com concentração 2,5% p/p de CNC. Tendo em conta que alguns destes domínios estão perpendicularmente orientados em relação ao plano da amostra, é possível medir o valor do passo do colestérico, tendo em conta que a distância entre duas bandas consecutivas equivale a metade do passo. Na Figura 3.19 é apresentado o valor do passo da estrutura nemática quiral, determinado apenas na fração anisotrópica, em função da concentração de CNCs em suspensão. Analisando a figura e comparando os valores obtidos para as concentrações de CNCs iguais ou superiores a 2,0% p/p, observa-se claramente que o passo da hélice diminui com o aumento da concentração, resultado que está de acordo com descrito na literatura [63]. Nas imagens obtidas para a concentração de 4,0% p/p de CNC deixa de se observar a textura em *fingerprint*, possivelmente devido à elevada viscosidade da suspensão e um valor de passo semelhante ao observado na suspensão de 3,0% p/p é obtido. É importante referir que Hornatos-Rios *et al.* apresenta estudos em que apresenta um tempo de repouso das suspensões superiores a 4 meses [66]. Posto isto entendemos que os valores apresentados aqui muito provavelmente não serão os finais e passados uns meses seriam menores. Razão pela qual poderá justificar a diferença nos valores de fração volúmica anisotrópica e passo verificados nestes estudos, os quais são superiores aos apresentados por nós. Por exemplo, no nosso sistema de CNC50/H<sub>2</sub>O verificamos que com uma concentração de 3,0% p/p já temos uma solução totalmente anisotrópica, contudo no estudo de Hornatos-Rios *et al.*, apenas com 8,0% p/p de CNC esse valor era atingido. Podemos sugerir que diferença de resultados se deve não só às dimensões das partículas por nós produzidas como também à fonte de onde deriva, contudo, tempos de espera idênticos deveriam ser usados para melhor comparação. Estes valores possivelmente irão mostrar-nos que a suspensão a 4,0% p/p de CNCs não é totalmente anisotrópica e suspensões com concentrações mais elevadas teriam que ser preparadas e analisadas. De igual modo, o valor do passo por nós observado, embora corrobore a formação de uma organização nemática quiral já que é muito superior ao comprimento das CNCs, é bastante elevado apresentando um mínimo de 21  $\mu\text{m}$ . Se analisarmos os valores reportados na literatura e para frações volúmicas anisotrópicas semelhantes valores de passo na ordem micrómetro (até 10  $\mu\text{m}$ ) são reportadas [32, 63].

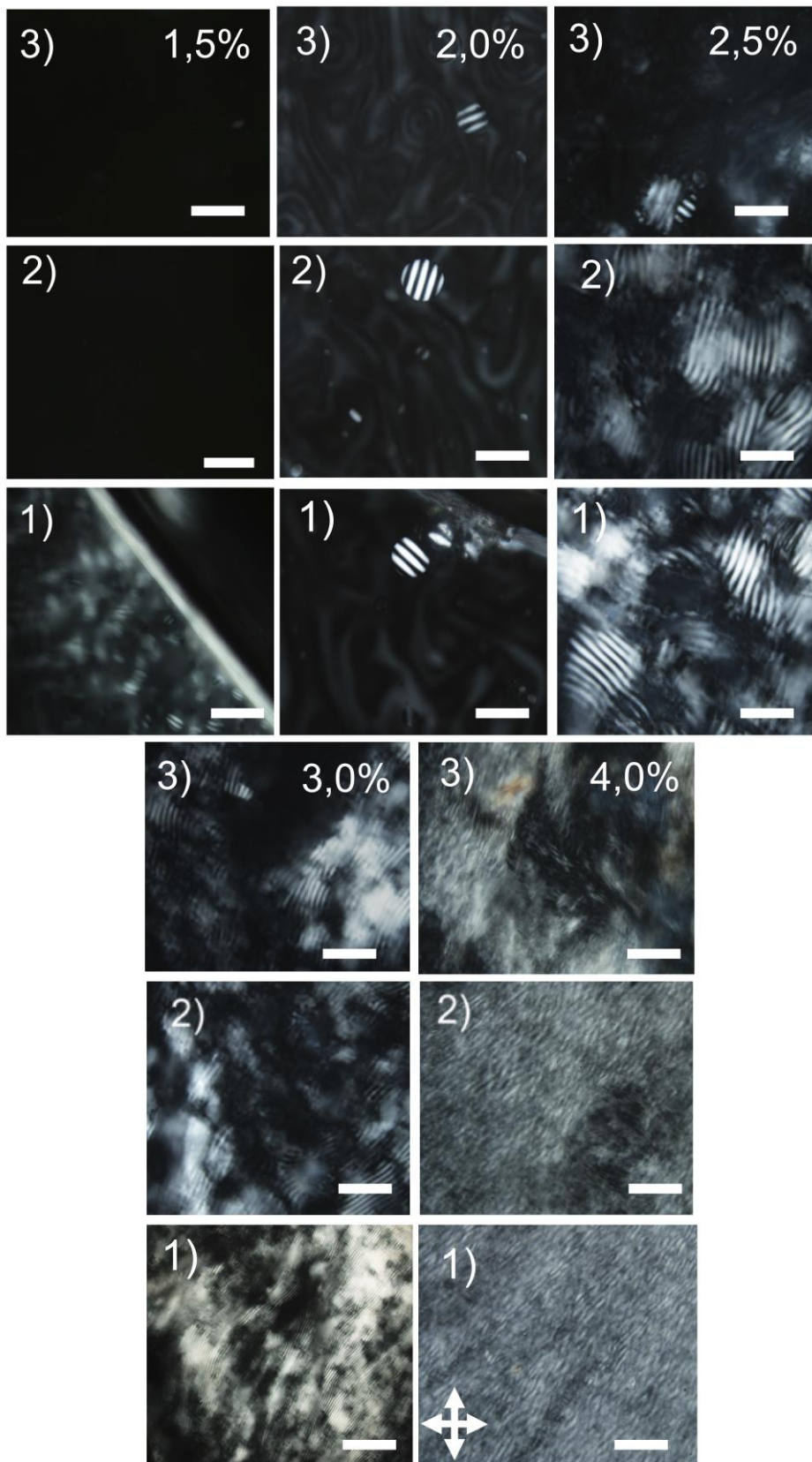


Figura 3.18 - Fotografias obtidas através do MOLP com auxílio de polarizadores lineares cruzados dos capilares da amostra de CNC50 com as respectivas concentrações em p/p. 1) zona anisotrópica, 2) zona intermédia, 3) zona isotrópica. Escala de todas as imagens 50  $\mu\text{m}$ , com exceção da imagem 1) da concentração de 3,0% em que a escala é 100  $\mu\text{m}$ .

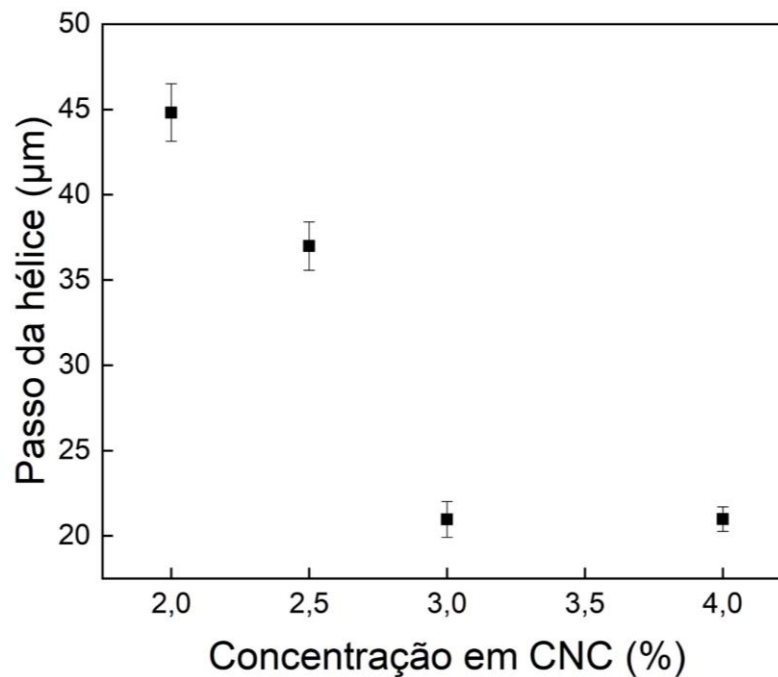


Figura 3.19 – Representação dos comprimentos médios dos passos da FLC nemática quiral em função da concentração de CNC para o sistema liotrópico CNC50/H<sub>2</sub>O, após 3 semanas em equilíbrio. Para a determinação dos valores médios do passo foram utilizadas 20 medições individuais para cada concentração.

Filmes de CNCs das diversas suspensões observadas foram obtidos por deposição de 10 µL de suspensão a um substrato de vidro previamente tratado. O solvente foi deixado evaporar até peso constante e o filme observado por MOLP. Diversas fotografias foram tiradas pelo MOLP, aos filmes preparados da amostra CNC50, apresentando apenas o filme derivado da concentração de 4,0% p/p de CNCs indícios da presença de alguma organização de FLC nemática quiral,

Figura 3.20. Macroscopicamente não foi possível visualizar coloração estrutural. Contudo, microscopicamente e no centro da amostra é possível notar alguma coloração já que o mesmo parece refletir vários comprimentos de onda, observados pela presença dos diversos domínios de cor na imagem. Salienta-se que os filmes obtidos da evaporação do solvente de suspensões de CNCs com a presença de FCL, mesmo que fosse da zona bifásica (correspondente à co-existência das fases anisotrópica e isotrópica), deveriam refletir luz circularmente polarizada à esquerda e transmitem a luz circularmente polarizada à direita [20]. Se existisse uma estrutura nemática quiral totalmente organizada no filme, este ficaria escuro quando visualizado com o polarizador que roda a luz à direita, ou seja, transmitida toda a luz incidente, o que não se verifica experimentalmente,

Figura 3.20 b). Este facto parece indicar a presença de uma pobre organização das camadas da fase nemática quiral, tanto a nível espacial como orientacional [44]. Esperar-se-ia iridescência, a qual é normalmente proveniente de uma reflexão seletiva da estrutura helicoidal que tem periodicidade na gama de comprimentos de onda dentro do espectro da luz do visível [67]. Neste sentido, ambas as fotografias indicam a não ocorrência de uma boa organização estrutural colestérica.

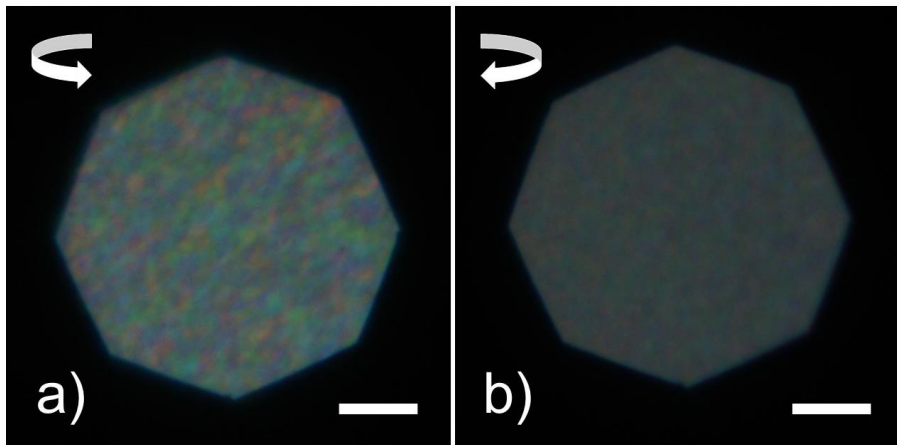


Figura 3.20 – Fotografias captadas ao MOLP de filme preparados a partir de uma suspensão com a concentração de 4,0% p/p da amostra de CNC50. Foi utilizado em a) luz circularmente polarizada à esquerda, b) luz circularmente polarizada à direita. Barra de escala: 20  $\mu\text{m}$

Na Figura 3.21 estão representadas as curvas do espectro de refletância. Em ambas as curvas não foram detetados picos característicos correspondentes a nenhum comprimento de onda específico, o que significa que não existe nenhuma cor predominante no espectro do visível, ou seja, todas as cores do espectro do visível estão presentes. Este comportamento é díspar ao relatado para os filmes com coloração estrutural derivados da FLC nemática quiral. A observação ao MOLP em modo transmissão não permitiu identificar tactoides ou *fingerprints*, o que poderá indicar que entre o processo de deposição de 10  $\mu\text{l}$  de suspensão e o processo de secagem, não ocorre a formação da fase FLC e a diminuição do valor do passo. Salienta-se que antes da deposição no substrato tratado a suspensão é homogeneizada. Podemos também supor que neste caso o tempo de gelação (em inglês *kinetic arrest*) definido para a fixação do valor do passo é muito elevado e atingido ainda com as nanopartículas não auto-organizadas numa fase FLC.

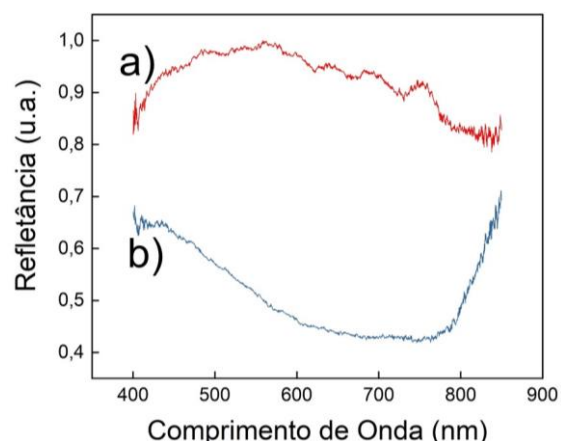


Figura 3.21 - Curvas dos espectros de refletância do filme da amostra de CNC50 de 4,0% p/p de CNCs. a) curva obtida com luz circularmente polarizada à esquerda, b) curva obtida com luz circularmente polarizada à direita

## 4 Conclusões e projeções futuras

O objetivo principal deste trabalho foi produzir CNCs da pasta branqueada *Kraft* de *Eucalyptus globulus*, e otimizar o processo de hidrólise ácida com  $H_2SO_4$  inferindo relações entre a matéria prima utilizada, a condição experimental do processo químico que se escolheu variar, que foi a temperatura, e as propriedades dos produtos finais obtidos. Pretendeu-se também produzir FLC a partir das CNCs sintetizadas e filmes com coloração estrutural.

Concluiu-se que a utilização de pastas húmidas para o processo hidrolítico não é viável pois leva à degradação da matéria prima durante este processo químico, detetada pela coloração fortemente acastanhada da suspensão resultante da carbonização

e, ao mesmo tempo, obtém-se rendimentos muito baixos (8,3%). É necessário proceder a secagem de pastas húmidas antes de as submeter ao ataque químico do ácido  $H_2SO_4$ .

Nos rendimentos obtidos no processo de hidrólise ácida da PF seca, conclui-se que o rendimento aumenta com o incremento da temperatura até um determinado valor, após o qual diminui (entre  $T=55\text{ }^\circ\text{C}$  e  $65\text{ }^\circ\text{C}$ ). Esta diminuição estará relacionada com o grau de sulfatação, pois quanto maior o número de grupos sulfato incorporados, menor será o rendimento devido a solubilização de material celulósico em  $H_2O$ . Os rendimentos obtidos neste trabalho foram baixos (entre 8% e 32%) comparando com valores encontrados na literatura (70%), pois nas pastas em causa não foi feito qualquer tipo de pré-tratamento mecânico de desintegração de fibras, que pudesse facilitar a penetração de  $H_2SO_4$ . Contudo, o valor obtido de 32% é superior ao objetivado de 20%, apesar do não tratamento da matéria prima. Este valor também poderá estar relacionado com as melhorias desenvolvidas à escala laboratorial para o processo de síntese, principalmente relacionadas com as etapas de purificação das CNCs. Com os métodos de melhoria implementados, foi possível reduzir o processo em pelo menos 21%.

Foi feita uma caracterização química, morfológica e estrutural aos produtos obtidos comparando-os à sua matéria prima. Confirma-se a incorporação de grupos sulfato nas CNCs produzidas, imprescindível para a formação de FLC, pelos métodos de IV-TF.

Verificou-se que não houve discrepâncias significativas entre os valores percentuais dos elementos químicos presentes na amostra de PF, obtida pela técnica de análise elementar, e da celulose pura encontrada da literatura, podendo esta discrepância representar a presença de hemicelulose e/ou lenhina. Através desta técnica, mais uma vez confirmou-se a incorporação de grupos sulfato na cadeia celulósica, estando esta compreendida entre 1,8 e 3,3 grupos de  $-OSO_3H$  por 100 unidades AGP, valor baixo comparado com os valores referidos na literatura.

A técnica de difração de raios-X permitiu verificar que não ocorreu alteração no arranjo supramolecular da celulose após a hidrólise; esta continuou com arranjo supramolecular típico da celulose tipo I $\beta$ , já presente na matéria prima. Esta técnica permite também estimar o valor de índice de cristalinidade e podemos notar que este aumenta após o processo de hidrólise (de 86,5% até 89,1%), resultado este que é associado à remoção de zonas amorfas da cadeia celulósica. O aumento

de cristalinidade da pasta *Fardo* para as CNCs não é significativo, pois o valor do IC da pasta verificou ser por si só elevado. Entre as CNCs das diversas sínteses efetuadas, o IC aumenta também com o aumento de temperatura do processo hidrolítico.

Os resultados de MFA mostram que as partículas nanométricas exibiram comprimentos entre 280 a 210 nm, e diâmetros entre os 3 e 5 nm, e que ambos os comprimentos têm a tendência de diminuir com o incremento de temperatura do processo hidrolítico. Os valores da razão de forma destas partículas variaram entre 45 e 70 nm, sendo considerados ligeiramente acima dos valores encontrados na literatura, que é explicado pelo elevado comprimento inicial das fibras celulósicas (800 µm). Através desta técnica foi possível inferir uma relação entre a temperatura hidrolítica do processo e o tamanho das CNCs produzidas, pois à medida que se aumenta a temperatura, as nanopartículas tendem a reduzir o seu tamanho.

Os resultados de DSC mostram que a temperatura onde começa o processo de degradação da fonte de celulose PF é aproximadamente 324 °C e se traduz apenas numa etapa, enquanto que o processo de degradação das amostras de CNC começa a temperaturas muito mais baixas, nomeadamente por volta dos 140 °C, sendo este processo mais complexo, composto por duas etapas.

Concluiu-se também que o tamanho das nanopartículas de celulose está intrinsecamente relacionado com o conteúdo em percentagem de resíduos em carbono. Quanto maior o tamanho de nanopartículas, maior o conteúdo em percentagem de resíduos em carbono.

Os nanocristais de celulose foram suspensos em água a diversas concentrações (1,5% a 4% p/p), mostrando uma separação de fase anisotrópica da isotrópica após cerca de quatro semanas em repouso. A fração volúmica anisotrópica aumentou com o incremento da concentração em CNC. Capilares preparados destas mesmas concentrações foram observados ao MOLP entre polarizadores cruzados, em que concentrações de apenas uma das sínteses, CNC50, apresentaram estruturas organizacionais como tactóides e *fingerprints*, indicando um arranjo da estrutura líquida cristalina nemática quiral. As outras sínteses não receberam energia suficiente durante o processo de sonicação, exaltando a importância que esta etapa tem na formação das FLCs. Foram medidos os tamanhos do passo das suspensões de CNC50, mostrando que este diminuía com o aumento da concentração, como esperado. Tendo em conta a quebra de equipamento e a falta de tempo durante a dissertação não foi possível preservar a organização nemática quiral em filmes sólidos e obter filmes com coloração estrutural. Embora estes resultados sejam promissores é necessário trabalhar um pouco mais as suspensões, com maior sonicação e processos de filtração para se poder obter filmes com coloração estrutural destas sínteses.

Em trabalhos futuros poderão ser feitas eventualmente algumas melhorias nos processos de produção e caracterização de CNCs aqui desenvolvidas:

- 1) Efetuar sínteses com temperaturas intermédias às apresentadas neste estudo (com as mesmas condições de ácido, relação ácido/celulose e tempo), e fazer pelo menos três sínteses com exatamente as mesmas condições para um maior rigor científico de resultados.

- 2) Determinação da estabilidade das suspensões de CNC, no processo de melhoria, através da determinação do potencial zeta;
- 3) Uma determinação da morfologia das CNCs por outras técnicas, como por exemplo pelo microscópio eletrônico de transmissão;
- 4) Usar fontes de celulose micronizada e com maior área superficial exposta ao processo de hidrólise ácida, visto que a existência de pré-tratamentos mecânicos tende a aumentar o rendimento;
- 5) Para obtenção de FLCs usar um método combinado de sonicação e filtração para remoção de eventuais agregados;
- 6) Determinar o período de estabilização até equilíbrio das FLCs, para tal deixar repousar mais tempo, observar e documentar a períodos constantes;
- 7) Após determinado o período de equilíbrio produzir filmes das suspensões em bifase e totalmente anisotrópicas.



## 5 Referências

1. *Boletim Estatístico da CELPA*, C.-A.d.I. Papeleira, Editor. 2017: Lisboa.
2. Moura, J.M.S., T. M. ; Lourenço G. Z. ; Villegas A. P. ; Pinzón F. M., *Análise da Eficiência Energética em Segmentos Industriais Selecionados: Segmento Celulose e Papel*. 2018.
3. Navigator. [cited 2019 06.02]; Available from: <http://en.thenavigatorcompany.com/>.
4. Eyley, S. and W. Thielemans, *Surface modification of cellulose nanocrystals*. *Nanoscale*, 2014. **6**(14): p. 7764-7779.
5. Hamad, W.Y., *Assembly and Structure in Native Cellulosic Fibers*, in *Cellulose Nanocrystals: Properties, Production and Applications*, C.V. Stevens, Editor. 2017, John Wiley & Sons Ltd: Chichester, West Sussex. p. 16-32.
6. *Australian Seed*. [cited 2019 11.02]; Available from: <https://www.australianseed.com/shop/item/eucalyptus-globulus->.
7. Chen, L., et al., *Tailoring the yield and characteristics of wood cellulose nanocrystals (CNC) using concentrated acid hydrolysis*. *Cellulose*, 2015. **22**(3): p. 1753-1762.
8. Hamad, W.Y. and T.Q. Hu, *Structure–process–yield interrelations in nanocrystalline cellulose extraction*. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2010. **88**(3): p. 392-402.
9. Alves, A., J. Pereira, and J. Silva, *A introdução e a expansão do eucalipto em Portugal*, in *O Eucalipto em Portugal: Impactes Ambientais e Investigação Científica*, ISAPress, Editor. 2007: Lisboa. p. 13-24.
10. Braga, N.d. and M. Cremasco, *EXTRAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS DE Eucalyptus citriodora E Eucalyptus globulus: CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DAS PLANTAS AROMÁTICAS E DE SEUS ÓLEOS ESSENCIAIS*. *Tecnologia Agroalimentar*, 2004: p. 96-100.
11. Gonzalez, A., R.A. Contreras, and A. Moenne, *Oligo-carrageenans enhance growth and contents of cellulose, essential oils and polyphenolic compounds in Eucalyptus globulus trees*. *Molecules*, 2013. **18**(8): p. 8740-51.
12. Miranda, I. and H. Pereira, *The variation of chemical composition and pulping yield with age and growth factors in young Eucalyptus globulus*. 2002. **34**: p. 140-145.
13. Miranda, I. and H. Pereira, *Variation of pulpwood quality with provenances and site in Eucalyptus globulus*. *Ann. For. Sci.*, 2002. **59**(3): p. 283-291.
14. *Terraflor Aromoterapia*. [cited 2019 15.12]; Available from: <https://terraflor.com/blog/eucalipto-conheca-os-efeitos/>.
15. *Wiiimedia Commons*. [cited 2019 15.16]; Available from: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Eucalyptus\\_globulus\\_mexico2017.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Eucalyptus_globulus_mexico2017.jpg).
16. Festucci-Buselli, R.A., W.C. Otoni, and C.P. Joshi, *Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants*. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 2007. **19**: p. 1-13.
17. J., E., *Sources, industrial derivatives, and commercial applications of cellulose*. *Carbohydr. Eur*, 1995. **2**(6): p. 12:5–14.

18. Kos, T., et al., *Fast preparation of nanocrystalline cellulose by microwave-assisted hydrolysis*. Cellulose, 2014. **21**(4): p. 2579-2585.
19. Landry, V., A. Alemdar, and P. Blanchet, *Nanocrystalline Cellulose: Morphological, Physical, and Mechanical Properties*. Forest Products Journal 2011. **61**: p. 104-112.
20. Fernandes, S.N., et al., *Mind the Microgap in Iridescent Cellulose Nanocrystal Films*. Advanced Materials, 2017. **29**(2): p. 1603560.
21. Jiang, F. and Y.L. Hsieh, *Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures*. Carbohydr Polym, 2013. **95**(1): p. 32-40.
22. Klemm, D., et al., *Nanocelluloses: a new family of nature-based materials*. Angew Chem Int Ed Engl, 2011. **50**(24): p. 5438-66.
23. Rebouillat, S. and F. Pla, *State of the Art Manufacturing and Engineering of Nanocellulose: A Review of Available Data and Industrial Applications*. Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, 2013. **04**(02): p. 165-188.
24. Fernandes, S.N., et al., *Cellulose-based nanostructures for photoresponsive surfaces*. Cellulose, 2016. **23**(1): p. 465-476.
25. Almeida, A.P.C., et al., *Cellulose-Based Biomimetics and Their Applications*. Advanced Materials, 2018. **30**(19): p. 1703655.
26. Delmer, D., *Cellulose Biosynthesis: Exciting Times for A Difficult Field of Study*. Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol., 1999. **50**: p. 245-276.
27. Monge, N., et al., *Cellulosic liquid crystals for films and fibers AU - Canejo, J. P.* Liquid Crystals Reviews, 2017. **5**(2): p. 86-110.
28. Pirani, S. and R. Hashaikh, *Nanocrystalline cellulose extraction process and utilization of the byproduct for biofuels production*. Carbohydr Polym, 2013. **93**(1): p. 357-63.
29. Landry, V., A. Alemdar, and P. Blanchet, *CNC-Morphological, Physical and Mechanical Properties*. Forest Products Journal, 2011. **61**: p. 104-112.
30. Rånby, B.G., *Fibrous macromolecular systems. Cellulose and muscle. The colloidal properties of cellulose micelles*. Discussions of the Faraday Society, 1951. **11**(0): p. 158-164.
31. Revol, J.F., et al., *Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension*. International Journal of Biological Macromolecules, 1992. **14**(3): p. 170-172.
32. Parker, R.M., et al., *The Self-Assembly of Cellulose Nanocrystals: Hierarchical Design of Visual Appearance*. Advanced Materials, 2018. **30**(19): p. 1704477.
33. Kaushik, M., et al., *Transmission Electron Microscopy for the Characterization of Cellulose Nanocrystals*, in *The Transmission Electron Microscope - Theory and Applications*. 2015, Intech. p. 129-163.
34. Lee, H., S.B. Abd Hamid, and S. K Zain, *Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process*. The Scientific World Journal, 2014. **2014**: p. 631013.
35. Hamad, W.Y., *Hydrolytic Extraction of Cellulose Nanocrystals*, in *Cellulose Nanocrystals: Properties, Production and Applications*, Wiley, Editor. 2017, John Wiley & Sons Ltd: Chichester, West Sussex. p. 33-62.

36. Wang, Q.Q., et al., *Approaching zero cellulose loss in cellulose nanocrystal (CNC) production: recovery and characterization of cellulosic solid residues (CSR) and CNC*. *Cellulose*, 2012. **19**(6): p. 2033-2047.
37. Oswald, P., P. Pieranski, and D. Constantin, *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals: Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments*, ed. C. Press. 2005: Taylor & Francis.
38. De Vries, H., *Rotatory power and other optical properties of certain liquid crystals*. *Acta Crystallographica*, 1951. **4**(3): p. 219
39. Fernandes, S.N., et al., *Structural Color and Iridescence in Transparent Sheared Cellulosic Films*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2013. **214**(1): p. 25-32.
40. Carvalho, A.J.F., *Nanocelluloses from Eucalyptus Wood Pulp*. *Journal of Renewable Materials*, 2014. **2**(2): p. 118-122.
41. Parize, D.D.d.S., et al., *Solution blow spun nanocomposites of poly(lactic acid)/cellulose nanocrystals from Eucalyptus kraft pulp*. *Carbohydrate Polymers*, 2017. **174**: p. 923-932.
42. Wang, Q., X. Zhao, and J.Y. Zhu, *Kinetics of Strong Acid Hydrolysis of a Bleached Kraft Pulp for Producing Cellulose Nanocrystals (CNCs)*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014. **53**(27): p. 11007-11014.
43. Frka-Petesic, B., et al., *Controlling the Photonic Properties of Cholesteric Cellulose Nanocrystal Films with Magnets*. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2017. **29**(32): p. 1701469.
44. Ličen, M., et al., *Correlation between structural properties and iridescent colors of cellulose nanocrystalline films*. *Cellulose*, 2016. **23**: p. 1-9.
45. Ooi, Y., et al., *Suppressing the coffee-ring effect of colloidal droplets by dispersed cellulose nanofibers*. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2017. **18**: p. 316-324.
46. Palme, A., H. Theliander, and H. Brelid, *Acid hydrolysis of cellulosic fibres: Comparison of bleached kraft pulp, dissolving pulps and cotton textile cellulose*. *Carbohydrate Polymers*, 2016. **136**: p. 1281-1287.
47. Ciolacu, D., F. Ciolacu, and V. Popa, *Amorphous cellulose - Structure and characterization*. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2011. **45**: p. 13-21.
48. Saraiva Morais, J.P., et al., *Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter*. *Carbohydrate polymers*, 2013. **91**: p. 229-35.
49. Huang, J.-L., C.-J. Li, and D. Gray, *Cellulose Nanocrystals Incorporating Fluorescent Methylcoumarin Groups*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013. **1**: p. 1160–1164.
50. Reid, M.S., M. Villalobos, and E.D. Cranston, *Benchmarking Cellulose Nanocrystals: From the Laboratory to Industrial Production*. *Langmuir*, 2017. **33**(7): p. 1583-1598.
51. Beck, S., *General procedure for determining cellulose nanocrystal sulfate half-ester content by conductometric titration*. *Cellulose*, 2015. **v. 22**(no. 1): p. pp. 101-116-2015 v.22 no.1.
52. Johnston, L., et al., *Determination of sulfur and sulfate half-ester content in cellulose nanocrystals: An interlaboratory comparison*. *Metrologia*, 2018. **55**.

53. Teixeira, E., et al., *Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers*. Cellulose, 2010. **17**: p. 595-606.
54. Carrillo-Varela, I., et al., *Structure and reactivity of cellulose from bleached kraft pulps of different Eucalyptus species upgraded to dissolving pulp*. Cellulose, 2019(26): p. 5731–5744.
55. Li, W., R. Wang, and S. Liu, *Nanocrystalline cellulose prepared from softwood kraft pulp via ultrasonic-assisted acid hydrolysis*. Bioresources, 2011. **6**: p. 4271-4281.
56. Park, S., et al., *Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance*. Biotechnology for Biofuels, 2010. **3**(1): p. 10.
57. Gaspar, D., et al., *{Nanocrystalline cellulose applied simultaneously as the gate dielectric and the substrate in flexible field effect transistors}*. Nanotechnology, 2014. **25**: p. 94008.
58. Hamad, W.Y., *Properties of Cellulose Nanocrystals*, in *Cellulose nanocrystals: Properties, production and applications*, Wiley, Editor. 2017. p. 1-289.
59. Popescu, C.-M., et al., *Bulk and surface characterization of unbleached and bleached softwood kraft pulp fibres*. Cellulose Chemistry and Technology, 2008. **42**: p. 525-547.
60. Kim, D.-Y., et al., *High-yield Carbonization of Cellulose by Sulfuric Acid Impregnation*. Cellulose, 2001. **8**: p. 29-33.
61. Pereira, B.L.C., et al., *Estudo da degradação térmica da madeira de Eucalyptus através de termogravimetria e calorimetria*. Revista Árvore, 2013. **37**: p. 567-576.
62. Vasconcelos, N.F., et al., *Bacterial cellulose nanocrystals produced under different hydrolysis conditions: Properties and morphological features*. Carbohydrate Polymers, 2017. **155**: p. 425-431.
63. Honorato-Rios, C., et al., *Equilibrium Liquid Crystal Phase Diagrams and Detection of Kinetic Arrest in Cellulose Nanocrystal Suspensions*. Frontiers in Materials, 2016. **3**(21).
64. Dong, X.M., et al., *Effects of Ionic Strength on the Isotropic–Chiral Nematic Phase Transition of Suspensions of Cellulose Crystallites*. Langmuir, 1996. **12**(8): p. 2076-2082.
65. Wang, P.-X., W. Hamad, and M. MacLachlan, *Structure and transformation of tactoids in cellulose nanocrystal suspensions*. Nature Communications, 2016. **7**: p. 11515.
66. Honorato-Rios, C., et al., *Fractionation of cellulose nanocrystals: enhancing liquid crystal ordering without promoting gelation*. NPG Asia Materials, 2018. **10**(5): p. 455-465.
67. St. John, W.D., et al., *Bragg reflection from cholesteric liquid crystals*. Physical Review E, 1995. **51**(2): p. 1191-1198.

## 6 Informação de Suporte

Nas figuras 6.1 a 6.3 estão representados os histogramas relativos aos comprimentos e diâmetros das medições efetuadas às nanopartículas das amostras com a referência CNC45, CNC50 e CNC55.

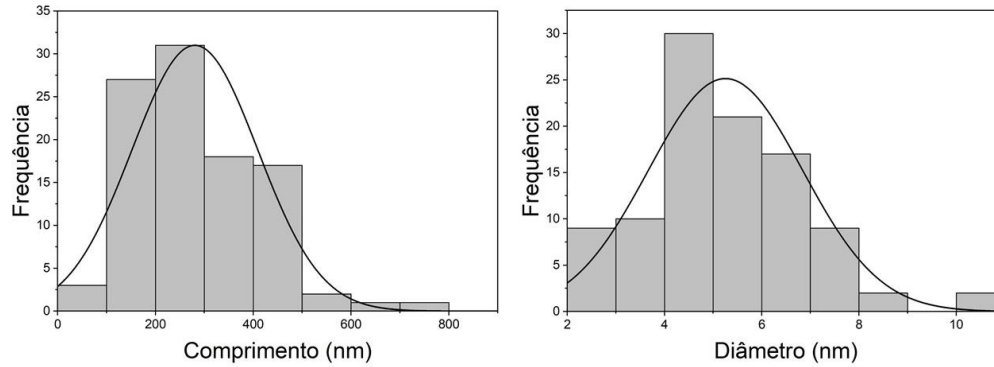


Figura 6.1 - Histogramas representativos da distribuição de tamanhos dos comprimentos e diâmetros das partículas da amostra de CNC45.

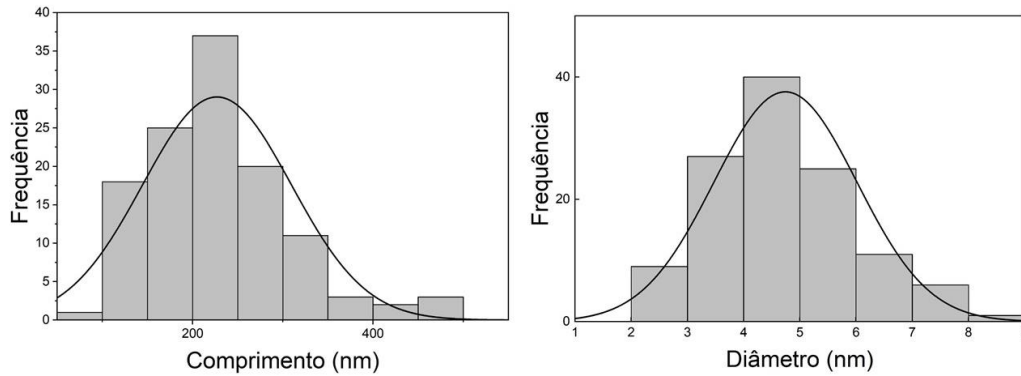


Figura 6.2- Histogramas representativos da distribuição de tamanhos dos comprimentos e diâmetros das partículas da amostra de CNC50.

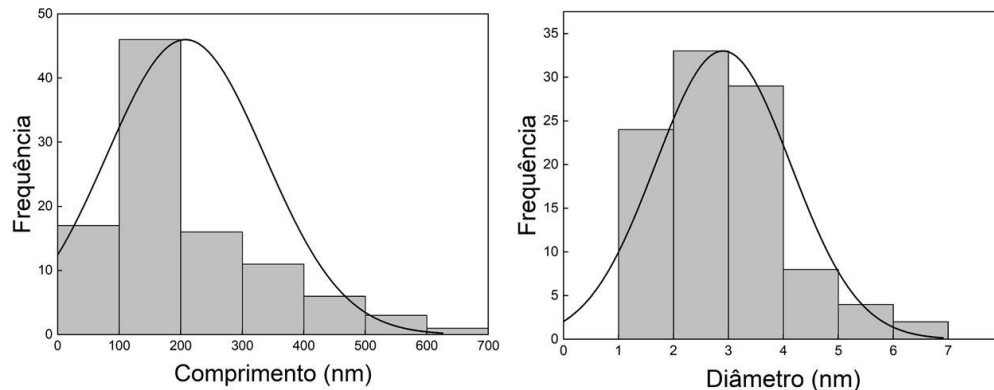


Figura 6.3- Histogramas representativos da distribuição de tamanhos dos comprimentos e diâmetros das partículas da amostra de CNC55.

Nas figuras 6.4 a 6.9 estão representadas fotografias que foram obtidas através do MOLP dos capilares das amostras com a referência CNC45, CNC50 e CNC55. É importante referir que nas

amostras CNC45 e CNC55 não é possível visualizar texturas como na amostra CNC50 (tactóides e *fingerprints*), o que pode estar relacionado com o facto de o sonicador utilizado não ser o adequado para o volume das suspensões de CNC e também devido ao tempo reduzido que estas suspensões repousaram nos capilares. Todas as sínteses efetuadas, inclusive a das amostras CNC45, CNC50 e CNC55 foram preparadas em tempos diferentes.

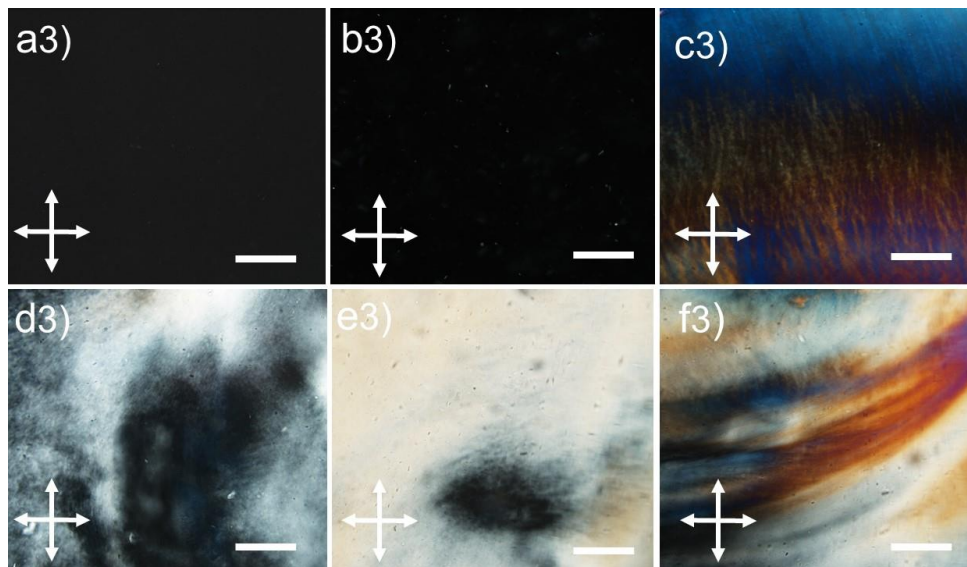


Figura 6.4 - Fotografias obtidas através do MOLP com ajuda de polarizadores lineares cruzados da zona isotrópica (zona 3) dos capilares da amostra de CNC45. As concentrações em peso variam: a) 1,5%, b) 2,0%, c) 2,5%, d) 3,0%, e) 3,0% e f) 4,0% p/p. Escala: 50  $\mu$ m.

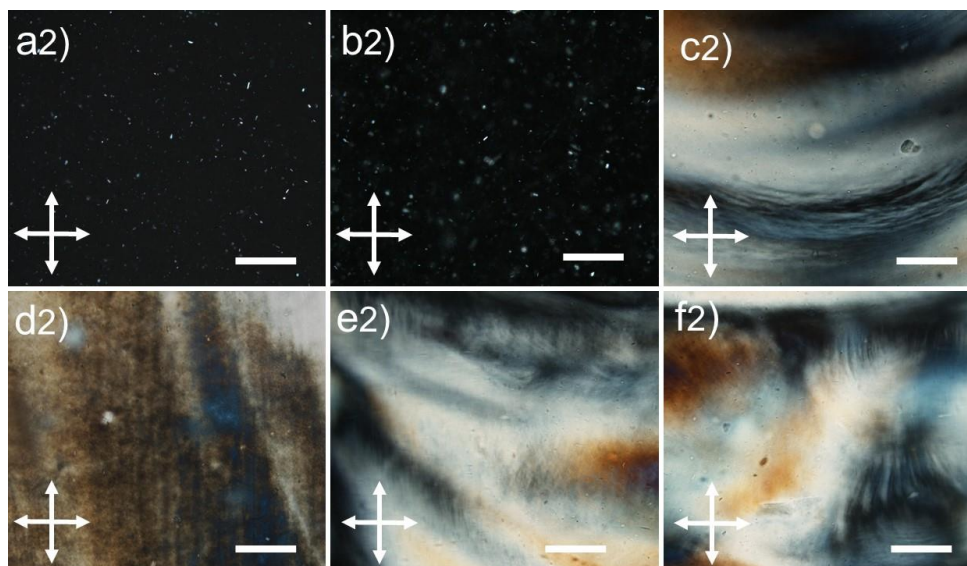


Figura 6.5 - Fotografias obtidas através do MOLP com ajuda de polarizadores lineares cruzados da zona intermédia (zona 2) dos capilares da amostra de CNC45. As concentrações em peso variam: a) 1,5%, b) 2,0%, c) 2,5%, d) 3,0%, e) 4,0% e f) 4,0% p/p. Escala: 50  $\mu$ m

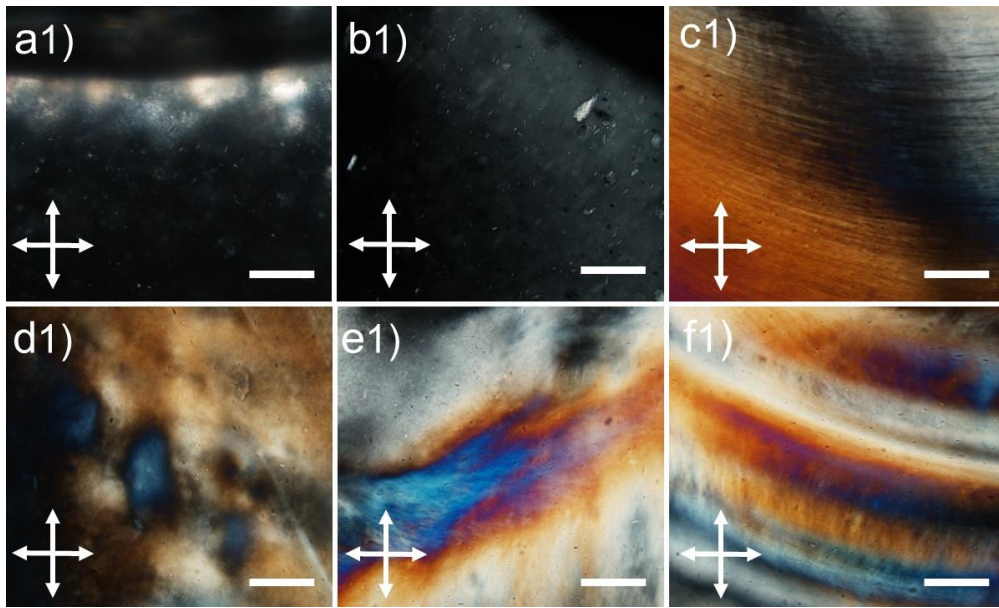


Figura 6.6 - Fotografias obtidas através do MOLP com ajuda de polarizadores lineares cruzados da zona anisotrópica (zona 1) dos capilares da amostra de CNC45. As concentrações em peso variam: a) 1,5%, b) 2,0%, c) 2,5%, d) 3,0%, e) 4,0% e f) 4,0% p/p. Escala: 50  $\mu\text{m}$ .

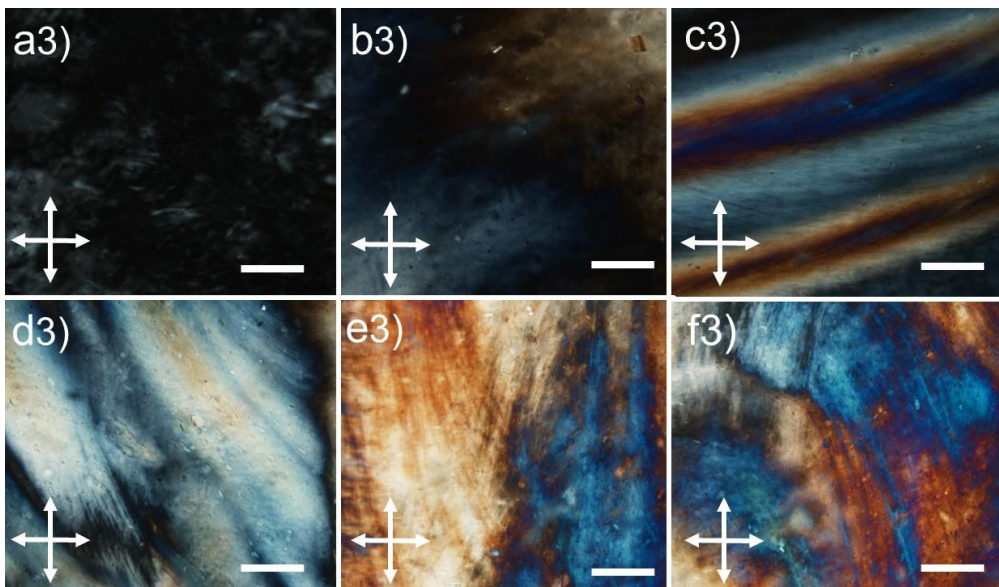


Figura 6.7 - Fotografias obtidas através do MOLP com ajuda de polarizadores lineares cruzados da zona isotrópica (zona 3) dos capilares da amostra de CNC55. As concentrações em peso variam: a) 1,5%, b) 2,0%, c) 3,0%, d) 3,5%, e) 4,0% e f) 4,0% p/p. Escala: 50  $\mu\text{m}$

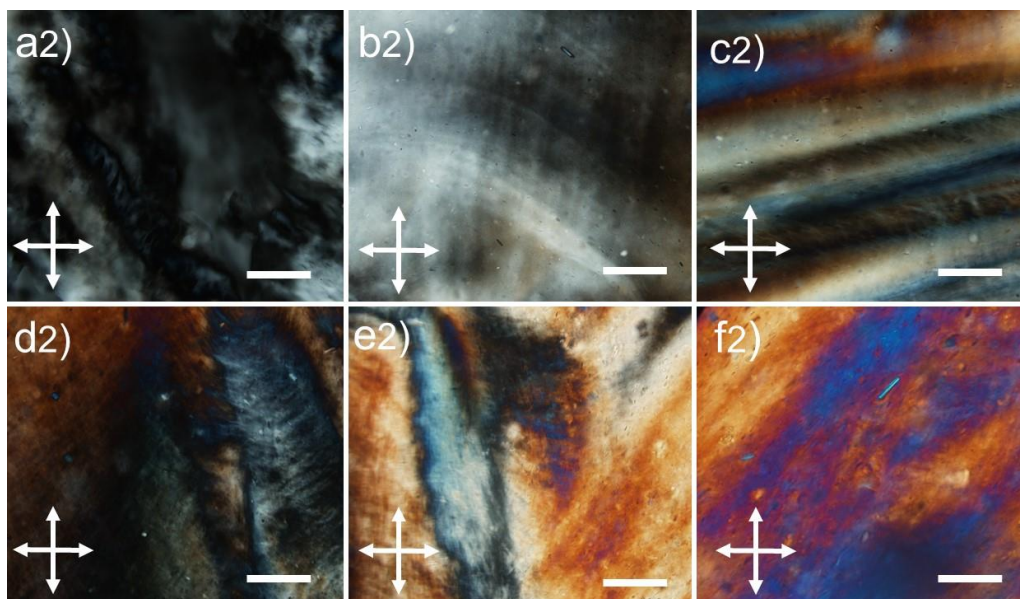


Figura 6.8 - Fotografias obtidas através do MOLP com ajuda de polarizadores lineares cruzados da zona intermédia (zona 2) dos capilares da amostra de CNC55. As concentrações em peso variam: a) 1,5%, b) 2,0%, c) 3,0%, d) 3,5%, e) 4,0% e f) 4,0% p/p. Escala: 50  $\mu\text{m}$ .

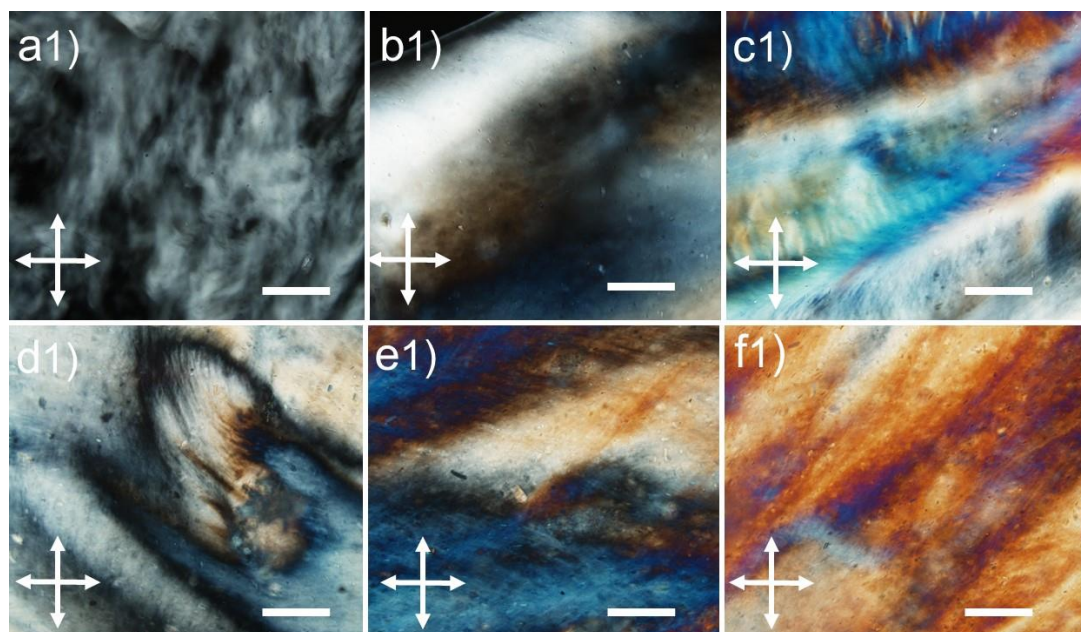


Figura 6.9 - Fotografias obtidas através do MOLP com ajuda de polarizadores lineares cruzados da zona anisotrópica (zona 1) dos capilares da amostra de CNC55. As concentrações em peso variam: a) 1,5%, b) 2,0%, c) 3,0%, d) 3,5%, e) 4,0% e f) 4,0% p/p. Escala: 50  $\mu\text{m}$