

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

JONAS RECH TEDESCO

**ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE EM POLIETILENO DE
BAIXA DENSIDADE**

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico (UFRGS)

Coorientador: Prof. Dr. Ademir José Zattera (UCS)

Porto Alegre

2021

JONAS RECH TEDESCO

**ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE EM POLIETILENO DE
BAIXA DENSIDADE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia. Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico

Coorientador: Prof. Dr. Ademir José Zattera

Porto Alegre

2021

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia, na Área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico (UFRGS)

Coorientador: Prof. Dr. Ademir José Zattera (UCS)

Banca Examinadora:

Prof^a. Dra. Cleide Borsoi (UNIVATES)

Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa (UFABC)

Prof^a. Dra. Sandra Maria da Luz (UNB)

Prof. Dr. Afonso Reguly

Coordenador do PPGE3M/UFRGS

AGRADECIMENTOS

A minha família, esposa Márcia e filhos Laís e Davi, por estarem ao meu lado em todos os momentos incondicionalmente. Aos meus pais, Cláudio e Fátima pelo exemplo e incentivo. E meus irmãos Tiago e Gabriel por me ajudar e o companheirismo ao longo da minha vida.

Ao meu orientar Prof. Dr. Sandro Campos Amico e coorientador Prof. Dr. Ademir José Zattera pela colaboração, orientação e conhecimentos compartilhados durante o mestrado.

A doutora Lilian Vanessa Rossa Beltrami por compartilhar seus conhecimentos, pela ajuda na parte prática do mestrado e orientação.

A doutoranda Roberta Motta Neves pela troca de informações, conhecimentos, pela ajuda em vários momentos de dificuldade sempre sugerindo soluções aos problemas.

Aos técnicos do Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul, Baltazar Dutra e Damiani Budcke, pela ajuda no processamento das amostras.

Aos Professores membros da banca examinadora deste trabalho por sua contribuição e enriquecimento do mesmo.

Aos meus amigos Saulo Machado Rodrigues, o qual me incentivou a iniciar o mestrado. Carina Longo, Anderson Antonioli e Jones de Borba pela parceria nas idas e vindas de Caxias do Sul a Porto Alegre e estudos nas disciplinas.

E a todas as pessoas que diretamente ou indiretamente me incentivaram a seguir em frente para realização deste trabalho.

RESUMO

O desenvolvimento de materiais provenientes de matérias-primas renováveis e de baixo impacto ambiental é de grande relevância atualmente. A celulose constitui a maior parte da parede celular de plantas e é o polímero renovável mais abundante no planeta. A nanocelulose, um material renovável, de baixa densidade, excelente desempenho mecânico e biocompatibilidade, ganhou considerável atenção como nanoreforço para matrizes poliméricas. O objetivo deste trabalho consiste na avaliação de um método simples e eficaz de incorporação de nanocelulose em matrizes poliméricas de modo a garantir sua dispersão e homogeneidade. As nanofibras de celulose foram obtidas pela desfibrilação de celulose branqueada de *Eucalyptus sp.* com água em moinho Masuko MKCA 6-2 e seguida de centrifugação para remoção da água excedente. Posteriormente, foram produzidos um master em homogeneizador termocinético tipo Drais 600C com 21% de nanofibras de celulose em uma matriz de polietileno de baixa densidade (PEBD). Este master foi moído e incorporado com PEBD de modo a obter concentrações de reforço de 0,5%, 1,0% e 2,0% (m/m) em extrusora de dupla rosca e peletizado. O material foi avaliado após a secagem por análises de índice de fluidez, calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria. Os materiais foram injetados para produzir corpos de provas padronizados para ensaios de tração, impacto, flexão, temperatura de deflexão térmica, análise dinâmico-mecânica e microscopia eletrônica de varredura. Como resultados, não foram evidenciados pontos de aglomeração por microscopia de varredura. O índice de fluidez não mostrou redução significativa, não sendo necessário adicionar aditivos de fluxo para processamento. A cristalinidade e a estabilidade térmica aumentaram com a incorporação das nanofibras de celulose e a temperatura de deflexão térmica diminuiu. Nas propriedades mecânicas, não houveram em geral aumento significativo com a adição das nanofibras de celulose, embora o módulo de elasticidade em tração tenha aumentado 17%. O módulo de armazenamento foi mais elevado para o compósito com 2,0% de incorporação. No módulo de perda, todos os compósitos dissiparam menos energia que o material puro. A temperatura de transição vítrea não foi alterada significativamente. De modo geral, o processo de incorporação mostrou-se uma alternativa mais eficiente para a obtenção de compósitos de nanofibras de celulose em PEBD, não necessitando a secagem ou troca de solvente para sua fabricação, sem afetar suas propriedades originais.

Palavras-chave: nanofibras de celulose, nanocompósitos, polietileno de baixa densidade, processo de incorporação.

ABSTRACT

The development of materials from renewable raw materials and with low environmental impact is of great relevance today. Cellulose makes up most of the plant cell wall and is the most abundant renewable polymer on the planet. Nanocellulose, a renewable material, of low density, excellent mechanical performance and biocompatibility, has gained considerable attention as a nanoreinforcement for polymeric matrices. The objective of this work is to evaluate a simple and effective method of incorporating nanocellulose in polymeric matrices in order to guarantee its dispersion and homogeneity. The cellulose nanofibers were obtained by defibrillating bleached cellulose from Eucalyptus sp. with water in a Masuko MKCA 6-2 mill and followed by centrifugation to remove excess water. Subsequently, a master was produced in a Drais 600C thermokinetic homogenizer with 21% cellulose nanofibers in a low density polyethylene (LDPE) matrix. This master was ground and incorporated with LDPE in order to obtain reinforcement concentrations of 0.5%, 1.0% and 2.0% (w / w) in a twin screw extruder and pelletized. The material was evaluated after drying by analysis of fluidity index, differential scanning calorimetry and thermogravimetry. The materials were injected to produce standardized specimens for tensile, impact, bending, thermal deflection temperature, dynamic-mechanical analysis and scanning electron microscopy. As a result, no agglomeration points were detected by scanning microscopy. The fluidity index did not show a significant reduction, and it is not necessary to add flow additives for processing. Crystallinity and thermal stability increased with the incorporation of cellulose nanofibers and the thermal deflection temperature decreased. In mechanical properties, in general there was no significant increase with the addition of cellulose nanofibers, although the modulus of elasticity in tension has increased by 17%. The storage module was higher for the composite with 2.0% incorporation. In the loss module, all composites dissipate less energy than pure material. The glass transition temperature was not significantly changed. In general, the incorporation process proved to be a more efficient alternative for obtaining composites of cellulose nanofibers in LDPE, without requiring drying or solvent exchange for its manufacture, without affecting its original properties.

Keywords: cellulose nanofibers, nanocomposites, low density polyethylene, incorporation process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da cadeia polimérica da celulose (adaptado de Pinkert et al, 2009).	17
Figura 2. Escala hierárquica de celulose contida em plantas em escala (a), diagrama esquemático para obtenção de CNC (b) e Bionanocelulose cultivada a partir de síntese de celulose bacteriana (c). (adaptado Miyashiro et al,2020).....	20
Figura 3. Micrografia de nanofibras de celulose após secagem: (a) em estufa (520x); (b) por liofilização (100x); (c) por <i>spray drying</i> (5000x); e (d) supercrítica (500x) (adaptada de Peng <i>et al.</i> , 2013)......	25
Figura 4. Micrografia de aerogel de celulose de fibras curta branqueada: A) obtidas por método de liofilização com ampliação de 150x, B) liofilização com ampliação de 50000x, C) obtidas por método de secagem supercrítica com ampliação de 150x, D) supercrítica com ampliação de 50000x. (Adaptado de Zanini, 2016).....	26
Figura 5. Esquema do processo de extrusão (Adaptado de Amin et al, 2016).....	27
Figura 6. Esquema representativo de processo combinado de desfibrilação e extrusão (Nishida et al, 2017).	28
Figura 7. Sistema de moagem com detalhe das pedras de moagem e da bomba de recirculação.	31
Figura 8. Aspecto da nanofibras de celulose após a centrifugação.....	32
Figura 9. Processo de incorporação com reômetro de torque.....	33
Figura 10. Perfil da rosca utilizada na extrusão em dupla-rosca (Autor, 2021).	34
Figura 11. Fluxograma do processo de fabricação das amostras.	35
Figura 12. Aspecto visual das amostras incorporadas pela rota com reômetro.	39
Figura 13. <i>Master</i> após a incorporação do PEBD em rota com homogeneizador termocinético.....	40
Figura 14. Micrografias obtidas das amostras de: (a) PEBD (ampliação de 400x, 1000x, 5000x) (b) PEBD_0,5%NFC (ampliação de 400x, 1000x, 5000x), (c) PEBD_1,0%NFC (ampliação de 400x, 1000x, 5000x), (d) PEBD_2,0%NFC (ampliação de 400x, 1000x, 5000x).....	41
Figura 15. Índice de fluidez do PEBD e dos compósitos com NFC.	43
Figura 16. Resultados de DSC do 1° aquecimento (a) e do 2° aquecimento (b) do PEBD e dos compósitos com NFC.....	44
Figura 17. DSC no resfriamento do PEBD e dos compósitos com NFC.	45

Figura 18. Curvas TGA do PEBD e dos compósitos com NFC (a) e detalhamento da região inicial de degradação para os compósitos (b).	47
Figura 19. Curva DTG do PEBD e dos compósitos com NFC.....	48
Figura 20. Resistência (a) e Módulo (b) em tração do PEBD e dos compósitos.	50
Figura 21. Resistência ao impacto do PEBD e dos compósitos com NFC.....	51
Figura 22. Módulo em flexão (a) e resistência à flexão (b) do PEBD e dos compósitos com NFC.	52
Figura 23. Temperatura de deflexão térmica do PEBD e dos compósitos com NFC.	53
Figura 24. Curvas de módulo de perda (a) e Tan delta (b) do PEBD e dos compósitos com NFC.	55
Figura 25. Curvas de módulo de armazenamento do PEBD e dos compósitos.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros de injeção dos nanocompósitos.	34
Tabela 2. Identificação das amostras.	35
Tabela 3. Resultados de entalpia de fusão, temperatura de fusão e grau de cristalinidade do PEBD e dos compósitos com NFC.....	46
Tabela 4. Resultados dos teores de massa residual e temperatura máxima do PEBD e dos compósitos com NFC.	49
Tabela 5. Resultados de temperatura de transição do PEBD e dos compósitos com NFC.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASA	Anidrido alquenil succínico
ASTM	American Society for Testing and Materials
CNC	Celulose nanocristalina
CO ₂	Dióxido de carbono
D	Diâmetro
DMA	Análise dinâmico mecânica
DTG	Análise da derivada termogravimétrica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
HDT	Temperatura de deflexão térmica
IF	Índice de fluidez
L/D	Razão de aspecto (comprimento/diâmetro)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
NCB	Nanocelulose bacteriana
NFC	Nanofibras de celulose
N ₂	Nitrogênio
p	Grau de confiabilidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEG	Polietilenoglicol
PEO	Polioxietileno
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PPO	Óxido de polipropileno
T _c	Temperatura de cristalização

TGA	Análise termogravimétrica
T _m	Temperatura de fusão
T _{máx}	Temperatura máxima
T _α	Temperatura alpha
T _γ	Temperatura gama
X _c	Grau de cristalinidade
w	Fração massa/massa
ΔH _m	Entalpia de fusão
ΔH ⁰ _m	Entalpia de fusão inicial
Tan δ	Tan Delta

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	14
2 - OBJETIVOS	16
3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1 - CELULOSE	17
3.2 – NANOCELULOSE E NANOFIBRAS DE CELULOSE.....	20
3.3 - MÉTODOS DE SECAGEM E INCORPORAÇÃO DE NANOCELULOSE.....	23
4 - METODOLOGIA.....	31
4.1 – MATERIAIS	31
4.2 – MÉTODOS.....	31
4.2.1 - OBTENÇÃO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE.....	31
4.3 – PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS	33
4.3.1 - MÉTODO 1 – REOMETRO DE TORQUE.....	33
4.3.2 - MÉTODO 2 – PROCESSO COM HOMOGENEIZADOR TERMOCINÉTICO	34
4.4 – CARACTERIZAÇÃO.....	36
4.4.1 – ÍNDICE DE FLUIDEZ	36
4.4.2 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	36
4.4.3 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	37
4.4.4 - TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA (HDT).....	37
4.4.5 – ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)	37
4.4.6 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EMISSÃO DE CAMPO (MEV-FEG).....	37
4.4.7 – ENSAIOS MECÂNICOS	37
4.4.8 – TRATAMENTO ESTATÍSTICO	38
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 – INCORPORAÇÃO DA NANOFIBRAS DE CELULOSE EM PEBD	39
5.1.1 – INCORPORAÇÃO COM REOMETRO DE TORQUE	39
5.1.2 – PROCESSO COM HOMOGENEIZADOR TERMOCINÉTICO	40
5.2 - ANÁLISE DE MEV-FEG	40

5.3 – ÍNDICE DE FLUIDEZ.....	42
5.4 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	43
5.5 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	46
5.6 – ENSAIOS MECÂNICOS	50
5.7 - TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA (HDT)	53
5.8 – ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)	53
6 - CONCLUSÕES	57
7 - SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	58
8 – REFERÊNCIAS	59

1 - INTRODUÇÃO

A busca por produtos provenientes de fontes renováveis está em crescimento nos últimos anos. Desta forma, materiais com menor impacto ambiental e que não levem à redução das propriedades de outros materiais após sua incorporação vem sendo um fator decisivo em critérios de pesquisa.

No aspecto econômico segundo Industria Brasileira de árvores (2019), o Brasil é o segundo maior produtor mundial de celulose, exportador para países da Europa e Ásia. A utilização da celulose no Brasil se concentra em dois mercados: papel e têxtil. Em busca de um novo horizonte para valorização desta matéria prima, a pesquisa aponta meios de incorporação afim de agregar valor e aumento de consumo desta fonte inesgotável.

A incorporação de nanomateriais em materiais termoplásticos impulsionam sua aplicação em novas áreas, sendo a nanocelulose um material em grande expansão. A nanocelulose pode ser classificada em três tipos: nanocelulose bacteriana, celulose nanocristalina e celulose nanofibrilada. A produção e técnicas de preparação são condições que devem ser definidas, parametrizadas e padronizadas afim de obter as propriedades desejadas e condições de processamento estáveis sempre visando o obter resultados superiores nas propriedades de termodinâmicas e mecânicas (Thomas et al, 2020).

A estratégia de desestruturação induzida mecanicamente consiste na aplicação de múltiplas ações de cisalhamento mecânico severo a uma pasta de fibra celulósica para liberar parcialmente as microfibrilas constitutivas. Diferentes equipamentos de cisalhamento, como homogeneizadores, microfluidificadores ou moedores de fricção ultrafino são geralmente usados para esta finalidade. O material processado desta maneira é normalmente denominado celulose microfibrilada, celulose nanofibrilada ou nanofibrilas de celulose, sendo obtido como uma suspensão aquosa (Dufresne, 2017).

A celulose nanofibrilada a partir de biomassa ganhou atenção devido à sua natureza renovável, baixa densidade, elevadas propriedades mecânicas, baixo custo e biodegradabilidade. No entanto, ainda há duas grandes dificuldades. A primeira é a aglomeração em processos de secagem e a necessidade de processos dispendiosos. A secagem afeta o tamanho das nanofibras perdendo sua escala manométrica e suas propriedades, necessitando de uma avaliação mais profunda (Khalil et al, 2014). O fenômeno de aglomeração da celulose é muito comum devido à elevada concentração de ligações de hidrogênio, que ao serem submetidas à secagem ao ar formam uma rede muito resistente (Peng et al, 2013).

Outro desafio a ser enfrentado se refere à exploração dessas matérias-primas e sua aplicação, pois é difícil obter uma boa dispersão das partículas na produção de nanocompósitos, especialmente em matrizes poliméricas apolares. A natureza hidrofílica das fibras de celulose restringe a boa dispersão desses materiais em polímeros hidrofóbicos e, portanto, leva a um menor desempenho mecânico (Da Silva, 2018).

O processo de evaporação de solvente permite uma boa dispersão, mas o processamento por extrusão no estado fundido pode melhorar a dispersão e a distribuição do reforço da matriz (Maia et al, 2017).

Visando uma solução este trabalho propõem o desenvolvimento de processos alternativos aos atuais de incorporação de nanofibras de celulose em polímeros que pode auxiliar a superação desses desafios. Assim, é ainda necessário buscar novos métodos de dispersão de nanofibras de celulose em polietileno de baixa densidade (PEBD) como alternativa aos processos de secagem das fibras e/ou troca de solventes.

2 - OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver um processo de incorporação de nanofibras de celulose em uma matriz de polietileno de baixa densidade.

Os objetivos específicos são:

- Obtenção de nanofibras de celulose por desfibrilação mecânica;
- Determinação de parâmetros do processo para a incorporação de nanofibras de celulose em PEBD;
- Obtenção de compósitos com diferentes teores de nanofibras de celulose (0,5%, 1% e 2% m/m), avaliando as propriedades morfológicas, físicas, dinâmico-mecânicas e mecânicas.

3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 - CELULOSE

A celulose é um material de origem renovável, biodegradável e ecológico, disponível a partir de fontes derivadas das plantas, sua maior captação, e resíduos agrícolas. Bactérias, algas e outras espécies aquáticas também são capazes de produzir celulose em grandes quantidades (Thomas et al, 2020). A celulose foi inicialmente pesquisada e identificada por Anselme Payen, em 1838, químico francês a descreveu como o material sólido, resistente e fibroso, o qual remanescia após a sujeição de tecidos vegetais a sucessivos tratamentos ácidos e básicos. (Camargos, 2016). Esse homopolissacarídeo linear é considerado a fonte de biomassa mais abundantemente encontrada na biosfera, sendo que sua produção anual de celulose é estimada em 10^{12} toneladas sendo uma fonte praticamente inesgotável de matéria prima no desenvolvimento de materiais ecológicos (Taipina, 2012).

A celulose é um biopolímero composto por dois anéis anidrogucose unidos por ligações β -1,4-D-glicosídicas, rotacionadas em 180° uma em relação à outra, com cadeias poliméricas unidas principalmente por ligações de hidrogênio. A existência de vários grupos hidroxila em uma cadeia moldaram a ligação de hidrogênio desenvolvendo moléculas rígidas e estáveis (Thomas et al, 2020). A complexa ligação de hidrogênio entre as cadeias de celulose a torna insolúvel em solventes orgânicos comuns e água, e confere alta cristalinidade (Mohd et al, 2017; Maia et al, 2017). A Figura 1 demonstra a estrutura da celulose e as ligações de hidrogênio.

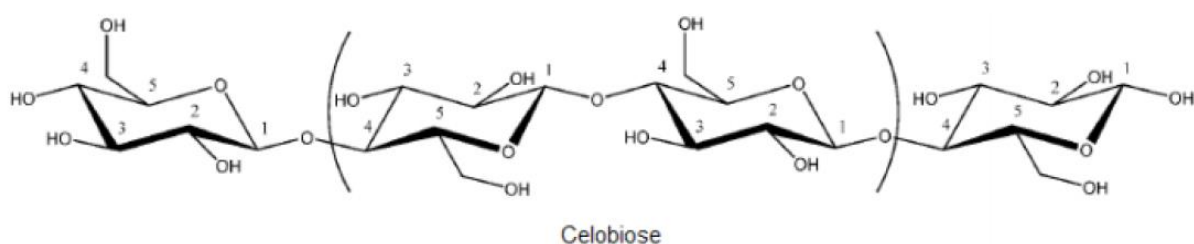


Figura 1. Estrutura da cadeia polimérica da celulose (adaptado de Pinkert et al, 2009).

A extensa rede de ligações de hidrogênio intra- e intermolecular origina uma estrutura estável proporcionando rigidez e resistência (Broxterman et al, 2018). Pela extração em plantas com alto teor de celulose obtem-se um componente de resistência superior e maior durabilidade. Porém, a extração a partir de fontes de baixo teor gera fibras mais finas e curtas, com resistência limitada (Alavi, 2019; Thomas et al, 2020).

Por meio da microscopia eletrônica podemos verificar a hierarquia multi-escalar da celulose, apresentando os componentes morfológicos da celulose que são sucessivamente a molécula de celulose, a fibrila elementar, a microfibrila e finalmente a macrofibrila. Sendo a microfibrila de celulose o componente estrutural básico da celulose, formado durante a biossíntese desse polímero. Cada microfibrila pode ser vislumbrada como uma associação de cristais de celulose, ligadas ao longo do eixo das microfibrilas por domínios amorfs desordenados. No qual sua estrutura apresenta duas diferentes zonas: os domínios cristalinos e as regiões amorfas. Análises por espectroscopia no infravermelho e difração de raio-X acerca da organização da celulose em plantas demonstraram que a maior parte da estrutura da celulose é constituída por cristalitos intercalados por regiões amorfas de baixo grau de ordem (Camargos, 2016).

Existem quatro diferentes polimorfos de celulose: celulose I, II, III e IV. A celulose nativa, nomeada de celulose I, é a celulose cristalina, sendo composto por cadeias paralelas encontradas na natureza e possuem dois alomorfos: $I\alpha$ (estrutura triclnica) e $I\beta$ (estrutura monoclnica), que podem coexistir em diferentes proporções dependendo da fonte de celulose. A celulose $I\alpha$ é comum em algas e bactérias, enquanto a celulose $I\beta$ é encontrado em parede celular de plantas e em tunicados (Lavoratti et al, 2016). A celulose II, ou celulose regenerada, obtida através da precipitação desse polímero em soluções, geralmente alcalina, é descrita antiparalela. A celulose II apresenta uma ligação de hidrogênio adicional por anel glicopirranose, o que torna esse polimorfo mais termodinamicamente estável do que a celulose I, no entanto, a celulose nativa extraída através de tratamentos tradicionais de branqueamento de fibras é responsável pelo aprimoramento das propriedades mecânicas associadas a este material, em virtude do seu elevado módulo de elasticidade e cristalinidade (Camargos, 2016). As celulosas III são obtidas a partir de tratamentos das celulosas I e II com amônia. A celulose IV é produzida a partir da modificação da celulose III. A principal forma de nanocelulose é a celulose I, semicristalina e obtida de fontes naturais (Lavoine et al, 2012; Lavoratti et al, 2016; Khalil et al, 2014).

A celulose possui uma elevada razão de aspecto (L/D), com 1 μm em comprimento e 4 nm de diâmetro, uma densidade de 1580 kg/m^3 , e módulo de elasticidade de, aproximadamente, 25 GPa. Por essas e outras propriedades, houve um aumento de pesquisas de utilização da celulose em novas áreas como biomedicina, energia, ambiental e eletrônica (Dalmas et al, 2006; Tanaka et al, 2012).

Para obtenção de celulose (polpação) foram desenvolvidos diversos processos com viabilidade técnica e econômica. As classificações destes processos podem ser de acordo com o tipo de energia empregada para esta obtenção, divididos em três principais que são

eles: mecânica, química e química-mecânica (híbrida). Na polpação mecânica a desintegração da madeira é realizada em rebolos (grinders) ou transformada em cavacos e em seguida são submetidas à ação de moinhos ou refinadores de discos metálicos. Neste método tem como vantagem o seu rendimento em torno de 95% em massa. Porém como desvantagem o elevado teor de fibras destruídas durante a fabricação apresentando uma baixa resistência mecânica (Tuzzin, 2015).

Os materiais lignocelulósicos são formados de fibras de múltiplas camadas e ligadas entre si por forças interfibrilares e pela lignina agindo como ligante. O processo químico realiza um processo de separação (deslignificação) das fibras mediante a utilização de processo químico, sendo os três principais processos de polpação químico: *kraft*, soda e o sulfito. O processo *kraft* é o processo de polpação alcalina mais utilizado mundialmente, que utiliza como reagentes de deslignificação o hidróxido de sódio e o sulfeto de sódio. O processo soda utiliza hidróxido de sódio para a deslignificação, e pode receber adição de antraquinona (AQ) como catalisador. O processo sulfito utiliza íons sulfito, podendo estes serem oriundos do cálcio, sódio, magnésio ou amônio (Tuzzin, 2015).

Para a realização da polpação química, faz-se uso de um equipamento chamado digestor, que pode ser do tipo contínuo ou em bateladas. Para operação em bateladas, inicialmente o digestor é alimentado com cavacos de madeira e licor (solução de reagentes químicos de deslignificação). Após este procedimento, o digestor é aquecido por contato direto com vapor d'água ou por circulação forçada do licor, mediante emprego de um trocador de calor. A temperatura de cozimento (em torno de 170°C para processos *kraft* ou soda) é atingida em aproximadamente 1,5 horas depois do início do processo, mantendo-se por até 2 horas para que ocorra a máxima deslignificação. Em seguida os cavacos são descarregados em tanques ou desfibradores, onde ocorre a separação das fibras. Este material é encaminhado para um sistema de lavadores a vácuo, onde o licor resultante do cozimento (licor negro) é removido das fibras, e enviado para o sistema de recuperação. As fibras obtidas podem ser submetidas à operação de branqueamento, quando requerido (Tuzzin, 2015).

Nos processos híbrido de polpação, destacando-se o termomecânico, o quimitermomecânico e o semiquímico, utilizam energia térmica e/ou impregnação com soluções diluídas a reagentes químicos afim de separar as fibras. Nestes métodos mantém-se parcialmente a integridade das fibras e sua resistência física torna superior ao método mecânico puro, mas apresentando como desvantagem uma coloração escurecida (Tuzzin, 2015).

3.2 – NANOCELULOSE E NANOFIBRAS DE CELULOSE

O termo nanocelulose geralmente se refere ao material celulósico com pelo menos uma de suas dimensões (comprimento, largura ou diâmetro) na faixa de nanômetros (Khalil et al, 2014). A nanocelulose é ainda classificada em três: nanocelulose bacteriana (NCB), celulose nanocristalina (CNC) e celulose nanofibrilada ou nanofibras de celulose (NFC). Na figura 2 demonstra a escala hierárquica da celulose e digrama esquemático de obtenção de CNC e NCB.

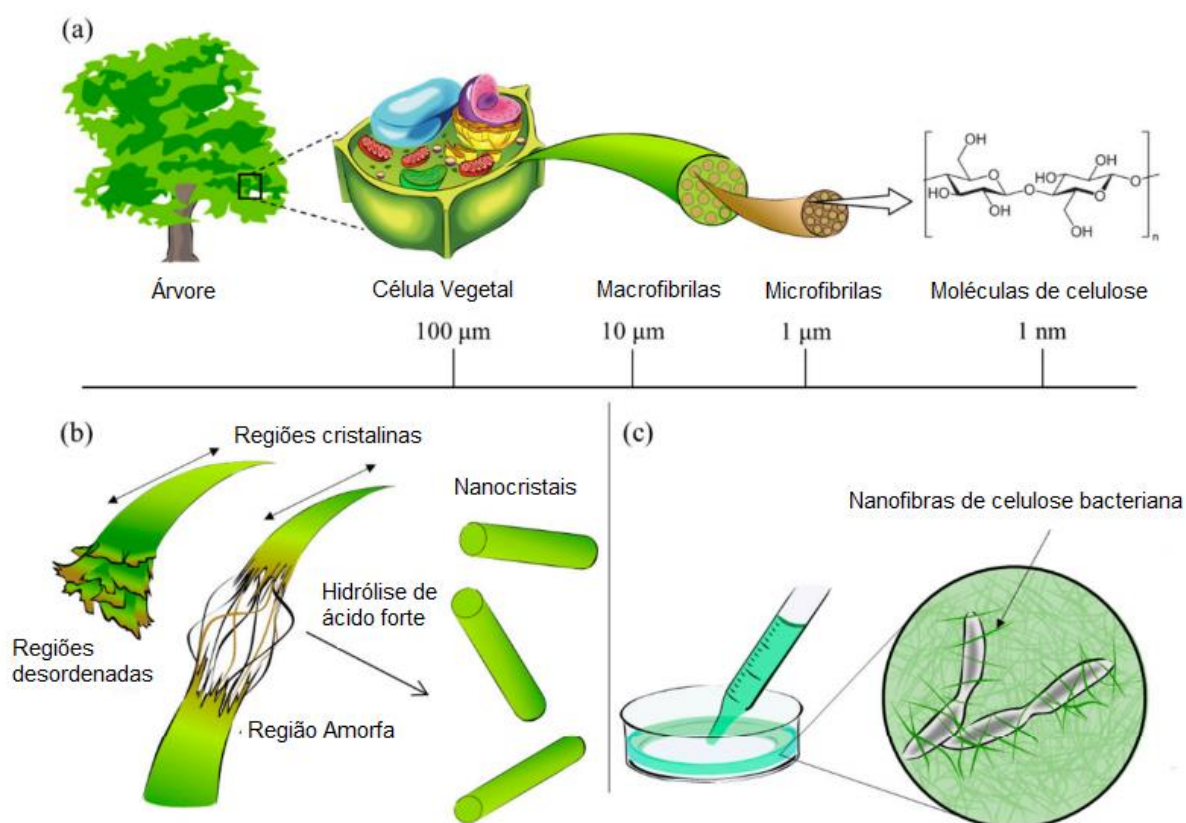


Figura 2. Escala hierárquica de celulose contida em plantas em escala (a), diagrama esquemático para obtenção de CNC (b) e Bionanocelulose cultivada a partir de síntese de celulose bacteriana (c). (adaptado Miyashiro et al,2020)

Nanocelulose bacteriana, produzida por microrganismos do gênero *Acetobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Pseudomonas*, *Rhizobium* ou *Sarcina*. Seu produtor mais eficiente é o *Acetobacter xylinum* ou *Gluconacetobacter xylinus* uma cepa gram-negativa de bactérias produtoras de ácido acético. A NCB é gerada por bactérias através de biossíntese de celulose e formação de feixes de microfibrilas, classificada como um processo *bottom-up*. Seu cultivo é por meio abundante em glicose, sob condições aeróbicas e temperatura

controlada. Durante a biossíntese, as cadeias de glicose produzidas são perfiladas pelos poros que compõem a parede celular do microrganismo (Lavoratti et al, 2016; Siró, 2010). A NCB tem excelentes propriedades intrínsecas devido ao seu alto grau de cristalinidade, incluindo um módulo de elasticidade relatado de 78 GPa. Comparando com celulose vegetal, NCB possui uma maior capacidade de retenção de água, maior grau de polimerização e sendo um produto altamente hidratado e uma membrana relativamente pura, não são necessários tratamentos químicos para remoção da lignina e hemiceluloses, como é o caso da celulose vegetal (Siró, 2010).

Celulose nanocristalina, apresenta-se geralmente na forma de cristais com diâmetro de 5 nm a 70 nm e comprimento variando de 100 nm a 250 nm em origem de plantas lignocelulósicas, e de 100 nm a vários micrometros na origem de bactérias, algas e animais marinhos. Estas dimensões geométricas dependem da fonte e origem do substrato de celulose e das condições do processo de hidrólise. Este processo de desestruturação é um processo do tipo *top-down* e induzido quimicamente nas fibras celulósicas, sendo um dos principais a hidrólise ácida com ácido sulfúrico. Desta forma, permitindo a dissolução de domínios amorfos e, portanto, o corte longitudinal das microfibrilas. As nanopartículas ocorrem como nanocristais em forma de bastonete de alta proporção de aspecto, ou *whiskers* (Dusfrene, 2017; Lavoratti et al, 2016; Lavoine et al, 2012).

As nanofibras de celulose (NFC) constituem-se de fibras longas e finas de celulose, cujas dimensões podem variar de 20 a 40 nm de diâmetro a vários micrometros de comprimento. Essas nanoestruturas são isoladas também por meio de processos químico-mecânicos, em que etapas de hidrólise são associadas a processos mecânicos. A obtenção deste material requer tratamento mecânico intensivo, como o uso de moedores, refinadores e homogeneizadores de alta pressão (Taipina, 2012). Este processo é principalmente executado com o auxílio de equipamentos como os moinhos Microfluidizer® e Masuko®, sendo que o princípio do método consiste na desagregação das estruturas nanofibrilares da parede celular das fibras vegetais, em virtude do cisalhamento empreendido pelos discos de moagem, no que a polpa celulósica é deslocada entre um disco de moagem estático e outro disco móvel. O uso destas técnicas é considerado uma desvantagem pela exigência de alta energia e pelo entupimento de equipamentos durante sua operação (Thomas et al, 2020).

Quando em suspensão aquosa as NFC estabelecem um sistema de emaranhamento com alto conteúdo de água, de modo a apresentar elevada viscosidade e comportamento de um gel pseudoplástico, mesmo a baixas concentrações. Tais características, relacionadas à capacidade de retenção de água, podem ser relacionadas à elevada área específica superficial e à superior razão de aspecto das nanoestruturas. Deste modo, comparativamente

a um mesmo volume de fibras de celulose nativa, há um superior número de ligações de hidrogênio, devido ao aumento do contingente de grupos de hidroxilas na superfície do nanomaterial (Camargos, 2016).

As nanofibras de celulose apresentam alta rigidez, resistência mecânica e baixa densidade, fatores favoráveis como carga de reforço em matrizes poliméricas, gerando compósitos com melhores propriedades mecânicas que atendem à demanda de materiais menos agressivos ao meio ambiente (Taipina, 2012). Compósitos com nanofibras de celulose e materiais termoplásticos como polietileno, polipropileno e poliestireno, que possuem características apolares e hidrofóbicas, expõem a dificuldade na incorporação à matriz, resultando em interações de baixo desempenho e baixo nível de dispersão. Este comportamento ocorre pelo favorecimento das ligações de hidrogênio intramoleculares na nanofibra, resultando em alta absorção de umidade e aumento no diâmetro das nanofibras. Os processos em alta temperatura de compósitos com celulose são restritos devido à degradação da nanofibra e pelas emissões de compostos voláteis, afetando as propriedades mecânicas do compósito (Ciulik et al, 2009).

Devido à baixa aderência do polímero à celulose, a capacidade de incorporação das nanofibras é dificultada, dificultando a dispersão homogênea dentro da matriz. Tratamentos de modificação química da superfície das nanofibras celulósicas emergem como alternativa do incremento da compatibilidade e adesão interfacial entre os materiais. Outro processo é a reação química com substâncias com um ou mais grupos reativos, no qual um grupo provavelmente reage com as hidroxilas provenientes da celulose ou, havendo dois grupos, por onde também ocorre uma copolimerização com a matriz, permitindo o estabelecimento de uma interação covalente entre nanofibras e a matriz. Foram avaliados polímeros de anidrido maleico, isocianatos, silanos (Goussé et al, 2002; Siqueira et al, 2009), óleos vegetais, entre outros (Ciulik et al, 2009).

A aglomeração de nanofibras de celulose após a secagem é um dos pontos críticos no processamento industrial de celulose e, particularmente, a nanocelulose. A aglomeração é mais notável para celulose com morfologia superficial altamente porosa ou altamente estruturada e nos processos que envolvem a remoção de água interagindo diretamente com a superfície da celulose. Secagem da celulose nanoestruturada é extremamente propensa a efeitos de aglomeração, necessitando mais energia para desfibrilar as fibras (Thomas et al, 2020). Técnicas inovadoras estão sendo pesquisadas e desenvolvidas a fim de reduzir o efeito de aglomeração, como pré tratamento do material com técnicas como: carboximetilação, tratamento enzimático e a oxidação TEMPO (Thomas et al, 2020).

As principais aplicações de NFC envolvem a produção de papéis mais resistentes, filmes com boas propriedades ópticas (transparência) e aerogéis, bem como atuando como reforço em compósitos de matriz polimérica (Klemm et al, 2011; Lavoine et al, 2012; Lavoratti et al, 2016). Suas aplicações são encontradas em setores diversos, como alimentício, energia, químicos de adesivos, tintas e revestimento, mineração e óleo (Thomas et al, 2020). Recentemente, estudos foram realizados com NFC para aplicações ambientais e de energia (Hoeng et al, 2016). Propriedades, como baixa expansão térmica, rugosidade superficial e transparência, o tornam um candidato ideal no campo de dispositivos nanoeletrônicos (Li et al, 2015; Du et al, 2017; Sabo et al, 2016). A NFC tem potencial em questões ambientais ligadas a sistemas de purificação de água e adsorventes para metais (Thakur et al, 2016). Sua utilização na indústria alimentícia tem sido potencializada como filmes espessos que atuam como barreira ao oxigênio (Ma et al, 2012; Ma et al, 2014).

3.3 - MÉTODOS DE SECAGEM E INCORPORAÇÃO DE NANOCELULOSE

A maioria dos processos de obtenção de nanoestruturas de celulose ocorre em suspensões em meio aquoso, sendo assim necessária a desidratação de suspensão de celulose para obtenção da nanoestrutura seca (Zimmermann et al, 2016). Porém, o processo de secagem da celulose mantendo a escala nanométrica da fibra é um ponto crítico durante a desidratação e o processamento industrial.

Durante a secagem convencional por evaporação da água em altas temperaturas, ocorre uma atração entre as fibras de celulose, promovidas por ligações de hidrogênio a partir das hidroxilas na superfície da celulose, e isto promove a formação de aglomerados de fibras com conseqüente perda da escala nanométrica (Peng et al, 2012; Zimmerman et al, 2016). A aglomeração de materiais celulósicos após a secagem, frequentemente denominada “*hornification*”, causa a redução da retenção de água, entre outros efeitos indesejados (Thomas et al, 2020).

De acordo com a rota aplicada no processo da desidratação de suspensões de água e celulose, diferentes morfologias e propriedades podem ser obtidas para as fibras de celulose (Zimmermann et al, 2016). Peng e colaboradores (2012) e (2013) avaliaram diferentes processos de secagem para obtenção de nanoestruturas de celulose: secagem em estufa (evaporação de solvente), liofilização, secagem supercrítica e secagem por aspersão (*spray-drying*). Zimmermann e colaboradores (2016) apresentam que os métodos convencionais de secagem por evaporação de solvente em estufa não são eficientes em manter as fibras em escala nanométrica, e ocorre a formação de aglomerados irreversíveis.

Na secagem por liofilização, a amostra é primeiramente congelada até a formação de núcleos de cristais de gelo, segregando a maior parte da água. A água é então removida por sublimação, reduzindo a pressão abaixo da pressão de vapor de gelo, e o restante da água é removida em alta temperatura e baixa pressão. Este processo pode ser aplicado tanto para nanofibras curtas de celulose quanto nanofibras longas, porém é descrito como um método que requer elevado tempo de secagem e, em alguns casos, apresenta baixa eficiência e perda da escala manométrica (Zimmermann et al, 2016). Os compósitos com este produto liofilizado são extremamente leves e porosos, devido à extração dos cristais de gelo durante a sublimação, ocasionando uma baixa rigidez final (Chimorito, 2016).

A secagem por extração supercrítica é um dos métodos mais eficientes para a secagem de nanoestruturas de celulose, porém está limitado a nanofibras longas de celulose pois, as nanofibras curtas poderiam ser arrastadas pelo solvente (CO₂). O processo de secagem supercrítica, consiste na extração do solvente de interesse utilizando um outro fluido miscível no estado supercrítico – geralmente o dióxido de carbono (CO₂). No caso das suspensões de nanocelulose, é necessário fazer a troca de solvente, da água para outro miscível em CO₂, como etanol ou acetona. Esse é um processo dispendioso devido à longa etapa de troca de solvente e ao consumo de energia para realizar a extração com fluido supercrítico. Entretanto, é um dos únicos processos em que é formada uma rede de fibrilas que, em sua maioria, mantém as dimensões nanométricas (Peng et al, 2012; Peng et al, 2013; Lavoratti et al, 2016).

No processo de secagem por *spray drying*, a suspensão é seca via atomização em contato com ar quente. A suspensão passa por um bocal formando um filme, após é aplicado uma corrente de ar quente, que quebra o filme em partículas menores, que podem resultar em dezenas de micrômetros. Um ciclone é então utilizado para secar as partículas e formar um pó fino. Apesar de ser um processo de baixo custo, a nanocelulose obtida não se encontra em escala nanométrica pois pode ocorrer aglomeração das fibrilas em partículas micrométricas (Peng et al, 2012). Zimmerman e colaboradores (2016) apontam que a secagem por *spray drying* promove a formação de particulados, sendo interessante para a secagem de suspensões de nanofibras curtas de celulose. A Figura 3 mostra a morfologia da NFC obtida após os processos de secagem em estufa, liofilização, *spray drying* e secagem supercrítica (Lavoratti et al, 2016).

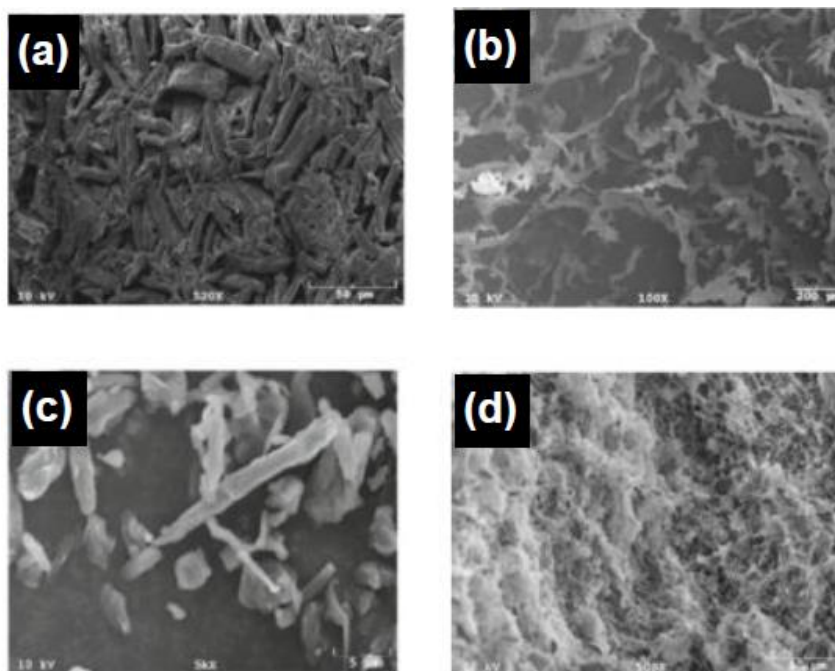


Figura 3. Micrografia de nanofibras de celulose após secagem: (a) em estufa (520 \times); (b) por liofilização (100 \times); (c) por *spray drying* (5000 \times); e (d) supercrítica (500 \times) (adaptada de Peng *et al.*, 2013).

Zanini (2016) em seu estudo fez a preparação de aerogéis de nanocelulose de fibras curtas branqueadas, fibras curtas não branqueadas e fibras longas não branqueadas e avaliou as propriedades térmicas, químicas e mecânica com duas formas de secagem por liofilização e secagem supercrítica. Primeiramente, afim de alcançar a escala nanométrica de celulose, a autora dilui as celuloses em água destilada em concentração de 3% em massa de celulose e utilizou o processo de desfibrilação das celuloses em moinho de atrito Masuko durante 5 horas. Sendo apresentado na figura 4 as micrografias dos aerogéis após a secagem apresentando medição das nanofibras de celulose apresentando a efetividade do processo de moagem para o alcance das escalas nanométricas. Para secagem do material utilizou os processos de liofilização e secagem supercrítica. No processo de liofilização os resultados foram estruturas porosas e lamelares devido ao processo rápido de congelamento com a formação de pequenos cristais. Na secagem supercrítica observou-se uma microestrutura tridimensional porosa formada por nanofibras orientadas aleatoriamente. Em resultados de resistência a compressão as amostras pelo processo de secagem supercrítica tiveram resultados inferiores ao processo de liofilização isto deve-se porque o processo de liofilização gerou uma estrutura lamelar e com maior compactação das fibras obtendo maior resistência a compressão.

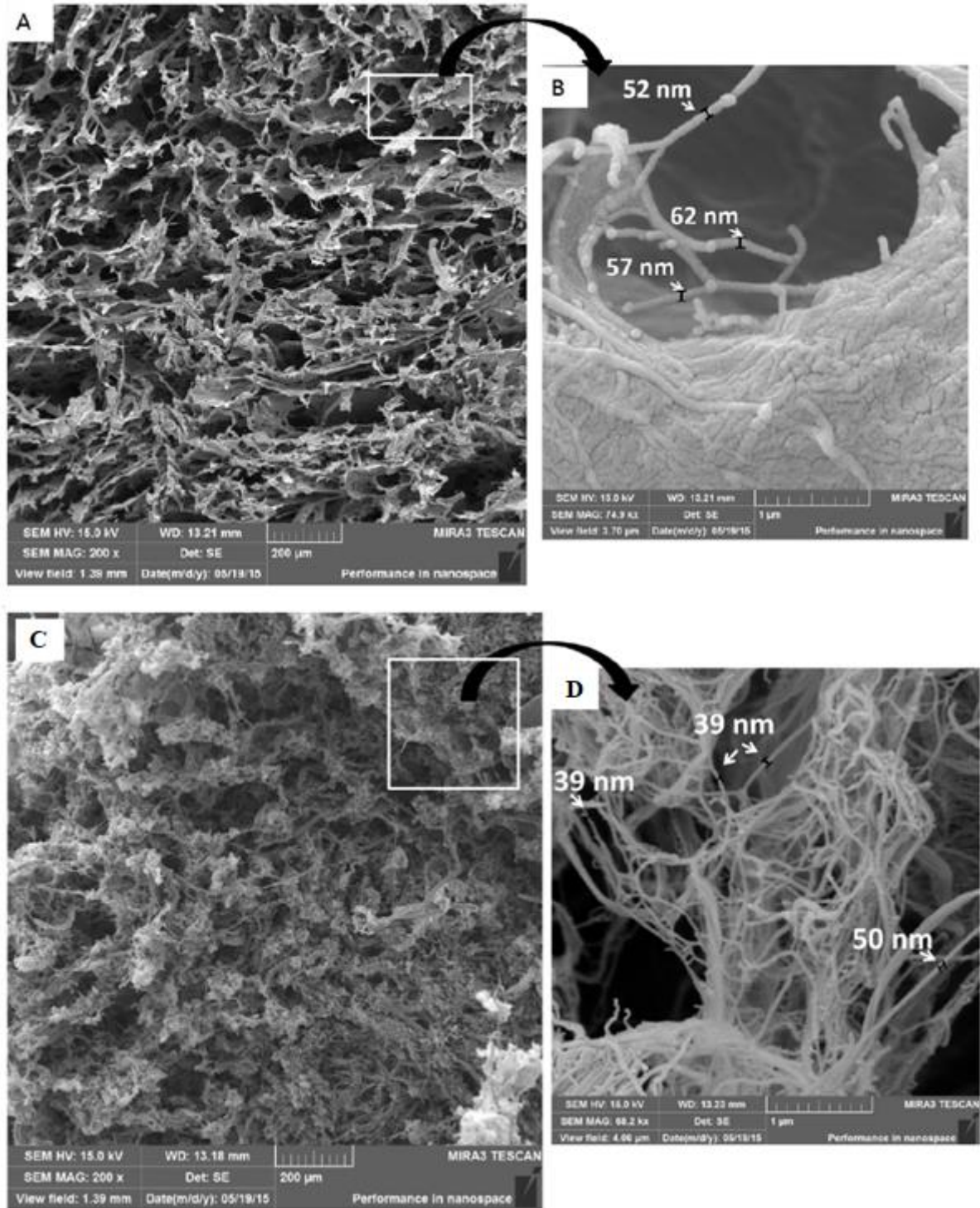


Figura 4. Micrografia de aerogel de celulose de fibras curta branqueada: A) obtidas por método de liofilização com ampliação de 150x, B) liofilização com ampliação de 50000x, C) obtidas por método de secagem supercrítica com ampliação de 150x, D) supercrítica com ampliação de 50000x. (Adaptado de Zanini, 2016)

Após a secagem, as nanofibras de celulose podem ser incorporadas a uma matriz polimérica para obter nanocompósitos, o que em geral ocorre por meio de processamento por extrusão, filme fundidos, moldagem por injeção e fusão. No processo de extrusão, a incorporação é diretamente na matriz, sendo uma técnica bastante utilizada. Porém, dependendo da temperatura utilizada e pela elevada taxa de cisalhamento, pode ocorrer degradação das nanofibras, reduzindo as propriedades mecânicas do compósito (Chimorito, 2016). Em seu estudo, Amin e colaboradores (2016) apresentam uma incorporação aceitável no poliuretano, sem uma aglomeração aparente da NFC. O processo pode ser visualizado na Figura 5. Análise das propriedades termo-mecânicas do material final, não mostrou diferença significativa com a incorporação de 0,5% NFC, porém houve um aumento de 43% da resistência a tração, 8% de módulo de tração e 10% na tenacidade do material, comprovando a eficiência do método de incorporação.

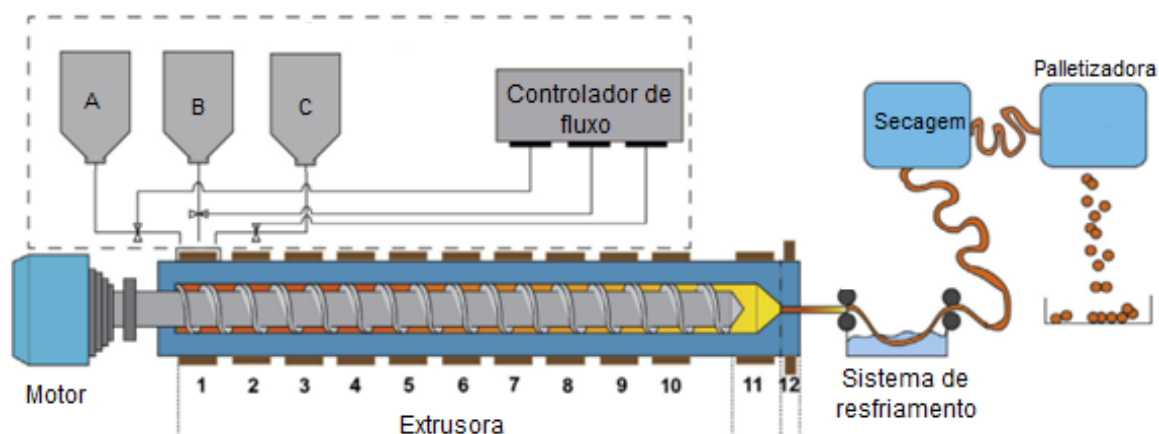


Figura 5. Esquema do processo de extrusão (Adaptado de Amin et al, 2016).

Em processo com filmes fundidos, Saurabh et al (2016) apresentaram que as nanofibras de celulose incorporadas apresentaram pouca aglomeração e redução da fibra, devido às características deste processo mas também pelos tratamentos de pré-incorporação com peróxido alcalino e pela hidrólise ácida. Observou-se a elevação da estabilidade térmica com a incorporação da NFC e o aumento da cristalinidade do material. Com relação às propriedades mecânicas analisadas, houve aumento de 23% da resistência à tração para uma concentração de 0,7% de NFC em uma matriz de epóxi.

Recentemente, uma abordagem alternativa foi relatada, a nanofibrilação e a produção simultânea de nanocompósitos em uma unidade de operação. Nishida et al (2017) introduziram um processo *one-pot* para nanofibrilação e produção de polímero e nanofibras (Figura 6). Neste esquema de processo único, as amostras foram incorporadas com 3 a 5%

do reforço, e as propriedades mecânicas tiveram um incremento em comparação com o material puro, porém houve redução na estabilidade térmica do material.

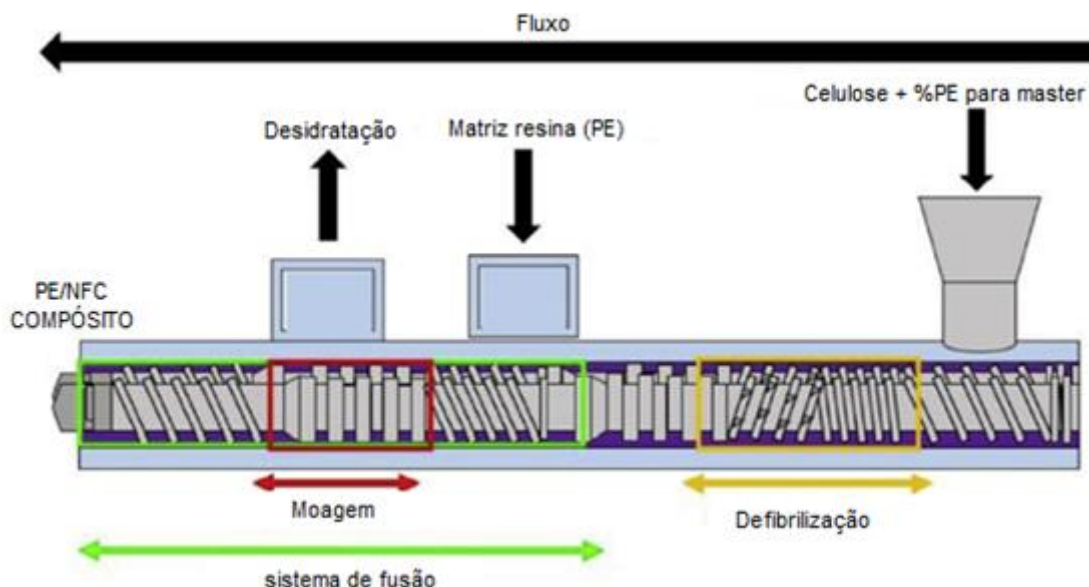


Figura 6. Esquema representativo de processo combinado de desfibrilação e extrusão (Nishida et al, 2017).

A homogeneidade da dispersão e distribuição das cargas em escala nanométrica são extremamente importantes para ganhos nas propriedades mecânicas dos compósitos. Hao et al (2020) apresentaram uma revisão referente à incorporação de nanocelulose para reduzir densidade e ganhar propriedades mecânicas, e até mesmo sugere que esta poderia substituir a fibra de vidro em compósitos de polietileno e polipropileno para aplicações automotivas. Ahmadi et al (2017) incorporaram NFC pura e com adição de poli(metacrilato de metila) (PMMA) em polietileno em extrusora de dupla-rosca. Os resultados com a adição de PMMA foram superiores ao material não-modificado, sendo mais expressivos em amostras com 3 e 7%, e a adição de PMMA apresentou uma redução na absorção de água no processo.

Dang et al (2017) avaliaram a influência das nanofibras de celulose em polietileno linear de baixa densidade. Para uma quantidade de NFC de 0,5% a 5,0%, houve aumento na estabilidade térmica, apresentando uma boa interação entre a matriz e o reforço e leve efeito na cristalinidade e na temperatura de fusão. Mais expressivo neste estudo foi o aumento, em relação ao material puro, de 56% da resistência à tração com 5% de incorporação.

Fujisawa et al (2012) incorporaram NFC não-modificado em nanocompósitos de poliestireno pelo processo de fusão; o compósito demonstrou alta transparência óptica, e sua resistência, rigidez e estabilidade dimensional exibiu grande melhoria, mesmo em níveis de adição baixos. Farahbakhsh et al (2017) estudaram a incorporação de NFC, produzido a partir de algodão reciclado, e em teores de 2,5% a 10%, em PEBD para a produção de filmes. Relatou ganho na estabilidade térmica do material, na resistência à tração e na transparência óptica.

Volk et al (2015) avaliaram em seu estudo a homogeneidade e a compatibilidade interfacial do material no processo de fundição de NFC com polietileno linear de baixa densidade e com a adição de aditivo polietilenoglicol (PEG). Reportou o aumento de resistência à tração de 22% a 34% com a adição de 10% a 30% de NFC e 5% de PEG em sua composição. A adição de PEG reduziu os problemas de inclusão de NFC em poliolefinas devido ao caráter polar e hidrofílico das NFC e não-polares das poliolefinas, que causam muitas vezes problemas de agregação e baixa dispersão dos materiais.

Sato et al (2016) estudaram a modificação de NFC com anidrido alquênico succínico (ASA) para aumentar as propriedades mecânicas com o polietileno de alta densidade. Para a incorporação, foi utilizada uma extrusora de dupla-rosca e injetou-se as amostras para os ensaios. A incorporação de 10% de NFC duplicou a resistência à tração em comparação ao material puro, que foi justificado pela estrutura de dupla cadeia de ASA na interface. Sua dispersão apresentou resultados satisfatórios, mas demonstrando aglomerações em amostras com maior concentração de aditivo.

Dufresne (2017) reportou que o método de processamento mais conveniente, bem como industrialmente e economicamente viável para nanocompósitos de polímero termoplástico reforçado com nanomaterial de celulose é provavelmente por fusão, como extrusão ou moldagem por injeção. Mas é necessário avaliar a incompatibilidade entre a celulose hidrofílica e a matriz polimérica geralmente hidrofóbica, assim como suas estabilidades térmicas. A dispersão de material seco no processo de fusão pode ser simplificada se o material de revestimento apresenta interação favorável com o meio de dispersão, como por exemplo um surfactante, que são em geral compostos orgânicos anfífilos, contendo grupos hidrofóbicos (a cauda) e grupos hidrofílicos (a cabeça) e esta adição tem sua estabilidade térmica melhorada em relação ao material puro. Outra alternativa para reduzir a incompatibilidade é a utilização de outros polímeros como carregadores de nanomateriais de celulose, mas com a compatibilidade melhorada, como copolímeros em bloco constituídos por sequências hidrofílicas e hidrofóbicas com alta afinidade com a

superfície celulósica, como um copolímero tribloco polioxietileno - óxido de polipropileno e polioxietileno (PEO - PPO – PEO).

4 - METODOLOGIA

4.1 – MATERIAIS

Nesta trabalho foi utilizado a celulose de fibra curta branqueada de *Eucalyptus sp.*, obtida da empresa Celulose Rio Grandense (Guaiba,RS). O polímero utilizado foi o polietileno de baixa densidade (PEBD), Grade PB208, adquirido da empresa Braskem S.A. em forma de pellets. Ele é indicado para processamento por extrusão e moldagem por injeção e em aplicações que requerem elevada flexibilidade.

4.2 – MÉTODOS

4.2.1 - OBTENÇÃO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE

As nanofibras de celulose foram obtidas pelo método de desfibrilação mecânica em moinho micronizador, que consiste de duas pedras de moagem em contato pelas quais o material é forçado a passar impulsionado pelas forças centrípetas, ocasionando a fibrilação da polpa (Lavoine et al, 2012). O equipamento utilizado foi o moinho Masuko, modelo MKCA 6-2, da empresa Masuko Sangyo (Kawaguchi, Japão), onde foi adaptada uma bomba de recirculação, como mostra a Figura 7.



Figura 7. Sistema de moagem com detalhe das pedras de moagem e da bomba de recirculação.

O processo de desfibrilação foi realizado em uma suspensão aquosa, contendo 3% m/v de celulose de *Eucalypto* branqueado dissolvidos em 6 L de água destilada. Tal concentração de 3% m/v foi definida de acordo com dados da literatura (Dufresne, 2013) e considerada a concentração máxima a ser utilizada na micronização a fim de possibilitar a fibrilação da nanocelulose sem que houvesse aglomeração de sólidos na bomba de recirculação. O moinho foi operado com uma rotação de 2500 rpm, as pedras foram alinhadas de modo que entrassem em contato com o material, 30 mm a 50 mm, e o tempo de moagem foi de 8 h, como determinado experimentalmente até a obtenção de uma suspensão homogênea com aparência de gel (polpa).

Após este processo, realizou-se a centrifugação da polpa para a remoção da água em centrífuga da marca Novatecnica, operando com rotação de 4500 rpm por 5 min, e repetindo 6 vezes este procedimento, removendo a água sobressalente. Na Figura 8 apresenta o aspecto visual das nanofibras de celulose obtidas após o processo de centrifugação.



Figura 8. Aspecto da nanofibras de celulose após a centrifugação.

O percentual médio de fibra seca foi calculado a partir de 5 replicatas do processo de secagem de 10 g de polpa em placa de Petry em estufa por 1 h a 105 °C. Ao final deste processo, a polpa apresentou uma concentração mássica de 7% de fibra seca.

4.3 – PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

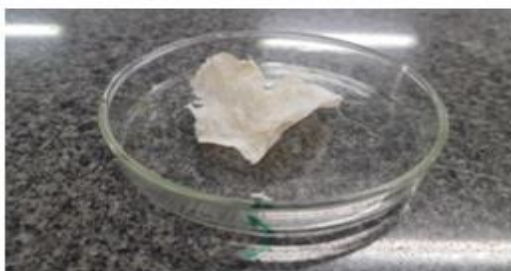
4.3.1 - MÉTODO 1 – REOMETRO DE TORQUE

Primeiramente, foi realizada a incorporação de aditivos e a secagem em estufa das amostras a uma temperatura de 105 °C durante 70 a 180 min, conforme a necessidade, para remoção de água das amostras. As amostras foram separadas em 3 grupos as aditivadas com silano *Triethoxyvinylsilane* (marca Aldrich), as aditivadas com polietilenoglicol (marca Synth) e as aditivadas com óleo Paralux 6001, marca Chevron, nas proporções de 5%, 50% e 100% em relação à massa de NFC incorporada.

Após esta etapa, as amostras foram moídas criogenicamente e incorporadas ao PEBD, nas proporções de 0,5%, 1% e 2% em relação a massa, em reômetro de torque a uma temperatura de 150 °C durante 300 s e rotação de 60 rpm e prensado em placas quentes a 180 °C. A Figura 9 apresenta as amostras e o reômetro de torque utilizado.



Amostra Aditivadas



Amostra após processo de secagem



Amostra moída criogenicamente



Reometro de torque

Figura 9. Processo de incorporação com reômetro de torque.

4.3.2 - MÉTODO 2 – PROCESSO COM HOMOGENEIZADOR TERMOCINÉTICO

Para esta incorporação, foi utilizado o equipamento homogeneizador termocinético tipo Drais 600C, marca MH Equipamentos. O equipamento foi aquecido a uma temperatura de 130 °C, na qual foram inseridos na capsula de homogeneização 60 g de polpa de NFC e 20 g de PEBD. Em seguida, iniciou o processo a uma rotação de 5000 rpm e o material aquecia até a fusão do polietileno, entre 148 e 155 °C. Após a fabricação deste master, o material passou por um processo de moagem em um moinho de facas do fabricante Primotecnica modelo 1001 para obter um material particulado para uso no processo posterior de fabricação das amostras.

Na segunda fase do processo de incorporação, o master com concentração de 21% foi adicionado a 1 kg de PEBD de modo a obter as concentrações finais de 0,5%, 1% e 2% e processado em extrusora de dupla-rosca corrotante, da MH equipamentos, modelo COR-20-32-LAB, com L/D = 44 e D = 20 mm. Este equipamento possui 12 zonas de aquecimento, sendo utilizadas as temperaturas de: 115 °C, 170 °C, 160 °C, 190 °C, 170 °C, 175 °C, 180 °C, 180 °C, 185 °C, 190 °C, 170 °C e 190 °C, respectivamente. A velocidade da rosca foi de 200 rpm, operando com volume cheio. A Figura 10 apresenta o perfil da rosca utilizada.



Figura 10. Perfil da rosca utilizada na extrusão em dupla-rosca (Autor, 2021).

Foi acoplado à extrusora um peletizador que realizou a peletização do material para facilitar o processo de injeção posterior. Após a peletização, as amostras foram secas em estufa, da fabricante Quimis aparelhos científicos LTDA modelo b252, a 80 °C por 6 h para posterior moldagem dos corpos de prova. O material seco foi injetado utilizando uma injetora modelo LHS 150-80, marca Himaco Hidráulico e Máquinas Ltda. As temperaturas nas zonas de aquecimento foram 190 °C, 180 °C e 170 °C, a temperatura de molde foi de 25 °C, e os outros parâmetros de injeção estão listados na Tabela 1.

O processo global de produção das amostras está apresentado na Figura 11. Foram injetados corpos de prova de flexão (ASTM D790-10), impacto (ASTM D256-10) e tração (ASTM D638-14). A Tabela 2 apresenta a codificação de todas as formulações estudadas.

Tabela 1. Parâmetros de injeção dos nanocompósitos.

Componente	Pressão (kg.cm ⁻²)	Velocidade (cm.s ⁻¹)	Tempo (s)
Injeção	1241,5	66	4
Dosagem	1580	75,2	--
Recalque	1432,5	71,44	--
Resfriamento	--	--	22



Figura 11. Fluxograma do processo de fabricação das amostras.

Tabela 2. Composição e identificação das amostras.

Código das amostras	Teor de PEBD (%)	Teor de NFC (%)
PEBD	100	0
PEBD_0,5%NFC	99,5	0,5
PEBD_1,0%NFC	99,0	1,0
PEBD_2,0%NFC	98,0	2,0

4.4 – CARACTERIZAÇÃO

Utilizou-se os pellets coletado após a secagem em estufa para a caracterização das amostras por análises de índice de fluidez, calorimetria exploratória diferencial e termogravimétrica. E os materiais injetados no formato de corpos-de-prova padronizados foram utilizados nas análises de temperatura de deflexão térmica, dinâmico-mecânica e por microscopia eletrônica de varredura, além de ensaios mecânicos de tração, impacto e flexão. A produção das amostras e sua caracterização foram realizadas no laboratório de polímeros da Universidade de Caxias do Sul.

4.4.1 – ÍNDICE DE FLUIDEZ

A análise de índice de fluidez foi realizada no equipamento Kayeness modelo D400 1HV, do fabricante Adinisco Company, conforme a norma ASTM D1238-04 (2004), na condição de 200 °C/2,16 kg, com tempo de corte de 10 s.

4.4.2 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A análise por calorimetria exploratória diferencial foi realizada em equipamento da Netzsch modelo DSC 50 Shimadzu (ASTM D-3418-08) com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min e fluxo de 50 mL/min de nitrogênio (N₂). O equipamento fornece valores de temperatura de fusão (T_m) e de cristalização (T_c), além da entalpia de fusão (ΔH_m). As amostras foram submetidas ao 1° aquecimento de 25 °C a 230 °C, resfriadas de 230 °C a 25 °C e ao 2° aquecimento de 25 °C a 230 °C.

Esta análise foi utilizada para avaliar o grau de cristalinidade das amostras utilizando a Equação 1:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^0} \cdot 100 \quad (\text{Equação 1})$$

onde: X_c é o grau de cristalinidade em %, ΔH_m é a entalpia de fusão do polímero em J/g, obtido através da área de pico endotérmico; ΔH_m^0 é a entalpia de fusão do PEBD hipoteticamente com 100% de cristalinidade, que corresponde a 293 J/g (Alothman, 2012) e w é a fração m/m de PEBD no compósito.

4.4.3 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise por termogravimetria foi realizada em equipamento Shimadzu TGA-50, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min na faixa de temperatura entre 25 e 600 °C. A massa utilizada foi de aproximadamente 10 mg.

4.4.4 - TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA (HDT)

A análise de HDT foi realizada em equipamento CEAST, modelo HDT/6 VICAT. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 120 °C/h com uma carga aplicada de 0,45 MPa, de acordo com o método A da ASTM D648-07. Durante o ensaio, o corpo-de-prova recebe uma carga enquanto submerso em um banho térmico em óleo de silicone. A HDT é medida quando o corpo-de-prova atinge uma deflexão de 0,25 mm.

4.4.5 – ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

As propriedades viscoelásticas foram determinadas em equipamento Q800 AT DMA, marca TA Instruments, equipado com *clamp dual cantilever* com corpos de prova prismáticos de dimensões 60 mm x 10 mm x 4 mm, de acordo com a norma ASTM D4065-12. As análises foram realizadas a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min, em uma faixa de temperatura de -140 °C a 60 °C, com amplitude de deformação de 0,1%, na frequência de 1 Hz (ASTM, 2012).

4.4.6 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EMISSÃO DE CAMPO (MEV-FEG)

Análises morfológicas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), modelo Mira 3, Marca Tescan, para obter informações sobre a dispersão e a interação das nanofibras de celulose e o polímero. As amostras sofreram fraturas criogênica e foram recobertas por uma fina camada de ouro para torná-las condutoras. A tensão de aceleração utilizada neste ensaio foi de 15 kV.

4.4.7 – ENSAIOS MECÂNICOS

Ensaio mecânicos de resistência à tração foram realizados em máquina universal de ensaios EMIC DL 2000. A velocidade utilizada foi de 5 mm/min e os ensaios foram realizados

de acordo com a ASTM D638-10. O ensaio de resistência à flexão foi realizado no mesmo equipamento, seguindo a norma ASTM D790-10. Os parâmetros empregados foram: célula de carga de 100 kgf e velocidade de 1,5 mm.min⁻¹. O ensaio de resistência ao impacto IZOD sem entalhe com pêndulo de 2,75 J foi realizado em equipamento da CEAST modelo Resil 25, conforme a norma ASTM D256-10.

4.4.8 – TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Os resultados obtidos de propriedades mecânicas foram submetidos a análise de variância simples (ANOVA), pelo método *One Way*. A tabela ANOVA foi gerada no software Statistica, avaliando a interação entre os grupos com o objetivo de comprovar diferenças significativas ou não entre os grupos. A partir dos dados obtidos, pode-se verificar se há diferenças entre as variáveis através das comparações.

Se o valor de “p” é menor que 0,05 (grau de confiabilidade), há diferença significativa entre os grupos, e se o valor de “p” é maior que 0,05 (grau de confiabilidade), não há diferença significativa entre os grupos. Existindo diferenças entre os grupos, realizou-se análise pelo método Tukey no software Statistica. Este método é muito utilizado para a comparação entre todos os grupos.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – INCORPORAÇÃO DA NANOFIBRAS DE CELULOSE EM PEBD

5.1.1 – INCORPORAÇÃO COM REOMETRO DE TORQUE

Avaliando visualmente as primeiras nas placas confeccionadas, foi possível avaliar que o processo de incorporação não foi eficiente, gerando aglomerados e degradação da nanofibras de celulose além de vazios, conforme apresentado na Figura 12.



Figura 12. Aspecto visual das amostras incorporadas pela rota com reômetro.

Da Silva (2018) incorporou nanofibras de celulose em PEBD com auxílio de um aditivo, o polietilenoglicol (PEG), e também relatou dificuldades de interação entre matriz e reforço, além da porosidade excessiva do material devido às características do PEG. Outro ponto a ser destacado é que processos de secagem de materiais celulósicos, geram aglomeração do material, que é crítico no processamento industrial de celulose. Assim, esta rota foi abandonada.

5.1.2 – PROCESSO COM HOMOGENEIZADOR TERMOCINÉTICO

Devido às dificuldades encontradas no processo com o reômetro de torque, avaliou-se um segundo processo sem a necessidade de secagem do material, para reduzir a aglomeração da nanocelulose. A primeira fase desta rota se refere à produção de um master de 21% de nanofibras de celulose em PEBD. A Figura 13 apresenta o material após o processo de incorporação, onde se observa uma incorporação adequada. Assim, esta rota foi aprovada e utilizada na obtenção de todas as amostras para análise, desde os *pellets* até os corpos-de-prova injetados.



Figura 13. Master após a incorporação do PEBD em rota com homogeneizador termocinético.

5.2 - ANÁLISE DE MEV-FEG

Imagens obtidas por MEV-FEG das superfícies das amostras após fratura criogênica são mostradas na Figura 14. Observa-se que a incorporação de NFC não afetou significativamente a estrutura do PEBD. Nas amostras com 1% e 2% m/m de NFC, não se consegue visualizar as nanocargas incorporadas ao material, não sendo possível avaliar facilmente sua dispersão dentro da matriz. Mesmo assim, não se observa pontos de aglomeração de NFC no compósito produzido na rota selecionada, sendo este um fator relevante do estudo.

Na Figura 14, não se vê microfissuras que indicariam uma fraca interação/adesão superficial entre a matriz e o reforço, que poderiam atuar como concentradores de tensão, que por sua vez poderiam reduzir as propriedades mecânicas do material (Ahmadi et al,2017). Além disto, não se vê vazios na matriz, assim como em estudos de Dang et al (2017).

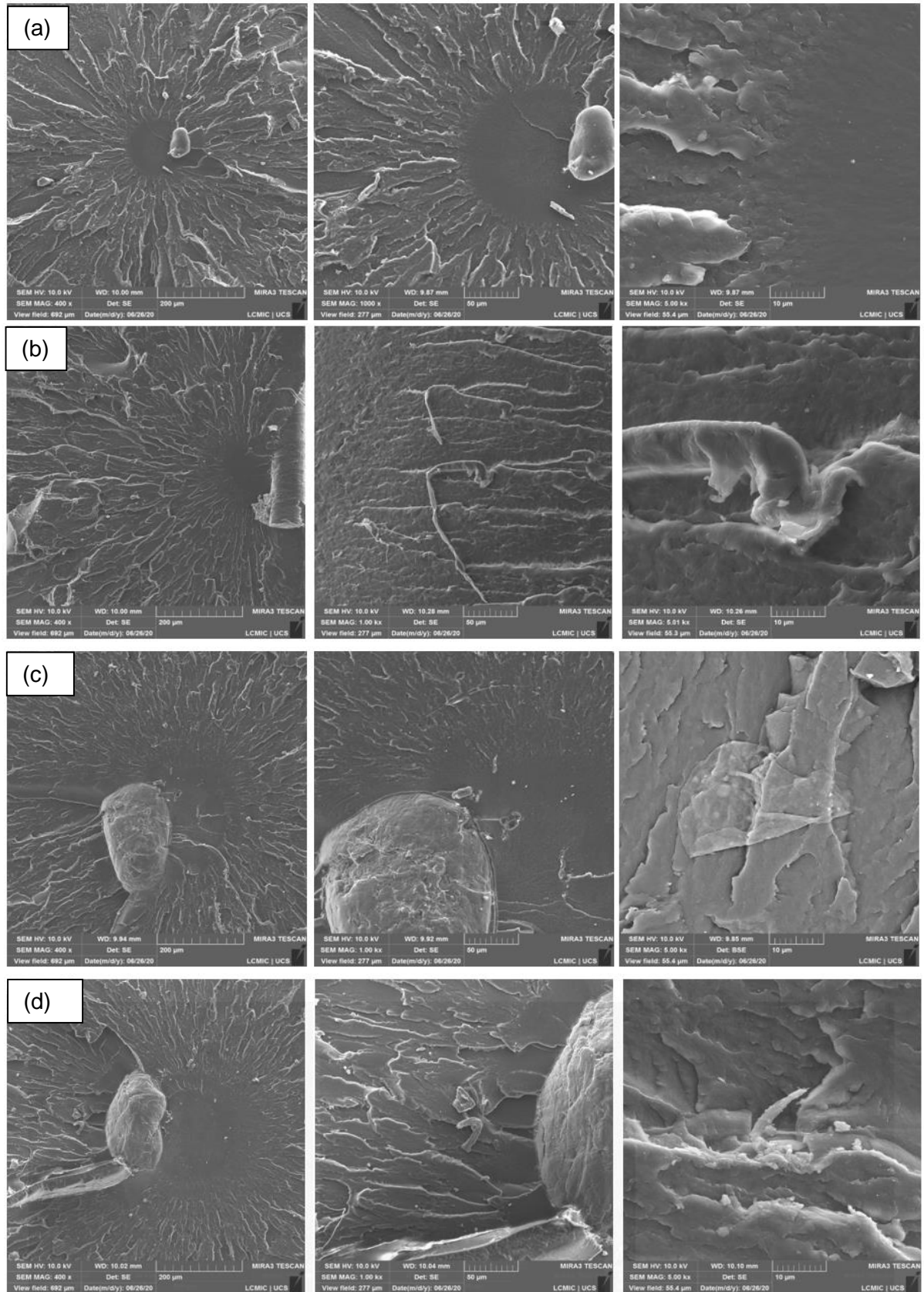


Figura 14. Micrografias obtidas das amostras de: (a) PEBD (ampliação de 400x, 1000x, 5000x) (b) PEBD_0,5%NFC (ampliação de 400x, 1000x, 5000x), (c) PEBD_1,0%NFC

(ampliação de 400x, 1000x, 5000x), (d) PEBD_2,0%NFC (ampliação de 400x, 1000x, 5000x).

É importante ressaltar que Da Silva (2018) incorporou NFC em PEBD com auxílio de PEG e relatou que a micrografia das amostras uma porosidade excessiva no compósito devido a incorporação.

5.3 – ÍNDICE DE FLUIDEZ

A Figura 15 apresenta o resultado da análise de índice de fluidez (IF) das amostras de PEBD e dos compósitos com nanofibras de celulose. Vê-se que não houve variação significativa com a adição de NFC, apenas uma leve tendência de diminuição. Ou seja, a incorporação da NFC não reduziu significativamente a fluidez, o que é vantajoso pois a processabilidade destes compósitos foi similar à do PEBD puro. Assim, não é necessário adicionar aditivos de fluxo para melhorar sua processabilidade.

Este resultado para o compósito indica uma boa dispersão do NFC na matriz polimérica, não afetando a mobilidade das cadeias, e até uma boa compatibilidade entre a nanocarga e o PEBD. Sendo que a incorporação de nanocargas com boa adesão a matriz polimérica aumenta a viscosidade complexa, assim quando a matriz sofre degradação a nanocarga reduz os efeitos causados pela cisão de cadeia amenizando o aumento da viscosidade. Nos resultados apresentados não houve aumento do índice de fluidez, logo, evitará a degradação da matriz polimérica (Farahbakhsh et al, 2017).

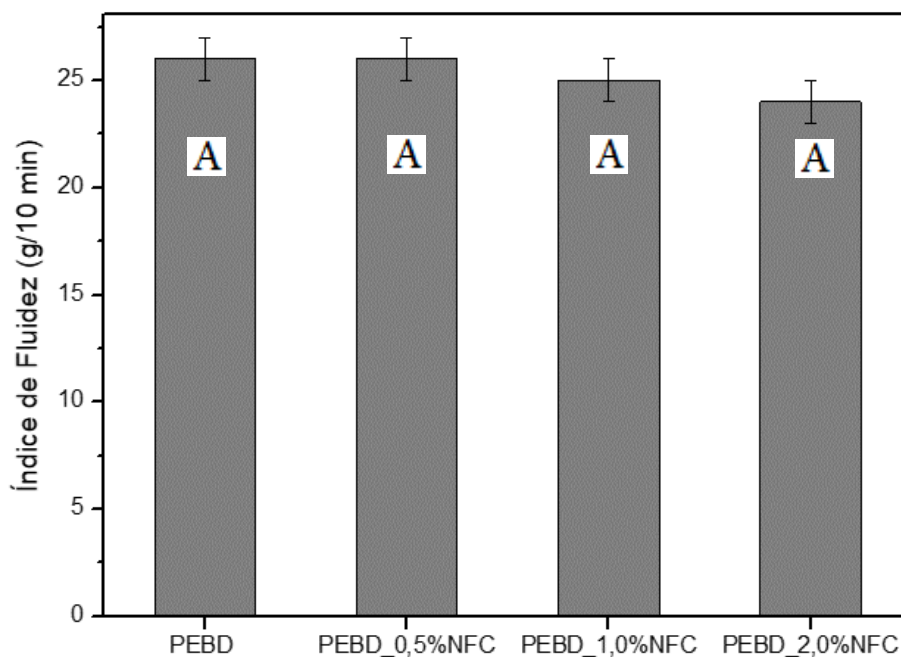


Figura 15. Índice de fluidez do PEBD e dos compósitos com NFC.

5.4 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As Figuras 16 e 17 apresentam os resultados da análise de DSC para as amostras estudadas. A Figura 16(a-b) apresenta as curvas de DSC do 1° e do 2° aquecimentos evidenciando um pico endotérmico que é característico da fusão do PEBD, na faixa de 110 a 115 °C, como esperado para este polímero. Todas as amostras possuem formas semelhantes dos picos, variando sua largura e intensidade, e a área abaixo da curva representa as entalpias de fusão das amostras.

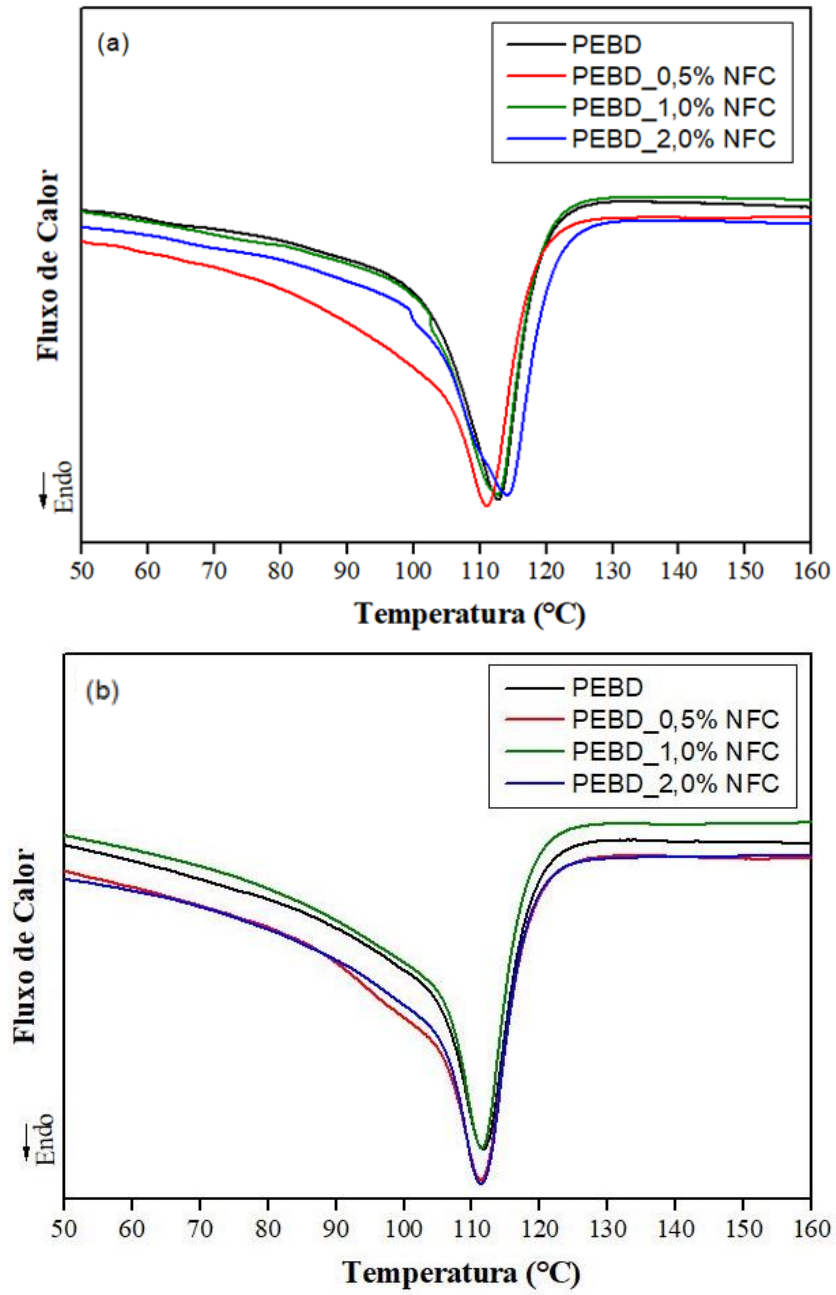


Figura 16. Resultados de DSC do 1º aquecimento (a) e do 2º aquecimento (b) do PEBD e dos compósitos com NFC.

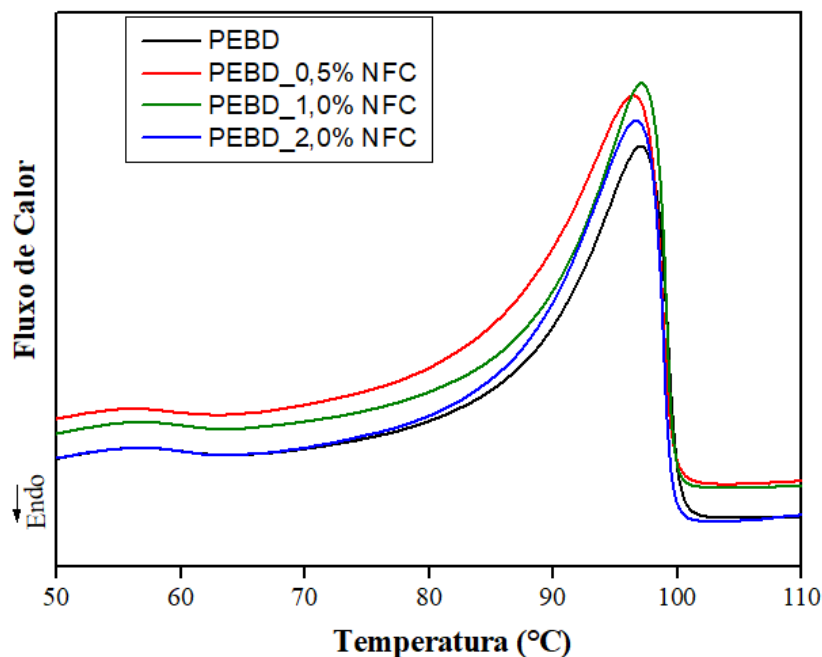


Figura 17. DSC no resfriamento do PEBD e dos compósitos com NFC.

Com auxílio do software Origin 8.0[®] e a norma ASTM D3418, foram localizadas as temperaturas de fusão e as entalpias de fusão das amostras, na Tabela 3 apresenta os resultados. Vê-se uma maior estabilidade térmica nos materiais com adição de NFC.

A cristalinidade é determinada pelo arranjo ordenado das cadeias moleculares, que depende da taxa de resfriamento durante a solidificação. Quanto mais lento o resfriamento, mais tempo as cadeias possuem para se organizar e alinhar para formar uma configuração mais ordenada, já que torções, contorções e enovelamentos impedem a correta ordenação dos segmentos das cadeias carbônicas, gerando regiões amorfas. Geralmente, uma grande parte da estrutura cristalina dos polímeros é composta por regiões amorfas fazendo com que o grau de cristalinidade possa variar desde completamente amorfo até quase totalmente cristalino (no máximo 95%) (Gomes, 2011).

Devido ao PEBD ser um polímero parcialmente cristalino (50-60%) e sua temperatura de fusão fica em geral entre 110 e 115 °C (Sdrobis, 2012). A Tabela 3 mostra que não houve alteração considerável da temperatura de fusão com a adição de NFC, como era esperado já que os baixos níveis de incorporação de NFC não produzem um efeito acentuado neste aspecto.

Tabela 3. Resultados de entalpia de fusão, temperatura de fusão e grau de cristalinidade do PEBD e dos compósitos com NFC.

Amostras	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	X_c (%)	Etapa
PEBD	151,2	112,7	51,6	1° Aquecimento
PEBD_0,5%NFC	184,1	111,0	63,1	
PEBD_1,0%NFC	165,4	112,8	57,0	
PEBD_2,0%NFC	158,5	114,1	55,2	
PEBD	180,1	111,6	61,4	2° Aquecimento
PEBD_0,5%NFC	186,2	111,3	63,8	
PEBD_1,0%NFC	194,5	111,4	67,0	
PEBD_2,0%NFC	181,5	111,3	63,2	

Avaliando os resultados de grau de cristalinidade obtidos, pode-se afirmar que ao se reforçar o PEBD com NFC estas agem como agentes nucleantes que favorecem a organização das lamelas da estrutura do polímero, deixando-as mais ordenadas por isso aumentando o grau de cristalinidade em relação ao PEBD puro. Sdrobis et al (2012) também relataram um aumento do grau de cristalinidade com o aumento do teor de incorporação em PEBD. Por outro lado, Ahmadi et al (2017) relataram redução após a incorporação de NFC em PMMA, o que pode estar relacionado a utilização de aditivos na NFC que reduz sua rede cristalina e aumenta as regiões amorfas do material, estando relacionado à redução da densidade das ligações de hidrogênio entre as NFC. Dang et al (2017) também apresentaram uma leve redução na cristalinidade com a adição de NFC em PEBD, podendo estar relacionado ao tratamento mecânico realizado na celulose que induz regiões amorfas ao danificar os nanomateriais e desordenar as cadeias de celulose na superfície da partícula, assim afetando as ligações com o PEBD.

5.5 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As alterações de massa das amostras em função da temperatura foram avaliadas por TGA. Esta técnica permite avaliar a decomposição térmica dos polímeros, sendo que a termoestabilidade de cargas de nanocelulose é um parâmetro importante quando são utilizadas como reforço em uma matriz polimérica em aplicações e processamento de alta

temperatura (Ahmadi et al,2017). As curvas de TGA e DTG obtidas estão apresentadas nas Figuras 18-19.

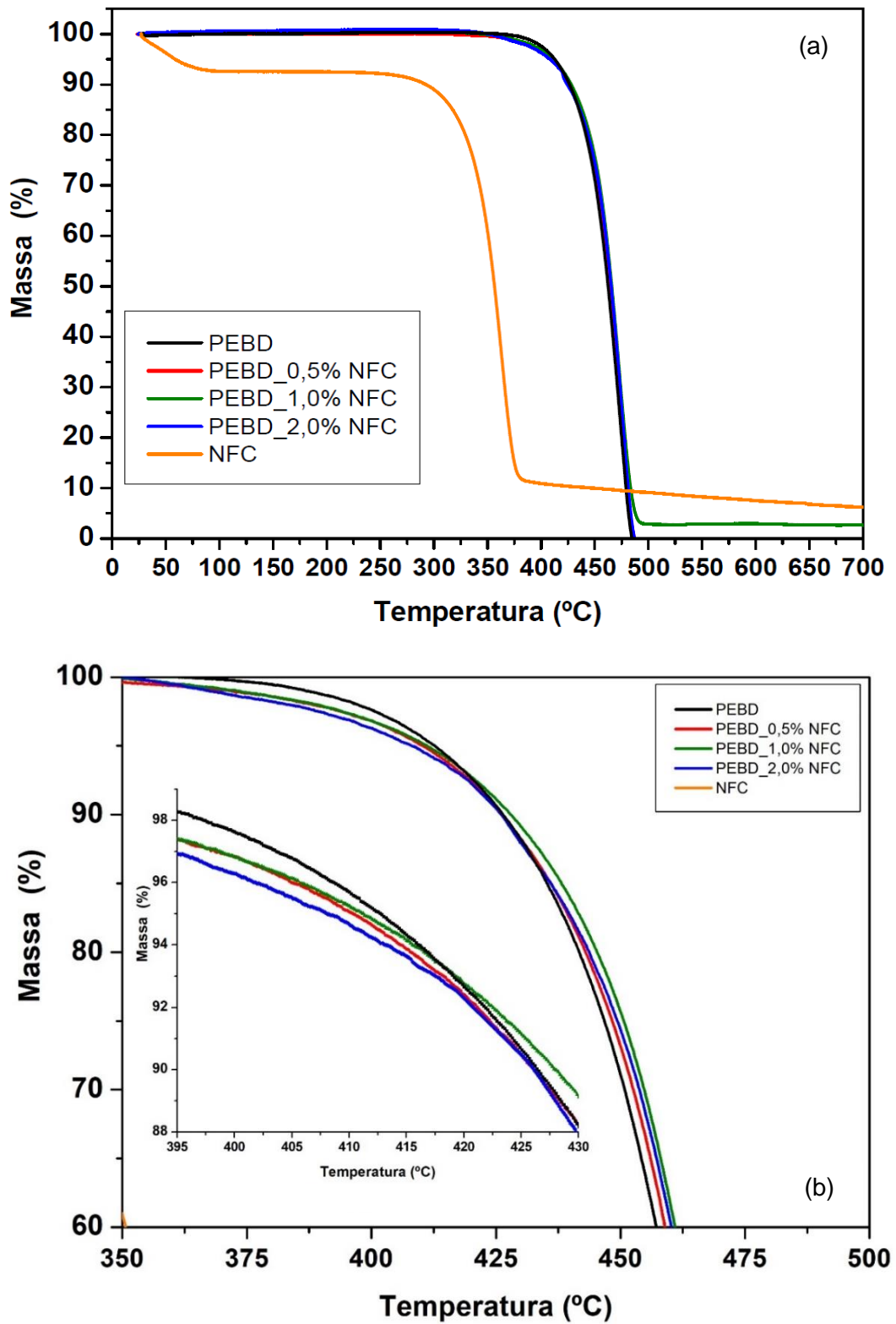


Figura 18. Curvas TGA do PEBD e dos compósitos com NFC (a) e detalhamento da região inicial de degradação para os compósitos (b).

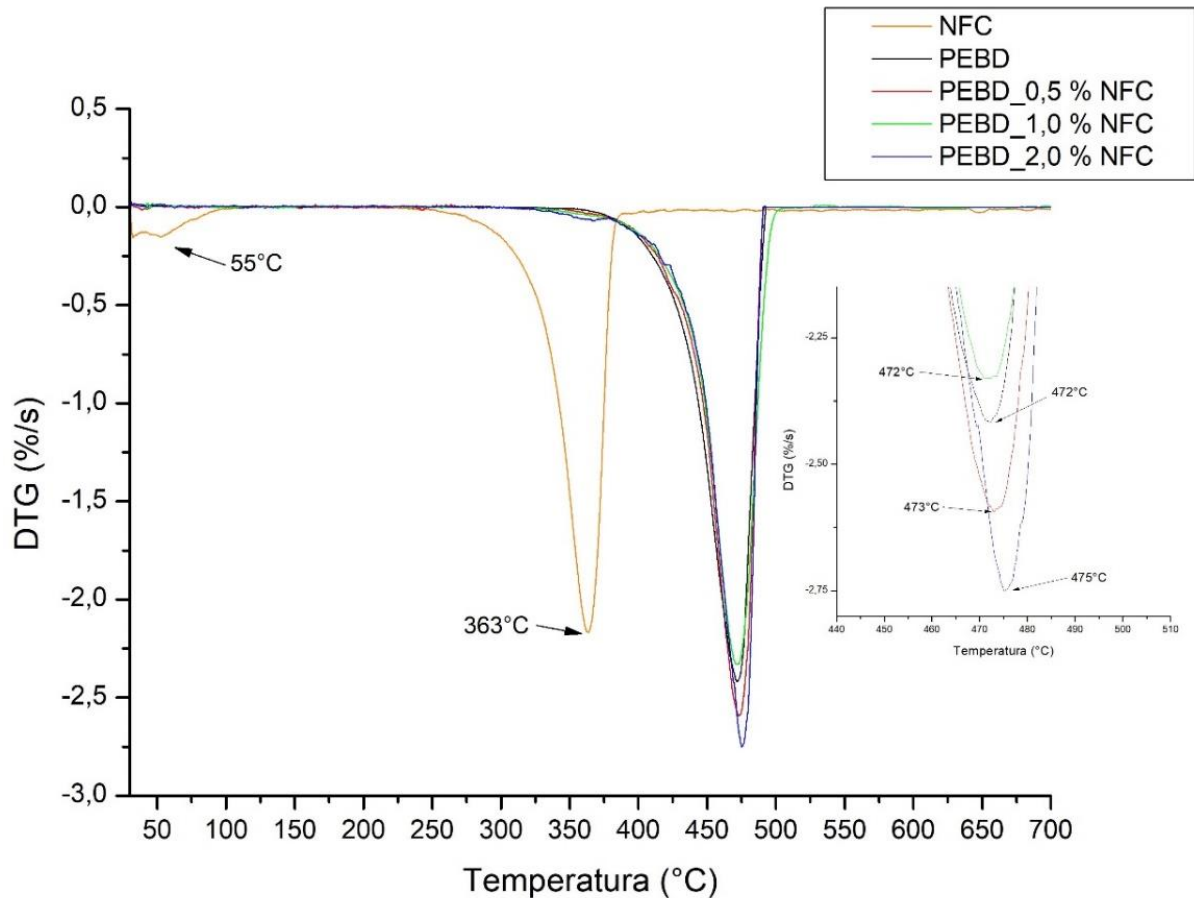


Figura 19. Curva DTG do PEBD e dos compósitos com NFC.

Nas curvas apresentadas, pode-se verificar os eventos de perda de massa. No caso da NFC, pode-se observar 2 eventos. O primeiro deles, a 55 °C com uma perda de massa de 4,5%, está relacionado à evaporação da água presente nas fibras. O segundo evento, com *onset* em 325 °C e máxima taxa de degradação em 363 °C, pode ser atribuído a dois mecanismos de degradação, a desidratação da celulose em um processo endotérmico seguida de sua despolimerização térmica (Peng et al, 2013; Castro et al, 2017 e Scholten et al, 2020).

Para o PEBD e seus compósitos com NFC, verifica-se na região em detalhe na Figura 18(b), próxima do primeiro evento de degradação, acima de 420 °C, um ganho da estabilidade térmica das amostras incorporadas pela presença da fibra que serve de barreira para o início da degradação. Nesta fase, as regiões cristalinas começam a degradar e, conseqüentemente, o grau de polimerização da celulose diminui e as fases amorfas aumentam (Ahmadi et al, 2017). Quiévy et al (2010) realizaram processo de homogeneização por fusão e secagem e relatou que a estabilidade térmica do compósito com NFC apresentou uma redução. Khanam

e AlMaadeed (2015) afirmaram que compósitos reforçados com maior composição de nanofibras geralmente registram baixa estabilidade térmica devido principalmente à aglomeração de nanofibras em uma matriz polimérica.

Os autores Scholten et al (2020) apresentaram em seu trabalho uma incorporação de celulose com compatibilizadores em PEBD, onde na temperatura de 400 °C tiveram perdas de 10 a 40% da massa do compósito, desta forma reforçando que na incorporação deste trabalho apresentou um impacto baixo na degradação do material. Em detalhe na Figura 18(b), pode-se verificar uma perda de massa a 400 °C, temperatura na qual a NFC teria sua degradação máxima. Porém, para o compósito, verifica-se apenas uma pequena redução, entre 1,01% a 1,54%, o que era esperado considerando o pequeno teor de nanocarga adicionada.

Na avaliação da primeira derivada, na Figura 19, pode-se localizar facilmente os pontos de temperatura dos picos relacionados aos eventos térmicos para as amostras ensaiadas. Devido à centrifugação, ao processo de incorporação e, claro, ao baixo teor de NFC, não se observa variação de massa pela perda de água como apresentado para a NFC.

Na faixa de temperatura de 472 a 475 °C todas as amostras apresentam o pico de degradação da matriz polimérica. Na Tabela 4 pode-se verificar os percentuais de massa na temperatura máxima, e vê-se uma leve tendência de elevação na estabilidade térmica do polímero com o aumento do teor de NFC. A NFC pura, à temperatura de 473 °C apresenta uma massa residual de 9%.

Tabela 4. Resultados dos teores de massa à temperatura máxima do PEBD e dos compósitos com NFC.

Amostras	T_{max} (°C)	Massa (%)
PEBD	472	26
PEBD_0,5NFC	472	29
PEBD_1,0NFC	473	31
PEBD_2,0NFC	475	25
NFC	363	35

5.6 – ENSAIOS MECÂNICOS

A Figura 20(a) mostra os resultados de resistência à tração das amostras de PEBD e de seus compósitos com NFC. Não se observa variação significativa na resistência com a adição de NFC. Este é um ponto positivo já que, com a adição da NFC, não houve perda de resistência do material.

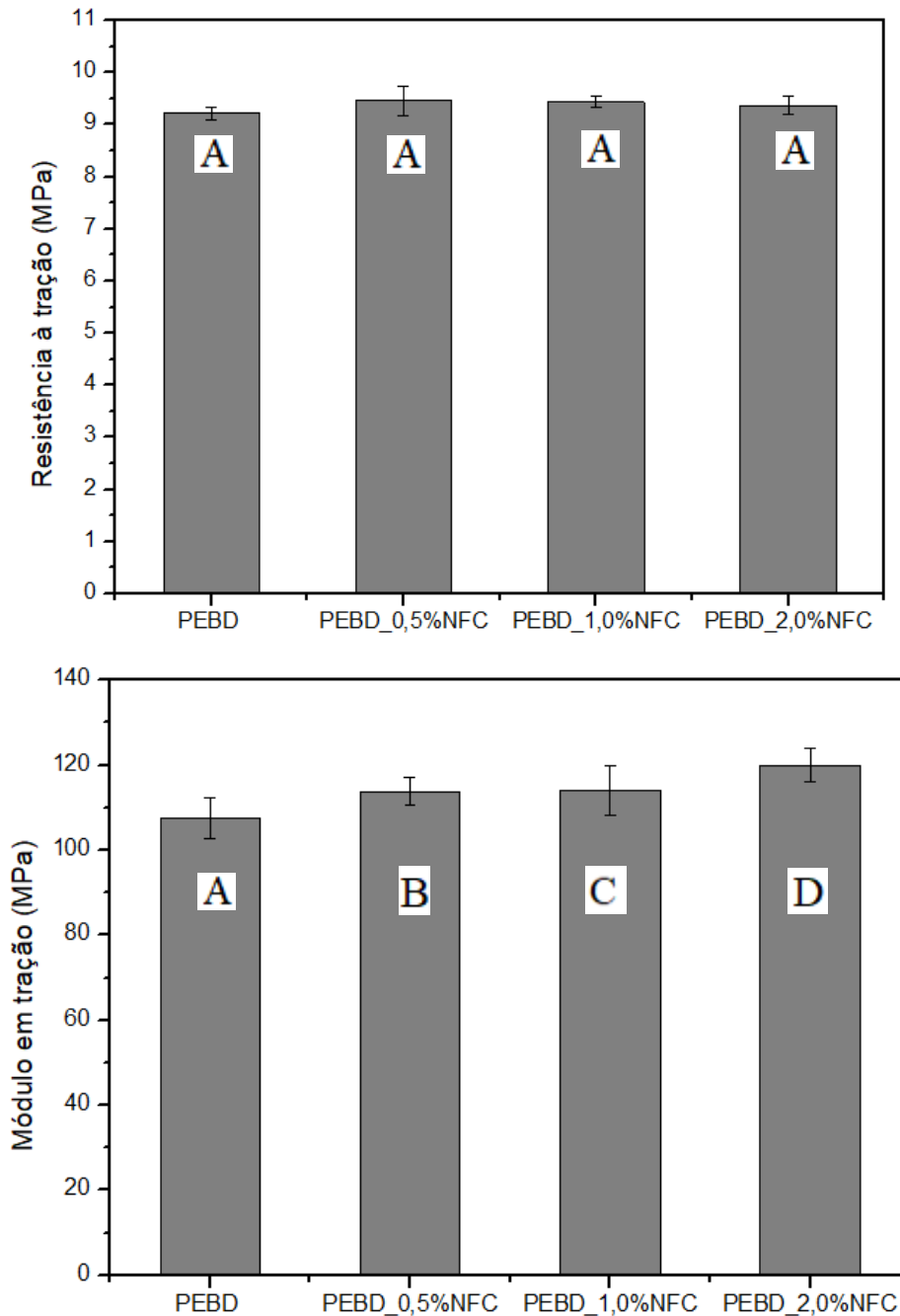


Figura 20. Resistência (a) e Módulo (b) em tração do PEBD e dos compósitos.

Há na literatura alguns estudos que demonstram resultados similares aos obtidos neste trabalho, nos quais compósitos com nanofibras de celulose incorporadas não melhoram as propriedades mecânicas em relação aos materiais puros (Fernandes,2008). Por outro lado, Sdrobis et al (2012) relataram que a incorporação de nanofibras no em PEBD aumentou a rigidez e a resistência dos compósitos injetados, e Ahmadi et al (2017) obtiveram um ganho de 15% na resistência à tração com a adição de PMMA e em PEBD.

Na Figura 20(b) observa-se que o módulo de elasticidade em tração aumentou com a incorporação das nanofibras, como comprovado pela análise estatística dos resultados. Nas amostras incorporadas com 2% de NFC, o aumento do módulo em tração foi de 17% em relação ao PEBD puro. Esse aumento de rigidez era esperado considerando a rigidez do NFC, e demonstra a capacidade da matriz de transferir pequenas deformações elásticas sem fratura na interface. (Dang et al, 2017)

Os resultados de resistência ao impacto das amostras com diferentes teores de nanofibras de celulose no PEBD podem ser observados na Figura 21. Embora a adição de nanofibras possa provocar a diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas, reduzindo a capacidade de absorver energia, não foi constatada uma redução significativa nesta propriedade com a incorporação do material. Mesmo assim, pode-se observar uma tendência de queda na resistência ao impacto para um elevado teor de NFC.

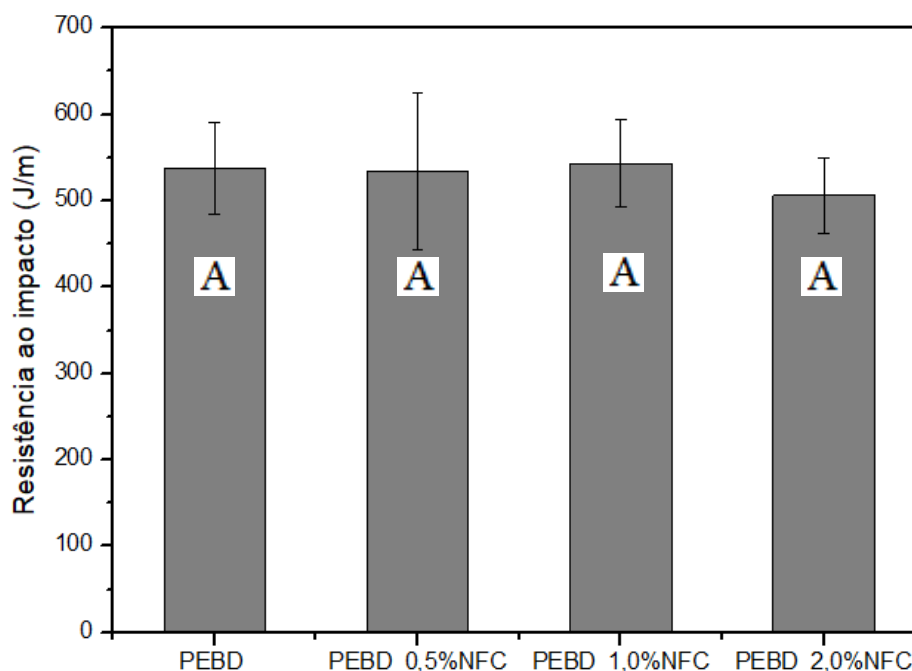


Figura 21. Resistência ao impacto do PEBD e dos compósitos com NFC.

Sdrobis et al (2012) relataram que, com a incorporação de nanofibras de celulose, a matriz polimérica reduz significativamente sua capacidade de absorção de impacto, interligado ao aumento da cristalinidade do material e ao fato das nanofibras funcionarem como concentradoras de tensão na matriz polimérica. E, dependendo da adesão na interface, a matriz começa a separar da superfície da carga, criando vazios que passam atuar como concentrações da tensão.

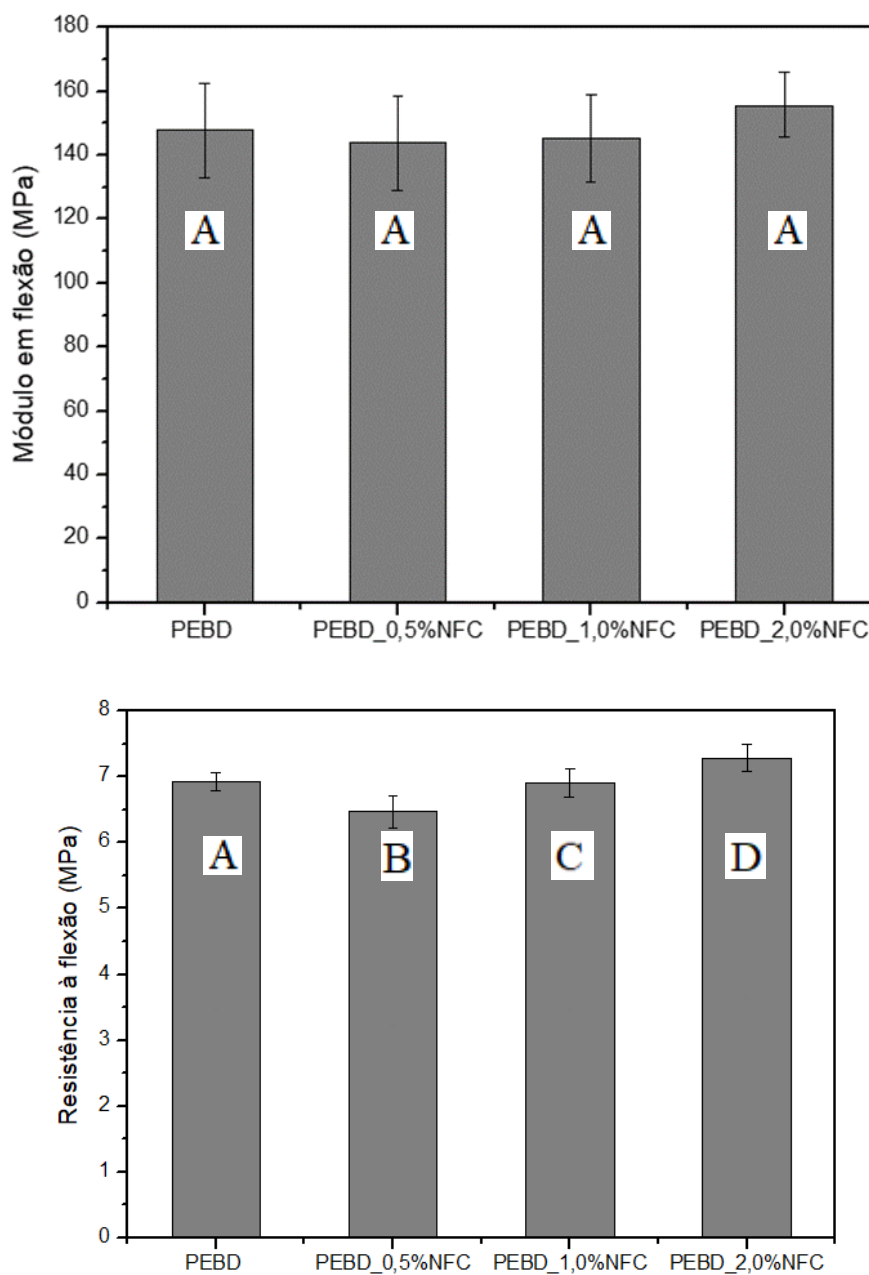


Figura 22. Módulo em flexão (a) e resistência à flexão (b) do PEBD e dos compósitos com NFC.

Nas Figuras 22(a-b) são apresentados os resultados de módulo e resistência em flexão das amostras. No módulo, não houve alteração significativa, e foi evidenciada apenas uma leve tendência de elevação com o aumento do teor de NFC incorporado. Com relação à resistência à flexão, vê-se um aumento com o aumento do teor de NFC incorporado, estando de acordo ao relatado por Oksman et al (2016).

5.7 - TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA (HDT)

Na Figura 23 observa-se os resultados de temperatura de deflexão térmica das amostras com diferentes teores de NFC na matriz de PEBD. Não se constatou nenhuma variação significativa no HDT, o que também representa um bom resultado.

Segundo Huda et al (2006), o HDT de um polímero pode aumentar devido ao: aumento da temperatura de transição vítrea, aumento de cristalinidade e utilização de reforços. Neste estudo, há uma tendência de aumento do HDT para um maior teor de NFC (2%), justificado pela mobilidade reduzida das moléculas e à interação entre os materiais.

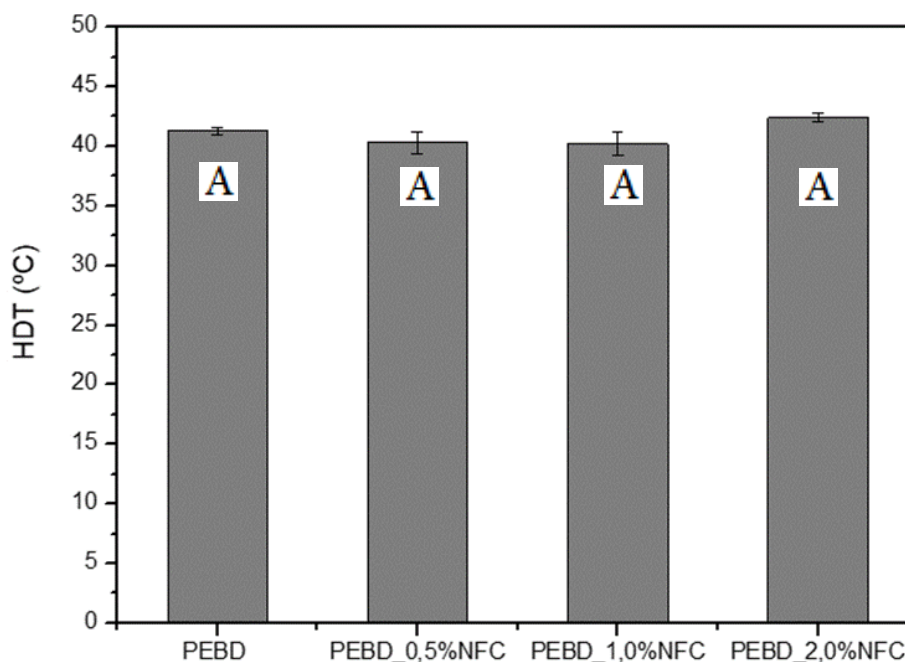


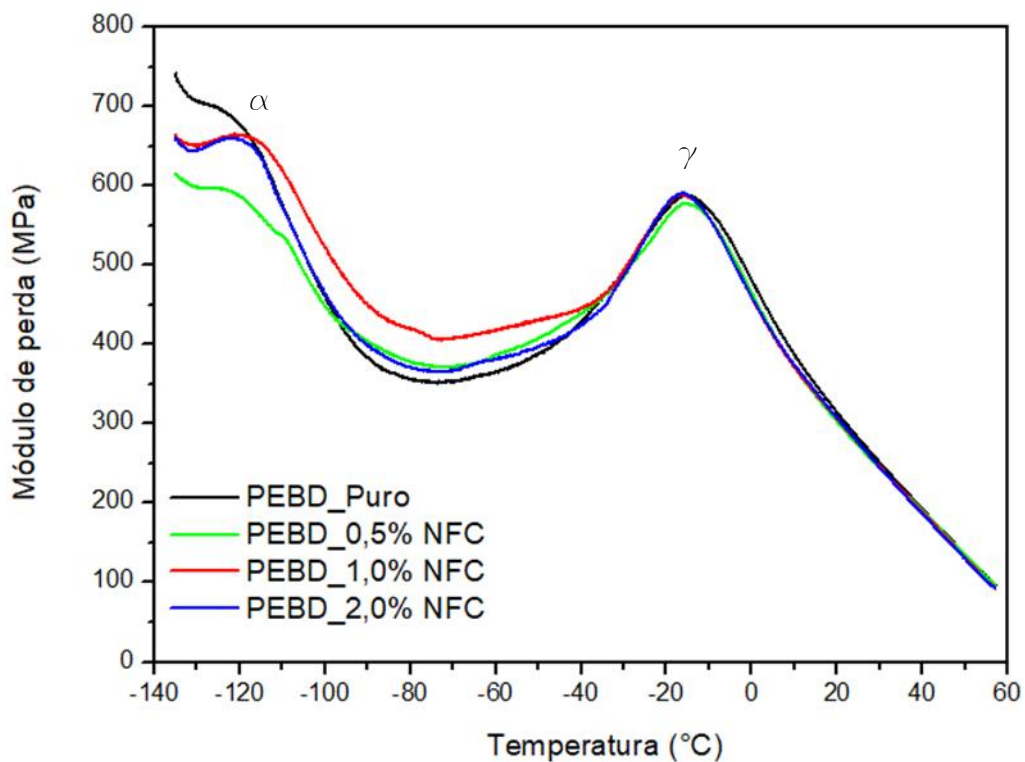
Figura 23. Temperatura de deflexão térmica do PEBD e dos compósitos com NFC.

5.8 – ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

As Figuras 24-25 apresentam os resultados de módulo de perda e amortecimento (Tan Delta) das amostras estudadas. Neste estudo, os resultados da tan δ podem ser associados à fricção na interface entre o PEBD e o NFC. O processo de relaxação em temperaturas

superiores a 45 °C na região da transição α está associada com a fração cristalina do PEBD (Turi,1997). Além disso, vê-se um aumento nos valores de $\tan \delta$ em relação ao PEBD puro, indicando uma maior interação das cadeias poliméricas com a interface das NFC.

Na análise de módulo de perda dos compósitos observa-se duas regiões de transição, γ e α , respectivamente, já o pico de transição β não é verificado. A inexistência desse pico é justificada pela ausência ou pela pequena quantidade de fase amorfa na região interfacial. Os compósitos apresentaram uma redução da intensidade pelas restrições mecânicas que facilitam o processo de cristalização, aumentando a cristalinidade do PEBD. Estes resultados corroboram os resultados das análises mecânicas.



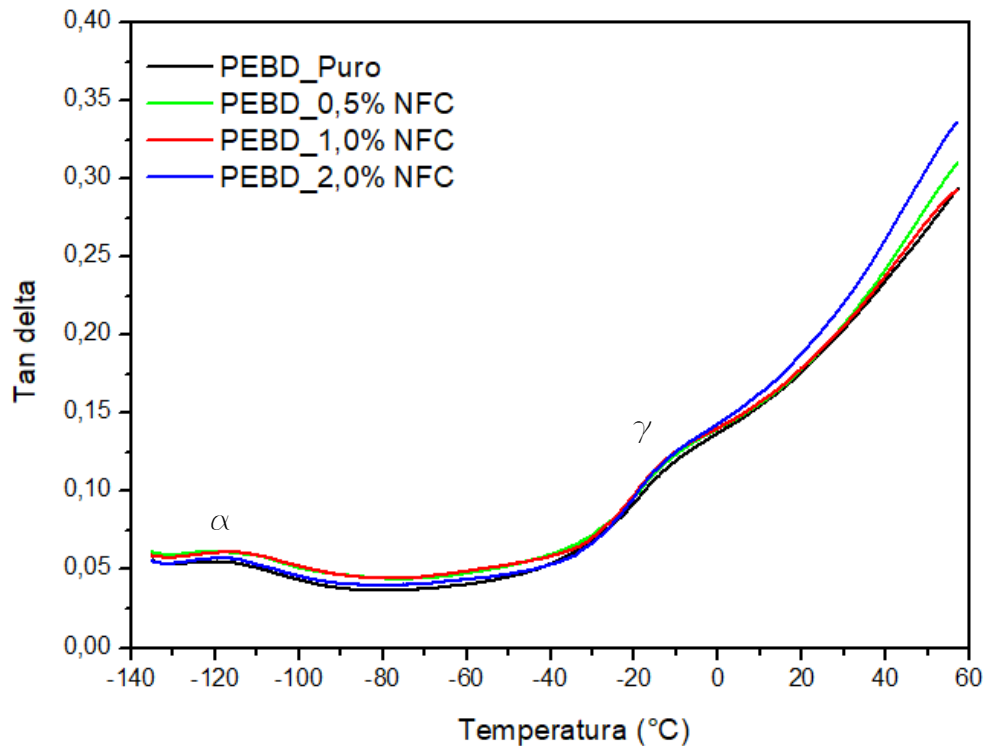


Figura 24. Curvas de módulo de perda (a) e Tan delta (b) do PEBD e dos compósitos com NFC.

Na Figura 24(b), observa o aumento nas magnitudes nos pontos máximos das temperaturas de transição com a incorporação das NFC, corroborando o aumento de cristalinidade verificado por DSC. Dang et al (2017) relataram redução nas temperaturas de transição e dos graus de cristalinidade, confirmando a relação entre a intensidade e a cristalinidade. Na Figura 24(b), pode-se verificar que os picos de tan delta equivalem as temperaturas de transição no gráfico.

Na Tabela 5 são apresentadas as temperaturas de transição vítrea e da transição α das amostras, onde se verifica valores similares entre os compósitos e o PEBD puro. Nestas temperaturas são identificados com os pontos máximos de mobilidade das cadeias poliméricas.

Tabela 5. Resultados de temperatura de transição do PEBD e dos compósitos com NFC.

Amostras	T_{γ} (°C)	T_{α} (°C)
PEBD	-126,40	-15,52
PEBD_0,5%NFC	-127,23	-15,56

PEBD_1,0%NFC	-121,24	-16,65
PEBD_2,0%NFC	-122,66	-16,07

Na Figura 25, pode-se ver as curvas de módulo de armazenamento obtidas para as amostras estudadas e vê-se que o módulo diminui com o aumento da temperatura, atribuído ao aumento da mobilidade das cadeias laterais com o aumento da energia térmica. Observa-se que a adição de NFC gera uma redução no módulo de armazenamento em comparação ao PEBD puro, explicado pela redução das restrições mecânicas pela incorporação de NFC devido ao aumento da mobilidade das cadeias. Entretanto, as amostras com 2% de incorporação mostraram melhores resultados que as amostras com 0,5%, isto deve-se à boa interação que a amostra apresentou.

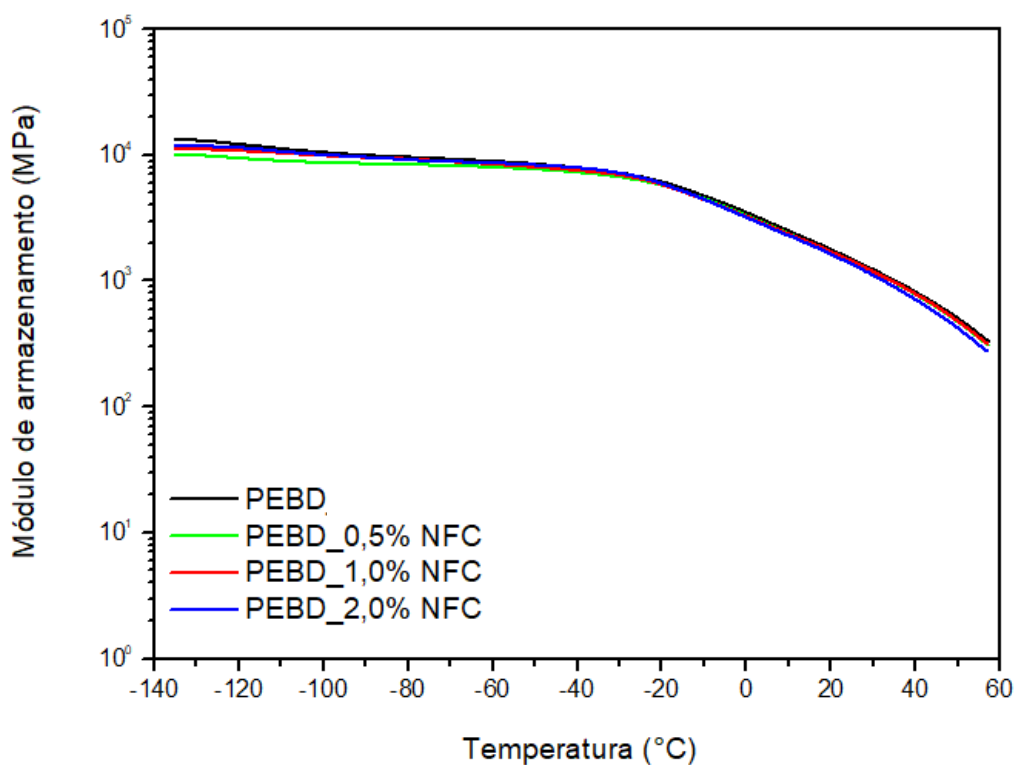


Figura 25. Curvas de módulo de armazenamento do PEBD e dos compostos.

6 - CONCLUSÕES

O processo de desfibrilação utilizado para obtenção das nanofibras de celulose é eficiente em atingir escalas nanométricas conforme apresentado em estudos e juntamente com o processo de centrifugação afim de reduzir o percentual de água nas amostras produzindo uma base para os processos de incorporação testados.

No processo de incorporação via reômetro de torque, as nanofibras de celulose não se incorporaram ao PEBD, causando degradação pelo aquecimento excessivo no processo. As amostras com aditivos moídas criogenicamente apresentaram vazios e aglomeração visual ao serem incorporadas e prensadas e, portanto, está rota foi considerada imprópria para estes materiais. No processo com o homogeneizador do tipo Drais, não apresentou dificuldades aparentes para a incorporação das NFC em PEBD. Nos métodos de incorporação, a inexistência da degradação da celulose é um critério importante para sua validação, portanto o processo com homogeneizador mostrou ser um caminho viável para este fim.

Não foram notados pontos de aglomeração e vazios na matriz em observação por MEV-FEG, comprovando a adesão entre os materiais. Na análise de índice de fluidez, as amostras com NFC não apresentaram redução significativa, desta forma, não houve necessidade de aditivos de fluxo para aumentar a processabilidade do material. Houve aumento da estabilidade térmica e do grau de cristalinidade das amostras após a incorporação de NFC, demonstrando que o processo não induziu a formação de regiões amorfas ou a desordenação das cadeias.

As propriedades mecânicas dos compósitos não apresentaram reduções significativas, desta forma podendo ser uma alternativa para redução do uso do polímero de fonte não-renovável. Obteve-se, até mesmo, um aumento de 17% no módulo em tração para a amostra com 2% de NFC em relação ao material puro, e também obteve-se aumento significativo na resistência à flexão entre as amostras.

Os módulos de perda e o tan delta das amostras apresentaram comportamento esperado com a incorporação de NFC, pois houve aumento da cristalinidade do material e na intensidade dos picos de transição nas regiões de máxima mobilidade das cadeias poliméricas.

Os resultados como um todo demonstram que a incorporação de NFC pelo método proposto é uma estratégia eficaz e prática, simplificando e otimizando o processo de incorporação de nanofibras de celulose e com os resultados promissores para aplicações comerciais.

7 - SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar o impacto nas propriedades mecânicas de maiores teores de incorporação de NFC no PEBD.
- Avaliar a inclusão de aditivos orgânicos para acoplamento entre a matriz polimérica e as nanofibras de celulose.
- Fabricar filmes finos para validação do aumento da estabilidade térmica alcançada na busca por uma aplicação do material desenvolvido.

8 – REFERÊNCIAS

Ahmadi, M., Behzad, T., Bagheri, R.. Reinforcement effect of poly (methyl methacrylate)-g-cellulose nanofibers on LDPE/thermoplastic starch composites: preparation and characterization. *Iranian Polymer Journal*, v.26, p.733–742..2017. doi:10.1007/s13726-017-0558-5

Alavi, M. Modifications of microcrystalline cellulose (MCC), nanofibrillated cellulose (NFC), and nanocrystalline cellulose (NCC) for antimicrobial and wound healing applications, *e-Polymers*, v. 19(1), p.103-119, 2019 doi: doi.org/10.1515/epoly-2019-0013

Alothman, O.Y. Processing and Characterization of High Density Polyethylene/Ethylene Vinyl Acetate Blends with Different VA Contents. *Advances In Materials Science And Engineering*, v. 2012, p.1-10, 2012.

Amin, K.N.M.; Amiralian, N.; Annamalai, P.K.; Edwards, G. Chaleat, C. Martin, D.J.; Scalable processing of thermoplastic polyurethane nanocomposites toughened with nanocellulose, *Chemical Engineering Journal*, v. 302, p.406-416. 2016. Doi: doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.067.

Borsoi, C.; Zimmermann, M.V.G.; Zattera, A.J.; Santana, R.M.C.; Ferreira, C.A. Thermal degradation behavior of cellulose nanofibers and nanowhiskers. *Journal of Thermal Analyses and Calorimetry*, v. 126, p.1867-1978, 2016.

Broxterman, S.E.; Schols, H.A. Interactions between pectin and cellulose in primary plant cell walls. *Carbohydr Polym*, v. 192, p.263–272, 2018. Doi: doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2018.03.070.

Canevarolo, S.V. Jr. Técnicas de Caracterização de Polímeros. *Artliber Editora*, p. 263, 2007.

Camargos, C.H.M.; Compósitos de Nanocristais e Nanofibrilas de Celulose: Preparação, Caracterização e Potenciais Aplicações em processos de restauração de documentos e obras de arte sobre papel. Dissertação (Mestrado em Química na área Físico-Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.

Castro, D.O.; Passador, F.; Ruvolo, A.F.; Frollini, E.; Use of Castor and canola oils in “BioPolyethylene” curauá fiber composites. *Composites: Part A*, v. 25, p. 22-30, 2017.

Chirayil, C.J.; Mathew, L.; Hassan, P.A.; Mozetic, M.; Thomas, S. Rheological behaviour of nanocellulose reinforced unsaturated polyester nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 69, p. 274-281, 2014a.

Chiromito, E.M.S. Preparation and characterization of rigid panels of wood cellulose pulp and nanocellulose with acrylic polymers. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Ciulik, C.B.; Barbosa, R.V.; Zawadzki, S.F. Modificação química de celulose para utilização em mistura com polietileno de alta densidade. *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros*, 2009.

Da Silva, R.P. Estudo da incorporação de fibras de celulose micronizadas em polietileno de baixa densidade. Trabalho de conclusão de curso (Tecnologia em polímeros) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2018.

Dalmas, F.; Chazeau, L.; Gauthier, C.; Cavallé, J.Y.; Dendievel, R. Large deformation mechanical behavior of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites. *Polymer*, v. 47, p. 2802-2812, 2006.

Dang, X., Cao, X., Ke, L., Ma, Y., An, J., & Wang, F. Combination of cellulose nanofibers and chain-end-functionalized polyethylene and their applications in nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, v.134, a.45387, 2017. doi:10.1002/app.45387 .

Du, X.; Zhang, Z.; Liu, W.; Deng, Y. Nanocellulose-based conductive materials and their emerging applications in energy devices - A review. *Nano Energy* v. 35; p.299–320, 2017. Doi: doi.org/10.1016/J.NANOEN.2017.04.001.

Dufresne, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. *Materials Today*, v. 16, p. 220-227, 2013.

Dufresne, A. Cellulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 29, p.1-8, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2017.01.004>.

Farahbakhsh, N.; Shahbeigi-Roodposhti, P.; Sadeghifar, H; *et al.* Effect of isolation method on reinforcing capability of recycled cotton nanomaterials in thermoplastic polymers. *J Mater Sci* v. 52, p.4997–5013, 2017. Doi:doi.org/10.1007/s10853-016-0738-2

Fernandes, T.F.; Preparação e caracterização de novos materiais compósitos baseados em fibras de celulose. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2008.

Fujisawa, S., Ikeuchi, T., Takeuchi, M., Saito, T., & Isogai, A.. Superior Reinforcement Effect of TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibrils in Polystyrene Matrix: Optical, Thermal, and Mechanical Studies. *Biomacromolecules*, v.13, p.2188–2194. 2012. doi:10.1021/bm300609c

Goussé, C.; Chancy, H.; Excoffier, G.; Soubeyrand, L.; Fleury, E. Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents. *Polymer*, v.43, a.2645, 2002

Gomes, B.; Produção e Caracterização de filmes de polietileno de baixa densidade reforçados por nanocargas à base de TiO₂. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

Gurunathan, T., Mohanty, S., Nayak, S.K., A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. v.77, p.1-25, 2015. Doi: doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.06.007.

Hao, W; Wang, M.; Zhou, F.; Luo, H.; Xie, X.; Luo, F.; Cha, R.; A review on nanocellulose as a lightweight filler of polyolefin composites. *Carbohydrate Polymers*, v.243; 2020; doi: doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116466.

Hoeng, F.; Denneulin, A., Bras, J. Use of nanocellulose in printed electronics: a review. *Nanoscale* v.8. p.13131–13154. 2016. Doi: doi.org/10.1039/C6NR03054H.

Huda, M. S.; Drzal, L. T.; Mohanty, A. K.; Misra, M. Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid) (PLA) composites: A comparative study. *Composites Science and Technology*, n. 66, p. 1813–1824, 2006.

Industria Brasileira de Árvores. Relatório Anual 2019. São Paulo: 2019. 80 p.

Khanam, P.N.; AlMaadeed, M.A.A. Processing and characterization of polyethylene-based composites, *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*, v1:2, p.63-79, 2015

Khalil, H.P.S.A.; Davoudpour, Y.; Islam, Md. N.; Mustapha, A.; Sudesh, K.; Dungani, R.; Jawaid, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, v. 99, p. 649– 665, 2014.

Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H.-P.; Bohn, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition*, v.44, p. 3358-3393., 2005. Doi: doi.org/10.1002/anie.200460587

Klemm, D.; Kramer, F.; Moritz, S.; Lindstrom, T.; Ankerfors, M.; Gray, D.; Dorris, A. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 50, p. 5438-5466, 2011.

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

- Lavoratti, A.; Scienza, L.C.; Zattera, A.J. Dynamic-mechanical and thermomechanical properties of cellulose nanofiber/polyester resin composites. *Carbohydrate Polymers*, v. 136, p. 1-31, 2016.
- Li, Y.; Zhu, H.; Shen, F.; Wan, J.; Lacey, S.; Fang, F.; Dai, H.; Hu, L. Nanocellulose as green dispersant for two-dimensional energy materials. *Nano Energy*, v.13, p.346-354, 2015. Doi: doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.02.015.
- McMillin, K. W. Advancements in meat packaging. *Meat Science*, v.132, p.153-162, 2017. doi: 10.1016/j.meatsci.2017.04.015.
- Ma, H.; Burger, C.; Hsiao, B.S.; Chu, B. Highly Permeable Polymer Membranes Containing Directed Channels for Water Purification. *ACS Macro Lett* v.1, p. 723–726. 2012. Doi: doi.org/10.1021/mz300163h.
- Ma, H.; Burger, C.; Hsiao, B.S.; Chu, B. Fabrication and characterization of cellulose nanofiber based thin-film nanofibrous composite membranes. *J Memb Sci*; v.454, p.272–282, 2014. Doi: doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2013.11.055.
- Maia, T.H.S.; Larocca, N.M.; Beatrice, C.A.G; Menezes, A.J.; Siqueira, G.F.; Pessan, L.A.; Dufresne, A.; França, M.P.; Lucas, A.A.; Polyethylene cellulose nanofibrils nanocomposites, *Carbohydrate Polymers*, v.173, p. 50-56, 2017. Doi: doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.089.
- Miyashiro, D.; Hamano, R.; Umemura, K; A review of applications using mixed materials of cellulose, nanocelulose and carbon nanotubes, *Nanomaterials* 10, 2020. Doi: doi.org/10.3390/nano10020186
- Mohd, N.S.; Draman, S.F.N.; Salleh, M.S.; Yusof, N.B. Dissolution of cellulose in ionic liquid: A review. *AIP Conference Proceedings*. V.1809, 2017. Doi: doi.org/10.1063/1.4975450.
- Nishida, H.; Yamashiro, K.; Tsukegi, T.; Biomass Composites from Bamboo-Based Micro/Nanofibers; *In Handbook of Composites from Renewable Materials*, p.339-361, 2017. Doi: doi.org/10.1002/9781119441632.ch135
- Oksman, K.; Aitomäki, Y.; Mathew, A. P.; Siqueira, G.; Zhou, Q.; Butylina, S.; Tanpichai, S.; Zhou, X.; Hooshmand, S.; Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 83, p.2-18; 2016. Doi: doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.10.041.
- Peng, Y.; Gardner, D.; Han, Y. Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method. *Cellulose*, v. 19, p. 91-102, 2012.

Peng, Y.; Gardner, D.J.; Han, Y.; Kiziltas, A.; Cai, Z.; Tshabalala, M.A. Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. *Cellulose*, v. 20, p. 2379–2392, 2013.

Pinkert, A., Marsh, K. N., Pang, S., & Staiger, M. P. Ionic liquids and their interaction with cellulose. *Chemical Review*, v.109, p. 6712–6728., 2009. Doi: doi.org/10.1021/cr9001947.

Quiévy, N.; Jacquet, N.; Sclavons, M.; Deroanne, C.; Paquot, M.; Devaux, J.; Influence of homogenization and drying on the thermal stability of microfibrillated cellulose, *Polymer Degradation and Stability*, v 95, p. 306-314, 2010. Doi: doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.020.

Sabo, R.; Yermakov, A.; Law, C.T.; Elhajjar, R. Nanocellulose-Enabled Electronics, Energy Harvesting Devices, Smart Materials and Sensors: A Review. *J Renew Mater*, v.4, p.297–312, 2016. doi: doi.org/10.7569/JRM.2016.634114.

Sato, A.; Kabusaki, D.; Okumura, H.; Nakatani, T.; Nakatsubo, F.; Yano, H.; Surface modification of cellulose nanofibers with alkenyl succinic anhydride for high-density polyethylene reinforcement. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v.83, p.72-79, 2016, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.11.009.

Saurabh, C. K.; Mustapha, A.; Masri, M.M.; Owolabi, A. F.; Syakir, M. I.; Dungani, R.; Paridah, M. T.; Jawaid, M.; Khalil, H. P. S. A. Isolation and Characterization of Cellulose Nanofibers from *Gigantochloa scortechinii* as a Reinforcement Material. *Journal of Nanomaterials*, 2016. doi: doi.org/10.1155/2016/4024527

Scholten, P.B.V.; Özen, M.B.; Söyler, Z.; Thomassin, J.M.; Wilhelm, M., Detrembleur, C., Meier, MAR. Rheological and mechanical properties of cellulose/LDPE composites using sustainable and fully renewable compatibilisers. *J Appl Polym Sci*, 137, 48744, 2020. doi: https://doi.org/10.1002/app.48744

Sdrobiş, A. Darie, R.N.; Totolin, M. Cazacu, G.; Vasile, C. Low density polyethylene composites containing cellulose pulp fibers. *Composites Part B: Engineering*, v.43, p.1873-1880, 2012. Doi: doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.01.064.

Siqueira, G.; Bras, J.; Dufresne, A. Cellulos whiskers versus microfibrils: Influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. *Biomacromolecules*. v.10, p. 425, 2009.

Siró, I.; Plackett, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*. v.17, p. 459-494, 2010.

Taipina, M.O.; Nanocristais de celulose: Obtenção, caracterização e modificação de superfície. Dissertação (Mestrado em Química na área Físico-Química) – Universidade Estadual de Campinas, 2012.

Tanaka, R.; Saito, T.; Isogai, A. Cellulose nanofibrils prepared from softwood cellulose by TEMPO/NaClO/NaClO₂ systems in water at pH 4.8 or 6.8. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 51, p. 228-234, 2012.

Thakur, V.K.; Voicu, S.I.; Recent advances in cellulose and chitosan based membranes for water purification: A concise review. *Carbohydr Polymer* v.146 p.148–165.2016. doi: doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2016.03.030.

Thomas, P., Duolikun, T., Rumjit, N.P., Moosavi, S., Lai, C.W., Bin Johan, M.R., Fen, L.B., Comprehensive review on nanocellulose: Recent developments, challenges and future prospects. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2020, doi: doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103884.

Turi, E.A. Thermal characterization of polymeric materials. Academic Press, San Diego, 1997.

Tuzzin, G. Obtenção de nanofibras de celulose a partir de resíduos da indústria fumageira. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologia) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.

Volk, N., He, R., & Magniez, K.; Enhanced homogeneity and interfacial compatibility in melt-extruded cellulose nano-fibers reinforced polyethylene via surface adsorption of poly(ethylene glycol)- block -poly(ethylene) amphiphiles. *European Polymer Journal*, v.72, p.270–281. 2015

Zanini, M. Aerogéis hidrofóbicos de nanofibras de celulose. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologia) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2016.

Zimmermann, M.V.G.; da Silva, M.P.; Zattera, A.J.; Santana, R.M.C. Effect of nanocellulose fibers and acetylated nanocellulose fibers on properties of poly(ethylene-co-vinyl acetate) foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 134, 44760, 2017.

Zimmermann, M.V.G.; De Macedo, V.; Zattera, A.J.; Santana, R.M.C. Influence of chemical treatments on cellulose fibers for use as reinforcements in poly(ethylene-co-vinyl acetate) composites. *Polymer Composites*, v. 37(7), p. 1991-2000, 2015.

Zimmermann, M.V.G; Borsoi, C.; Lavoratti, A.; Zanini, M.; Zattera, A.J.; Santana, R.M. Drying techniques applied to cellulose nanofibers. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 35, p. 1-16, 2016.