

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM FIBRA E NANOFIBRILAS  
CELULÓSICAS PREPARADOS COM AUXÍLIO DA PULVERIZAÇÃO POR  
CISALHAMENTO NO ESTADO SÓLIDO – S3P

Gean Henrique Marcatto de Oliveira

São Carlos-SP

2017



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM FIBRA E NANOFIBRILAS  
CELULÓSICAS PREPARADOS COM AUXÍLIO DA PULVERIZAÇÃO POR  
CISALHAMENTO NO ESTADO SÓLIDO – S3P

Gean Henrique Marcatto de Oliveira

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr<sup>a</sup>. Alessandra de Almeida Lucas

Co-orientador: Dr. Leonardo Bresciani Canto

Agência Financiadora: CNPq

Processo: 153044/2016-0

São Carlos-SP

2017



## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais, Odair e Claudia, pelo suporte e apoio aos estudos.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Tecnólogo em manutenção de aeronaves pelo Instituto Federal de Educação,  
Ciência e Tecnologia de São Paulo

(2014)



# FOLHA DE APROVAÇÃO



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

## Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Gean Henrique Marcatto de Oliveira, realizada em 18/12/2017:

Profa. Dra. Alessandra de Almeida Lucas  
UFSCar

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio  
UFSCar

Prof. Dr. Márcia Cristina Branciforti  
USP





## AGRADECIMENTOS

Agradeço em especial aos meus orientadores pelos ensinamentos e apoio para o meu desenvolvimento como pesquisador. Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Alessandra de Almeida Lucas pela confiança, tempo e orientação disposto. Ao Prof.<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Leonardo Bresciani Canto pelas valiosas sugestões oferecidas para realização desse trabalho.

Às amizades formadas no dia-a-dia acadêmico, German, Henrique, Thiago Maia, André Carente, Thiago Manha, Tere, Fernanda, Paulo Tokobaro, Marcio e Carmem, pelos cafés após almoço que renderam grandes ideias, e momentos de descontração.

A aluna de intercambio Lou Ruiz pela colaboração na preparação de amostras, atividades de processamento e caracterização estudadas nesse trabalho.

À minha família pela paciência e momentos ausentes para os estudos. Em especial aos meus pais, Odair José e Claudia, pela sólida formação e educação como cidadão em todas as etapas da minha vida.

Aos técnicos de laboratório, Lourival, Fernando, Osvaldo e Osvaldo pelos treinamentos e sugestões das atividades laboratoriais.

A secretaria do PPGCEM, Marcelo e Geraldo pelas orientações, auxílios e prazos relacionados ao mestrado.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A Suzano Papel e Celulose e a Additivant por ceder as matérias primas utilizadas nesse trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

E a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para realização desse trabalho

## RESUMO

Nesse estudo, foram preparados compósitos de polipropileno (PP) com três tipos de fibra de celulose, fibra da polpa (FC), nanofibrila de celulose (NFC) e nanofibrila lignocelulósica (NFLC). Todas elas foram extraídas a partir do *Eucalyptus grandis*. O teor de fibra de celulose nos compósitos variou entre 10 e 30% em massa. Também foi utilizado polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-*g*-MAH) como compatibilizante. A técnica de pulverização por cisalhamento no estado sólido (S3P) foi empregada com o objetivo de melhorar a mistura e dispersão das fibras na matriz e uma comparação com compósitos contendo nanofibrilas liofilizadas (FD) foi realizada. Difração de raios-X (DRX) foi utilizada para medir o índice de cristalinidade das fibras celulósicas, assim como microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para caracterização morfológica. Com relação aos compósitos processados por S3P, a amostra PP/FC 70/30 apresentou os melhores resultados nos ensaios mecânicos de tração, com aumento de 100% na resistência à tração e de 75% no módulo de Young em relação ao PP puro. A microscopia eletrônica de varredura revelou aglomerados com dimensões em torno de 200 µm nos compósitos com nanofibrilas (NFC e NFLC). Formulações com 30% em massa de fibras celulósicas (FC, NFC e NFLC) foram processadas diretamente por extrusão no estado fundido para comparação com a técnica de S3P. O compósito PP/FC 70/30 preparado por S3P apresentou resistência à tração 10% maior e resistência ao impacto 15% inferior em relação ao compósito processado diretamente por extrusão no estado fundido, enquanto que as amostras contendo nanofibrilas (NFC e NFLC) apresentaram valores similares em suas propriedades de tração e impacto independente de ser ou não submetido a técnica de S3P. A técnica S3P se mostrou viável na preparação de compósitos contendo fibras celulósicas ainda com a presença de água, mantendo propriedades mecânicas e morfologia similar aos compósitos com nanofibrilas liofilizadas.

**Palavras-chave:** Nanofibrilas de celulose; fibras de celulose; pulverização por cisalhamento no estado sólido; liofilização.



## ABSTRACT

### COMPOSITES OF POLYPROPYLENE WITH FIBER AND NANOFIBRILS PREPARED WITH ASSISTED BY SOLID STATE SHEAR PULVERIZATION – SSSP.

In this study, polypropylene (PP) compounds were prepared using three types of cellulose fiber, pulp fiber (CF), cellulose nanofibrils (CNF) and lignocellulosic nanofibrils (LCNF) extracted from *Eucalyptus grandis*. The cellulosic fiber content of the compounds ranged from 10 to 30% by weight. Polypropylene grafted with maleic anhydride (PP-g-MAH) was also used as a compatibilizer. The solid state shear pulverization technique (S3P) was employed with the aim of improving the blending and dispersion of fibers in the matrix and a comparison with the compounds containing freeze dried nanofibrils (FD) was performed. X-ray diffraction (XRD) was used to measure the crystallinity index of cellulosic fibers, as well as scanning electron microscopy (SEM) was used for morphological characterization. With the aid of the modules processed by S3P, the PP / FC 70/30 sample presented results in the best mechanical tensile results, with a 100% increase in tensile strength and 75% in Young's modulus in relation to PP pure. Agglomerated was observed by scanning electron microscope with dimensions around 200  $\mu\text{m}$  in the composites with nanofibrils (NFC and NFLC). Formulas with 30% by mass of cellulosic fibers- FD (FC, NFC and NFLC) were processed directly by solid state extrusion (MSE) for comparison with an S3P technique. The composite PP / FC 70/30 was released by S3P was released at 10% over time and the impact at the same time was 15% lower than the composite processed directly by extrusion in the molten state, while samples containing nanofibrils (NFC and NFLC) their independent traction and impact properties are not subjected to the S3P technique. The S3P technique is viable in the preparation of composites with the cellulosic fibers in the presence of water, keeping the mechanical and morphological properties similar to the composites prepared with lyophilized nanofibrils.

**Keywords:** Cellulose nanofibrils; cellulose fibers; solid-state shear pulverization; freeze drier.



## PUBLICAÇÕES

1 – Oliveira, G. H. M.; Canto, L. B; Lucas, A. A. PROPRIEDADES MECÂNICAS EM TRAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM DIFERENTES ESTRUTURAS DE CELULOSE PREPARADAS POR PULVERIZAÇÃO POR CISALHAMENTO NO ESTADO SÓLIDO (S3P). Anais do 14<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia-SP, Brasil, 2017.

2 – Premiação pelo trabalho “PROPRIEDADES MECÂNICAS EM TRAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM DIFERENTES ESTRUTURAS DE CELULOSE PREPARADOS POR PULVERIZAÇÃO POR CISALHAMENTO NO ESTADO SÓLIDO” como o melhor Pôster na categoria Mestrado apresentado no 14<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia, São Paulo - Brasil, 2017.





## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Compósitos.....	5
2.2 Fibras lignocelulósicas e celulósicas.....	6
2.3 Compósitos e nanocompósitos de celulose.....	13
2.4 Pulverização por cisalhamento no estado sólido – S3P.....	17
2.5 Considerações do estado da arte sobre compósitos de fibras lignocelulósicas.....	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1 Materiais.....	25
3.2 Procedimento Experimental.....	26
3.2.1 Preparação das fibras celulósicas.....	28
3.2.2 Preparação dos compósitos por extrusão.....	30
3.2.3 Moldagem dos compósitos por injeção.....	33
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
3.2.5 Difração de raios-X (DRX).....	34
3.2.6 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	34
3.2.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	34
3.2.8 Ensaio de resistência à tração.....	35
3.2.9 Ensaio de impacto Izod com entalhe.....	36

3.3 Análise de variância ANOVA e teste de Tukey .....	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	39
4.1. Caracterizações das fibras celulósicas: FC, NFC E NFLC.....	39
4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	39
4.1.2 Difração de raios-X .....	40
4.2 Caracterização dos compósitos preparados por S3P/MSE.....	42
4.2.1 Resistência à tração.....	42
4.2.2 Ensaio de resistência ao impacto.....	45
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	46
4.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	51
4.2.5 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMA).....	55
4.3 Compósitos de PP com fibras celulósicas processadas diretamente pela extrusão no estado fundido (MSE).....	60
4.3.1 Ensaio de resistência a tração .....	60
4.3.2 Ensaio de resistência ao impacto.....	63
4.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	64
4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	66
5. CONCLUSÕES .....	69
5.1 Comparação entre as fibras celulósicas (FC, NFC e NFLC).....	69
5.2 Comparação entre os compósitos com fibras celulósicas preparados por S3P/MSE e os compósitos com nanofibrilas liofilizadas (FD) preparados diretamente por MSE. ....	70
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	75
APÊNDICE A.....	83
APÊNDICE B.....	85

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades de diversos tipos de reforços em compósitos .....	2
Tabela 2.1 - Constituintes de diferentes fibras vegetais.....	7
Tabela 2.2 - Terminologia para fibras celulósicas empregada nesse trabalho	13
Tabela 3 - Propriedades típicas do H301 .....	25
Tabela 4.1 - Índice de cristalinidade ( $\chi_c$ ) das diferentes fibras celulósicas: fibra de celulose (FC), nanofibrila de celulose (NFC) e nanofibrila lignocelulósica (NFLC). .....	41
Tabela 4.2 - Temperatura de fusão, Entalpia e índice de cristalinidade dos compósitos de PP com fibras celulósicas .....	51
Tabela 4.3 - Análise estatística ANOVA para o índice de cristalinidade de todas as amostras no 1º aquecimento.....	52
Tabela 4.4 - Teste de Tukey dos valores médios do índice de cristalinidade do polímero puro, compósitos em função do tipo e teor de estruturas de celulose	54
Tabela 4.5 - Análise estatística ANOVA para o índice de cristalinidade de todas as amostras no 2º aquecimento.....	55
Tabela 4.6 - Dados da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), Módulo de armazenamento relativo ( $E'_c/E'_m$ ) dos compósitos em diferentes temperaturas e valor absoluto do módulo de armazenamento do PP.....	60
Tabela 4.7 - Resultados obtidos pela técnica de DSC dos compósitos com 30% de fibras celulósicas preparados por S3P e compósitos processados diretamente por extrusão no estado fundido .....	65
Tabela 4.8 - Análise estatística ANOVA do índice de cristalinidade no 1º e 2º aquecimento.....	66



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Número de publicações de nanocompósitos com fibras celulósicas .	2
Figura 2.1 - Modelo da seção transversal de uma estrutura fibrilar lignocelulósica.....	8
Figura 2.2 - Precursores da lignina .....	8
Figura 2.3 - Polissacarídeos que compõe a hemicelulose .....	9
Figura 2.4 - Estrutura química da celulose e representação esquemática de interações intra- e intermoleculares de ligações de hidrogênio. ....	10
Figura 2.5 - Três métodos de desintegração de fibras macroscópicas de celulose em fibras em escala nano: nano cristais de celulose (NCC) e nanofibrilas de celulose (NFC).....	12
Figura 2.6 - Possíveis reações de esterificação e ligações de hidrogênio na região de interface entre fibra de celulose (Hidroxilas –OH) e polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MAH).....	16
Figura 2.7 - Possíveis pontos de ligação química entre PP-g-MAH e fibra celulósica .....	17
Figura 2.8 - PP preparado por S3P em diferentes taxas de alimentação. A) S3P realizada com baixa vazão (70 g/h), aparência comum do material após a técnica S3P. B) S3P realizada com alta vazão (1920 g/h) polímero próximo ao ponto de fusão, devido ao calor gerado por atrito .....	20
Figura 2.9 - Microscopia ótica de compósitos de PP com NFLC preparados por S3P com diferentes tempos de residência: a) Processado diretamente no estado fundido (0 min) ; b) 10 min; c) 30 min e d) 60 min .....	21
Figura 2.10 - Módulo de Young em função de diferentes temperaturas de processamento por extrusão convencional no estado fundido para nanocompósito PP/NCC 95/5 após S3P.....	23
Figura 3.1 - Fotografias de fibras celulósicas utilizadas nesse trabalho; a) nanofibrila de celulose (NFC); b) nanofibrila lignocelulósica(NFLC); c) Fibra de celulose (FC).....	26
Figura 3. 2 - Fluxograma experimental empregado nesse trabalho .....	28

Figura 3.3: Fotografias das nanofibrilas lignocelulósicas (NFLC) após cada etapa de aumento de concentração de sólidos e ao final, peneiração .....	29
Figura 3.4 - Perfil das rosca utilizada na extrusora <i>APV Baker &amp; Perkins Process Equipments and Systems</i> .....	30
Figura 4.1 - Morfologia das nanofibrilas liofilizadas e fibra de celulose obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV. (A) Fibra de celulose – FC, (B) Nanofibrila de celulose – NFC, (C) Nanofibrila lignocelulósica – NFLC .....	39
Figura 4.2 - Morfologia da (A) NFC e (B) NFLC, obtidos por MEV .....	40
Figura 4.3 - Espectro de energia dispersiva de raios-X (EDS), revelando a presença de cálcio na fibra de polpa de celulose (FC).....	40
Figura 4.4 - Curvas de difração de raios-X das três fibras celulósicas: Fibra de celulose (FC), nanofibrila de celulose (NFC) e nanofibrila lignocelulósica (NFLC).....	41
Figura 4.5 - Módulo de Young dos compósitos a base de PP em função do tipo e conteúdo da fibra celulósica incorporada: polpa de celulose (FC), nanofibrilas de celulose (NFC) e nanofibrilas lignocelulósicas (NFLC).....	43
Figura 4.6 - Resistência à tração no escoamento dos compósitos a base de PP em função do tipo e conteúdo da fibra celulósica incorporada: polpa de celulose (FC), nanofibrilas de celulose (NFC) e nanofibrilas lignocelulósicas (NFLC) ...	44
Figura 4.7 – Deformação na ruptura dos compósitos a base de PP em função do tipo e conteúdo da fibra celulósica incorporada: polpa de celulose (FC), nanofibrila de celulose (NFC) e nanofibrila lignocelulósicas (NFLC) .....	44
Figura 4.8 - Resistência ao impacto dos compósitos a base de PP em função do tipo e conteúdo da fibra celulósica incorporada: polpa de celulose (FC), nanofibrilas de celulose (NFC) e nanofibrilas lignocelulósicas (NFLC) .....	46
Figura 4.9 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de resistência ao impacto dos compósitos preparados por S3P/MSE seguido de moldagem por injeção. (A) FC, (B) NFC, (C) NFLC. ....	47
Figura 4.10 - Imagens de MEV da superfície de fratura sob impacto dos compósitos de PP com diferentes teores de NFC. PP/PP-g-MAH/NFC: (A)10%, (B) 20% e (C) 30%. ....	48

Figura 4.11 - Morfologia dos compósitos de PP fibras celulósicas. (A) PP/NFLC 30%, (B) PP/FC 30%.	49
Figura 4.12 - (A) aspecto geral da superfície de fratura sob tração do compósito com 30% de FC, (B) ancoramento das fibras celulose (FC) na matriz de polipropileno (PP) proporcionado pelo compatibilizante PP-g-MAH visualizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV).	50
Figura 4.13A - Curvas do 1º aquecimento dos compósitos obtidas por DSC ..	53
Figura 4.13B - Curvas do resfriamento dos compósitos obtidos por DSC .....	53
Figura 4.13C - Curvas do 2º aquecimento dos compósitos obtidas por DSC ..	54
Figura 4.14 - Resultados obtidos por DMA das formulações com 10% de fibras celulósicas. A) Módulo de armazenamento ( $E'$ ), B) Módulo de Perda ( $E''$ ) e C) Fator de perda ( $\tan \delta$ )	57
Figura 4.15 - Resultados obtidos por DMA das formulações com 20% de fibras celulósicas. A) Módulo de armazenamento ( $E'$ ), B) Módulo de Perda ( $E''$ ) e C) Fator de perda ( $\tan \delta$ )	58
Figura 4.16 - Resultados obtidos por DMA das formulações com 30% de fibras celulósicas. A) Módulo de armazenamento ( $E'$ ), B) Módulo de Perda ( $E''$ ) e C) Fator de perda ( $\tan \delta$ )	59
Figura 4.17 - Comparativo do módulo de Young do PP puro e compósitos de PP com 30% de fibras celulósicas preparados por S3P/MSE e diretamente por MSE	61
Figura 4.18 - Comparativo da resistência à tração no escoamento do PP puro e compósitos de PP com 30% de fibras celulósicas preparados por S3P/MSE e diretamente por MSE	62
Figura 4.19 - Comparativo do alongamento na ruptura do PP puro e compósitos de PP com 30% de fibras celulósicas preparados por S3P/MSE e diretamente por MSE.	63
Figura 4.20 - Comparativo de resistência ao impacto do PP puro e compósitos de PP com 30% de fibras celulósicas preparados por S3P/MSE e diretamente por MSE.	64

Figura 4.21 - Imagens de MEV da superfície de fratura sob impacto de compósitos de PP com 30% fibras celulósicas preparados por S3P/MSE ou diretamente MSE. (A) FC, (B) NFC, (C) NFLC..... 68



## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ASTM – American Standard for Testing of Materials

EDS – espectroscopia por dispersão de energia

DMTA – análise térmica, mecânica e dinâmica

FC – fibra de polpa de celulose branqueada

FD - Liofilização

NCC – nanocristal de celulose

NFC – nanofibrila de celulose

NFLC – nanofibrila lignocelulósica

MSE – Extrusão convencional no estado fundido

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PE – Polietileno

PP - Polipropileno

PEBD – Polietileno de baixa densidade

S3P – Pulverização por cisalhamento no estado sólido

S3P/MSE – Pulverização por cisalhamento no estado sólido seguido de extrusão no estado fundido.

Tg – Temperatura de transição vítrea

Tm – Temperatura de Fusão

Tc – Temperatura de cristalização

u. a. – Unidade arbitrária

w – Fração de PP + PP-g-MAH

$\Delta H$  – Entalpia

$\chi_c$  – Índice de cristalinidade



## 1. INTRODUÇÃO

Com a crescente ideia de consumo sustentável houve um aumento na demanda por produtos fabricados a partir de fontes renováveis e de menor impacto ambiental. Aliada a isso, a necessidade por materiais mais leves, ou seja, de baixa densidade, e de baixo custo tem destacado a celulose como uma interessante carga de reforço para compósitos poliméricos. Uma das principais fontes de extração da celulose é a madeira, sendo a maior parte extraída para produção de papel. Aproximadamente 2% (o que equivale a 3,2 milhões de toneladas em 2003) da polpa de madeira é usada para produção de fibras e filmes de celulose e a síntese de um amplo número de ésteres e éteres de celulose [1].

Resíduos da produção agrícola como cascas de cereais, folhas do milho, bagaço de cana e grama são produzidos em milhares de toneladas em todo o mundo, representando também uma fonte abundante e barata de biomassa lignocelulósica. Além disso, a exploração de resíduos agrícolas pode promover importantes oportunidades de emprego em setores responsáveis pela obtenção e manipulação dessa biomassa até sua aplicação final [2].

Atualmente tem sido explorada as nanoestruturas de celulose como reforços em nanocompósitos poliméricos para aplicações industriais, uma vez que estas estruturas apresentam algumas propriedades similares ou até superiores a alguns dos reforços comumente empregados em compósitos poliméricos, como mostrado na Tabela 1. As nanoestruturas de celulose também apresentam potencial para aplicações em filmes, implantes biomédicos, fármacos, baterias entre outras [3].

Tabela 1 - Propriedades de diversos tipos de reforços em compósitos[3].

Material	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\sigma_f$ (GPa)	$E_A$ (GPa)	$E_T$ (GPa)
Fibra Kevlar-49	1,4	3,5	124-130	2,5
Fibra Carbono	1,8	1,5-5,5	150-500	
Nanotubos Carbono	1,6	11-63	270-950	0,8-30
Fio de aço	7,8	4,1	210	
<b>Nanoestruturas de celulose</b>	<b>1,6</b>	<b>7,5-7,7</b>	<b>110-220</b>	<b>10-50</b>

$\rho$  = densidade;  $\sigma_f$ = resistência à tração;  $E_A$ = Módulo de Young na direção axial;  $E_T$  = Módulo de Young na direção transversal de orientação preferencial da fibra.

Compósitos poliméricos com nanofibrilas de celulose tem apresentado aumento exponencial do número de publicações ao longo dos últimos anos, como mostrado na Figura 1. Esses dados foram gerados através de uma análise de dados na principal coleção da plataforma “*Web Of Science*” com cerca de 1780 resultados. Dentre os países que mais produzem publicações relacionados ao tema está em primeiro lugar a China seguido de Estados Unidos e França. O Brasil encontra-se em quinto lugar com 135 publicações nos últimos 10 anos.

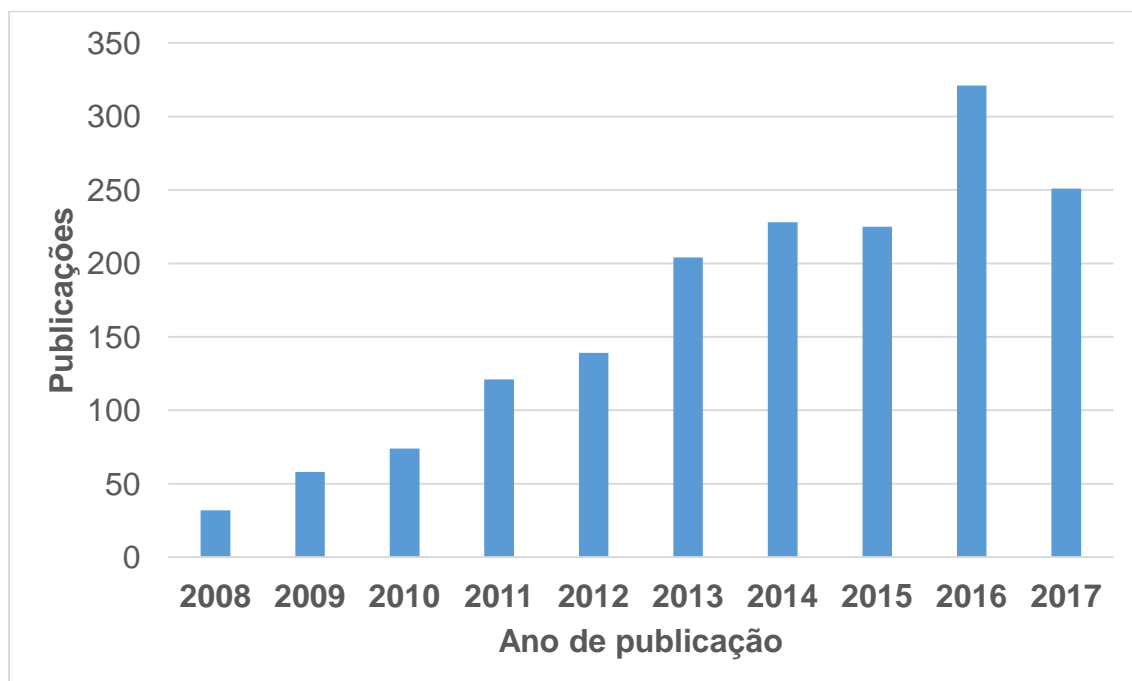


Figura 1 - Número de publicações de nanocompósitos com fibras celulósicas (FONTE: ISI Web Of Science – outubro de 2017. Pesquisa elaborada pelo autor. Linha de pesquisa: \*polymer\* AND \*nanocomp\* AND \*cellulos\* AND (\*nanofib\* OR \*nanowhisk\* OR \*nanocrystal\* OR \*microfib\*).

Apesar da grande quantidade de pesquisas com fibras celulósicas existem desafios a serem vencidos para que estes materiais encontrem aplicações industriais, como por exemplo a dispersão e distribuição das fibras em resinas poliméricas termoplásticas e a compatibilização entre fibras e matriz.

Compósitos de poliolefinas com fibras celulósicas possuem uma interação fraca entre a fibra, com natureza hidrofílica, altamente polar, e a matriz polimérica, de natureza hidrofóbica, apolar, o que resulta em baixa adesão interfacial. Um dos métodos para melhorar esta adesão é a incorporação de um agente compatibilizante, com capacidade de interação com as fibras e com a matriz, sendo geralmente utilizado o polietileno (PE) ou polipropileno (PP) enxertados com anidrido maleico [4].

Essa dissimilaridade química das poliolefinas com a celulose também ocasionam em uma difícil dispersão das fibras celulósicas na matriz, resultando em aglomerados de celulose. Isto se deve à elevada densidade de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na celulose com a presença de um grande número de grupos hidroxilas, -OH, em sua estrutura química. Esses aglomerados se formam durante a secagem da nanocelulose, que normalmente se encontram em suspensão aquosa e são praticamente impossíveis de separar durante a homogeneização do composto em extrusora dupla rosca. A baixa dispersão da nanocelulose proporciona uma baixa contribuição como reforço em nanocompósitos podendo até reduzir as propriedades mecânicas típicas da matriz [5,6].

Técnicas especiais de processamento dos compósitos com celulose tem sido explorada afim de reduzir aglomerados de celulose em matrizes poliméricas. A técnica de pulverização por cisalhamento no estado sólido (*solid state shear pulverization* – S3P) tem se mostrado eficiente para a preparação de compósitos e nanocompósitos poliméricos [7–9]. Esta técnica consiste em realizar a pulverização e mistura do material em uma extrusora dupla rosca operada em temperaturas significativamente abaixo a temperatura de fusão do polímero [10]. Dessa forma, por meio das altas taxas de cisalhamento e compressão desenvolvidas durante a técnica, pode ocorrer a desintegração de

aglomerados, melhorando a dispersão no compósito e, conseqüentemente resultando em boas propriedades do material [8,9,11,12].

Com diversas fibras celulósicas disponíveis para aplicação em compósitos poliméricos se torna interessante um estudo comparativo entre compósitos de celulose, avaliando o desempenho mecânico entre fibras celulósicas em escalas micrométrica e nanométrica com a mesma resina termoplástica e estudar a necessidade do emprego de nanofibrilas de celulose que necessitam de maiores gastos de energia e tempo para sua obtenção comparado ao desempenho mecânico de seus precursores com dimensões micrométricas.

O objetivo deste trabalho foi preparar compósitos de polipropileno (PP) reforçados com fibra de celulose (FC), nanofibrila de celulose (NFC) ou nanofibrila lignocelulósica (NFLC), compatibilizados por polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-*g*-MAH), por meio da técnica S3P e/ou por extrusão convencional no estado fundido, seguidas de moldagem por injeção, e avaliar os efeitos do processamento, do tamanho e da composição química das fibras celulósicas na morfologia, nas propriedades térmicas e mecânicas dos materiais.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Compósitos

Em toda a história da civilização humana buscou-se a descoberta de novos materiais para aplicação em tecnologias industriais, surgindo três grandes classes, materiais metálicos, cerâmicos e mais recentemente na história os materiais poliméricos. Mas com as avançadas tecnologias modernas exige-se uma nova geração de materiais que possam combinar propriedades característica de cada classe. Nesse contexto encontram-se os materiais compósitos. Um exemplo usual para concepção de compósitos é a adição de fibras de vidro à resinas poliméricas: as fibras aumentam a resistência e rigidez, enquanto a resina atua como um ligante entre as fibras e proporcionam maior tenacidade ao compósito [13].

De modo geral os materiais compósitos são constituídos por duas fases, denominadas matriz e fase dispersa (carga ou reforço). A matriz envolve a fase dispersa protegendo-a do ambiente externo e transfere tensões impostas até o reforço. A carga geralmente com maior módulo de Young, ou seja, mais rígida que a matriz, atua como reforço estrutural para a matriz. Outras propriedades podem ser exploradas com diferentes classes de cargas com o objetivo de se obter compósitos com alta condutividade térmica ou elétrica, e entre outras características. Essas cargas podem ser encontradas com diversas geometrias, desde esferas, fibras até na forma de tecidos trançados[14].

Cada vez mais setores, como o aeronáutico, tem substituído grande parte dos componentes metálicos por materiais compósitos, que proporcionam além de resistência mecânica e rigidez similar ou superior aos metais, também possuem menor densidade proporcionando leveza às estruturas, como por exemplo a aeronave A350 XWB da Airbus que possui aproximadamente 70% de sua estrutura em materiais compósitos [13,15]. Compósitos poliméricos também podem ter aplicação não estrutural, como o emprego de fibras vegetais com matrizes termoplásticas em peças das partes internas de automóveis[16].

Para obtenção de compósitos com boas propriedades é necessário o controle de alguns fatores como: teor empregado de cada fase, geometria da carga (formato, uniformidade de tamanhos e razão de aspecto), parâmetros corretos de processamento e a formação de uma interação na interface entre a matriz e reforço que possibilite a transmissão de tensões mecânicas entre elas, além de uma boa distribuição e dispersão da carga na matriz [14,17].

A intensidade das interações entre a matriz e carga na interface determina a quantidade de tensão que poderá ser transferida da matriz para a carga. A adesão entre as fases pode ser de três tipos: adesão química, onde ocorrem ligações químicas na interface, adesão física quando carga e matriz desenvolvem uma tensão interfacial entre elas e por meio de um travamento mecânico, afetado pela rugosidade da carga e capacidade de molhamento da matriz. Muitos estudos buscam a melhoria na interface através da incorporação de agentes compatibilizantes, tratamentos superficiais, modificação química da matriz ou carga entre outras técnicas [18,19].

Outro fator a ser considerado é o comprimento crítico ( $L_c$ ) das fibras na matriz a partir do qual ocorre um aumento efetivo das propriedades. O comprimento crítico depende do diâmetro e da resistência à tração máxima das fibras. Valores inferiores a  $L_c$  oriundos de fibras curtas acarretam na deformação da matriz ao redor das fibras e virtualmente não existe transferência de tensões entre matriz e fibras, apresentando apenas uma rigidez do compósito devido a característica de reforço das fibras[14].

## 2.2 Fibras lignocelulósicas e celulósicas

Fibras lignocelulósicas são produzidas a partir de fontes naturais, sendo largamente extraídas da madeira. Fibras celulósicas também pode ser extraída de fonte animal (tunicatos) e bactérias (*Gluconacetobacter*). Essas fibras tem sido uma alternativa para substituição de cargas inorgânicas/minerais em compósitos com matrizes poliméricas, pois apresentam algumas vantagens, como baixo custo, baixa densidade e elevado módulo elástico, além do seu caráter renovável e biodegradável [20].



As fibras lignocelulósicas apresentam celulose, hemicelulose e lignina como componentes básicos e também podem conter ceras, pectina e outros constituintes em menor quantidade [21]. A proporção encontrada desses constituintes químicos depende do tipo da fibra vegetal. A Tabela 2.1 apresenta diferentes composições químicas para diferentes fontes de fibras vegetais, nesse trabalho serão utilizadas fibras extraídas do *Eucalyptus grandis*.

Tabela 2.1 - Constituintes de diferentes fibras vegetais, adaptado de [22,23].

	<i>Eucalyptus grandis</i>	Algodão	Juta	Linho
Outros (%)	38,67	5,7	12	16,7
Extrativos (%)	3,01	11,6	11,8	17,2
Lignina (%)	20,61	--	11,8	2
Celulose (%)	37,71	82,7	64,4	64,1

Em geral, fibras lignocelulósicas são compósitos naturais fibrilares. Essas fibrilas consistem em estruturas elementares formadas por lignina, hemicelulose e celulose, estabilizadas por ligações de hidrogênio e contendo regiões orientadas. Um modelo simplificado da seção transversal de uma microfibrila lignocelulósica é apresentado na Figura 2.1[24].

A lignina é um polímero amorfo, tridimensional, essencialmente hidrofóbico constituído por unidades fenil-propano, derivados do álcool p-curamarílico, álcool coniferílico ou álcool sinapílico, mostrados na Figura 2.2 [25], sendo que a proporção entre estas unidades varia de acordo com a espécie vegetal. A combinação entre estas unidades é bastante complexa, formando uma molécula com muitas ligações cruzadas. A função da lignina é atuar como um ligante da celulose, de maneira simples e análoga, ela atua como uma matriz para um compósito com fibras; proporcionando rigidez e resistência a fibra lignocelulósica. A lignina possui menor quantidade de ligações –OH e tem o maior caráter hidrofóbico entre os constituintes de uma fibra lignocelulósica.

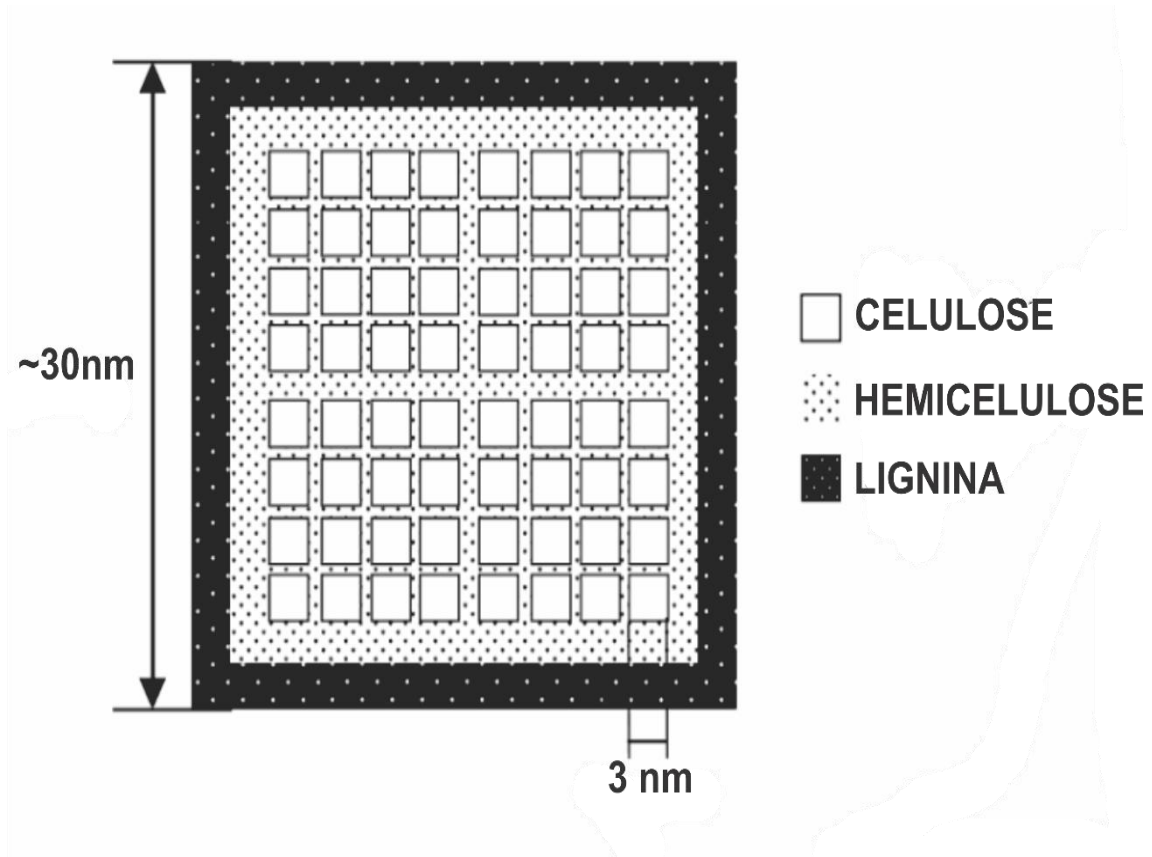


Figura 2.1 - Modelo da seção transversal de uma estrutura fibrilar lignocelulósica [24].

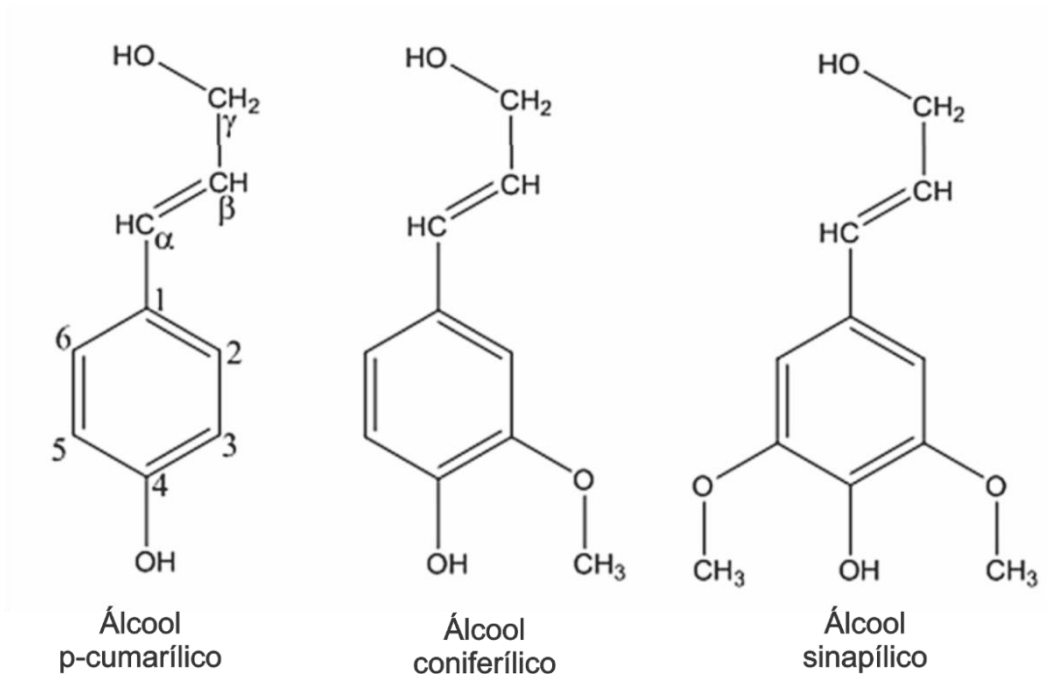


Figura 2.2 - Precursores da lignina[25].

A hemicelulose apresenta ramificações e diferenças na composição possuindo uma estrutura amorfa, formada por vários tipos de polissacarídeos como galactose, glucose e xilose de baixa massa molar, exemplificados na Figura 2.3[26]. A associação entre hemicelulose e celulose é denominada holocelulose e juntas contribuem como reforço na parede celular das fibras vegetais. A hemicelulose possui menor massa molar em comparação a celulose e absorve água facilmente [26,27].

A celulose é o polissacarídeo mais abundante no planeta, possuindo larga aplicação industrial, e conforme já mencionado, uma ampla variedade de matérias-primas para extração como plantas, animais, bactérias e algumas amebas [20]. Com o aumento da demanda por materiais biodegradáveis, papel e outros derivados, a produção brasileira de celulose em 2015 foi de 17,4 milhões de toneladas, 5,5% superior a 2014 [28].

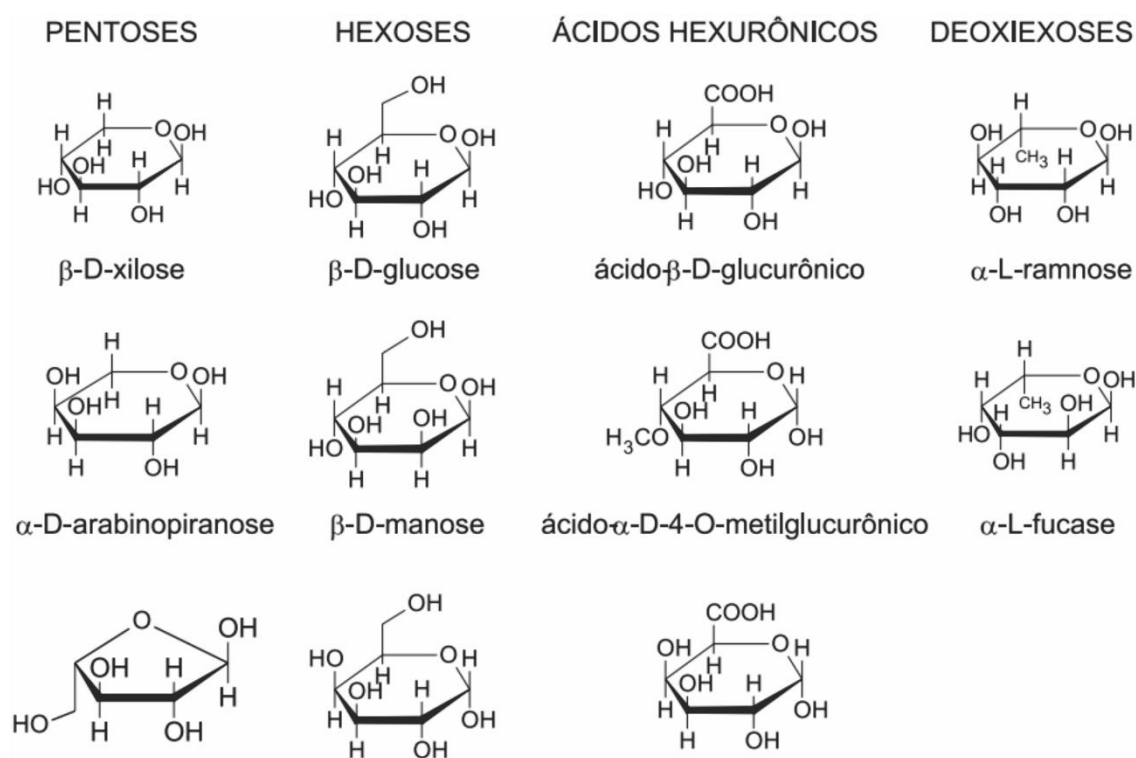


Figura 2.3 - Polissacarídeos que compõe a hemicelulose[29].

A celulose é um polímero semicristalino, sua unidade de repetição é formada por dois anéis de anidroglicose ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> ligados covalentemente por

um átomo de oxigênio, conhecido como ligação  $\beta$  1-4 glicosídica. As unidades de repetição não estão exatamente no mesmo plano, para conformação da cadeia de celulose as unidades de glucose se movimentam em um ângulo de  $180^\circ$  no eixo da molécula [30]. As ligações de hidrogênio intra e intermoleculares entre os grupos hidroxilas e oxigênio estabilizam as ligações e dão rigidez às moléculas de celulose lineares [3]. A Figura 2.4 apresenta a estrutura da celulose e suas ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, bem como, a ligação  $\beta$  1-4 glicosídica (números destacados em vermelho). Ligações de hidrogênio entre grupos hidroxila e oxigênio entre moléculas adjacentes geram um empilhamento de cadeias de celulose formando fibrilas ou cristais elementares que se agregam em fibrilas ainda maiores (5 – 50 nm em diâmetro e vários micras de comprimento). Nessas fibrilas existem regiões onde as cadeias apresentam uma estrutura ordenada (cristalinidade) e regiões amorfas.

O grau de polimerização irá depender da fonte da qual a celulose foi extraída, bem como o método de extração, sendo por exemplo, em torno de 10.000 unidades de repetição na celulose extraída da madeira e 15.000 para celulose de algodão[31].

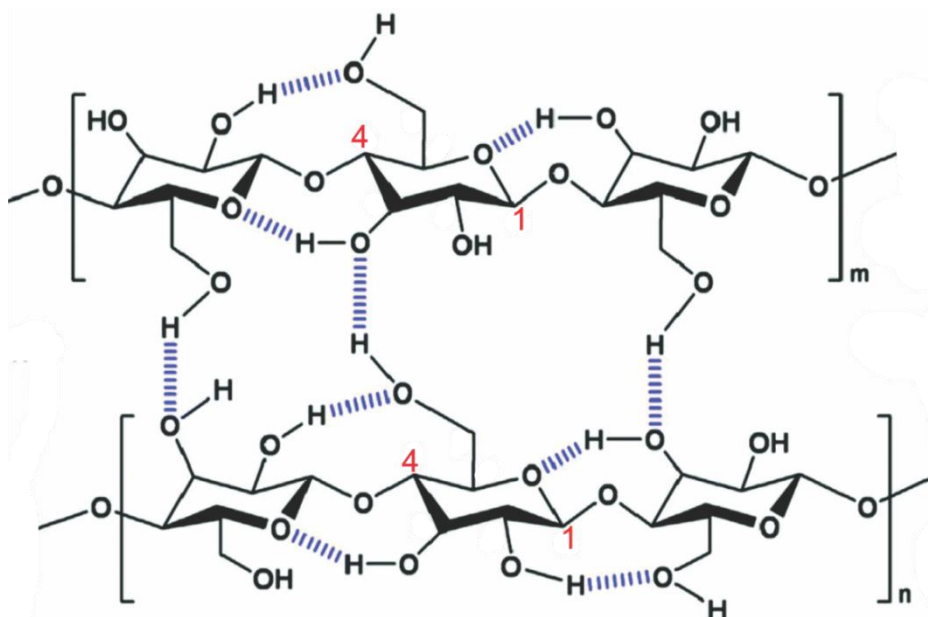


Figura 2.4 - Estrutura química da celulose e representação esquemática de interações intra- e intermoleculares de ligações de hidrogênio. Adaptado de[30].

Como mencionado anteriormente, as fibras lignocelulósicas possuem outros constituintes químicos além da celulose, sendo necessário extraí-los por um processo conhecido como polpação (*"Kraft"*) no qual se submete as fibras lignocelulósicas à altas temperaturas e pressão. Após a polpação, o processo de branqueamento é aplicado, retirando-se a lignina residual e extrativos de baixa massa molar, obtendo ao final a polpa da celulose [32].

Nanoestruturas de celulose podem ser obtidas por processos mecânicos de alto cisalhamento e/ou químicos, conforme mostrado na Figura 2.5. A hidrólise em meio ácido resulta em nanocristais de celulose (NCC), já que o ataque químico ocorre preferencialmente nas regiões amorfas da fibrila de celulose. As dimensões desses nanocristais dependem da matéria-prima utilizada e das condições de hidrólise, mas em geral estão em torno de 200 a 600 nm de comprimento e 5 a 20 nm de largura [33]. Aplicando-se intenso cisalhamento nas fibras branqueadas, obtém-se as nanofibrilas de celulose (NFC). As nanofibrilas obtidas após o processo de intenso cisalhamento normalmente se encontram em suspensão aquosa com baixo teor de sólidos. Ainda é possível combinar a hidrólise enzimática com cisalhamento intenso para otimizar a produção de NFC, como mostrado na Figura 2.5 [34,35].

A aplicação de nanocelulose com a maioria dos polímeros termoplásticos exige a retirada da água da estrutura devido ao processo de mistura em altas temperaturas, resultando em aglomerados irreversíveis que diminuirão a razão de aspecto da nanocelulose e assim, o potencial de reforço da mesma[36]. Nesse contexto busca-se técnicas de secagem que preservem as dimensões nanométricas da nanocelulose.

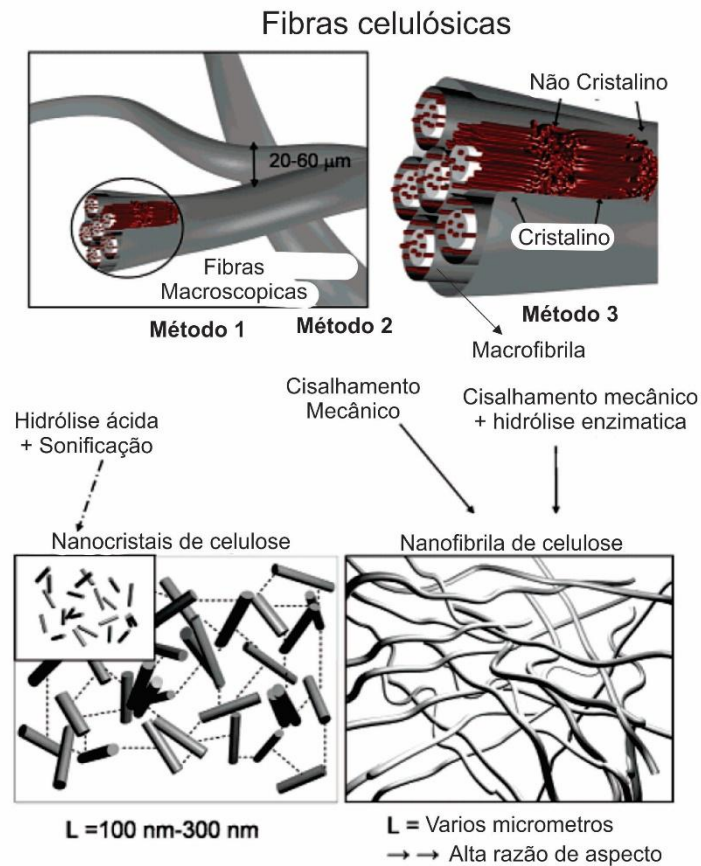


Figura 2.5 - Três métodos de desintegração de fibras macroscópicas de celulose em fibras em escala nano: nano cristais de celulose (NCC) e nanofibrilas de celulose (NFC). Adaptado de [35].

A liofilização (FD) “*freeze drying*” em inglês, é uma técnica largamente empregada para retirada de água da nanocelulose em suspensão. A técnica consiste no congelamento da suspensão aquosa que é posteriormente colocada em uma câmara sob vácuo, aumentando-se gradualmente a temperatura. A água passa do estado sólido diretamente para o estado gasoso por sublimação. Essa prática reduz os efeitos de capilaridade entre as fibras devido à alta intensidade de ligações de hidrogênios na superfície das nanofibrilas e, conseqüentemente, preserva parte das características nanométricas da estrutura, porém a estrutura ainda apresenta aglomerados de celulose. Outros métodos como o de pulverização mecânica (“*spray drying*”) e secagem supercrítica tem sido explorados afim de preservar as dimensões

nanométricas da celulose, mas assim como a técnica de liofilização (FD) esses processos possuem um custo elevado e/ou longo período para finalização [36].

As terminologias utilizadas para diferentes fibras celulósicas não são padronizadas e podem ocasionar interpretações errôneas em trabalhos com celulose. Para o presente trabalho, a terminologia utilizada se baseia em nomenclaturas mais usadas e aceitas e estão apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Terminologia para fibras celulósicas empregada nesse trabalho. Adaptado de [3].

Sigla	Tipo	Dimensões (nm)		Composição
		Comprimento	Diâmetro	
FC	Fibras de celulose	>2000	>2000	Celulose (micrométrica)
NFC	Nanofibrilas de celulose	>1000	4 - 20	Celulose
NFLC	Nanofibrilas lignocelulósicas	>1000	4 - 20	Celulose + Lignina

### 2.3 Compósitos e nanocompósitos de celulose

Nas últimas décadas pesquisadores tem buscado o desenvolvimento de materiais compósitos com excelentes propriedades para aplicações em diversas áreas, como por exemplo, de transporte, construção civil, esportes entre outras. Nesse contexto, fibras de vidro tem se destacado como interessante carga em compósitos, no entanto com o conceito de consumo sustentável e busca por alternativas para facilitar o descarte de materiais compósitos, as fibras celulósicas mostram um potencial para aplicações estruturais em setores como o automotivo [16,37].

Existem diversas fibras celulósicas disponíveis para aplicações com compósitos e nanocompósitos, como fibra da polpa de celulose, nanocristal e nanofibrila de celulose, entre outras que se diferenciam basicamente em dimensões das fibras e composições químicas, tornando-se interessante comparar o desempenho térmico e mecânico desses compósitos, observando se existe a necessidade de empregar estruturas com alto refinamento como as

nanoestruturas de celulose ao invés de utilizar fibras celulósicas mais simples e com baixo custo de produção.

Como citado anteriormente fibras celulósicas com diferentes dimensões tem sido adicionada a materiais poliméricos buscando-se otimizar as propriedades mecânicas dos compósitos, havendo dificuldades durante o processamento desses materiais e a formação de aglomerados. A obtenção de um bom desempenho mecânico de um nanocompósito depende de uma dispersão e distribuição homogênea das partículas do reforço por toda a matriz e uma boa interface entre matriz e fibra. A dispersão está relacionada aos aglomerados formados pelas fortes ligações de hidrogênio entre as partículas, e, como previamente visto, a celulose apresenta uma grande quantidade de grupos –OH em sua superfície gerando ligações de hidrogênio, especialmente sob secagem. A distribuição está relacionada com o espalhamento das fibras e nanofibrilas de celulose de forma homogênea pela matriz polimérica [38,39].

Alguns pesquisadores utilizaram fibra de celulose ainda em suspensão aquosa para a produção de compósitos de polipropileno. Suzuki e colaboradores [40] desenvolveram um processo contínuo para preparação de compósitos de polipropileno e fibra de celulose. O processo consiste na mistura das fibras de celulose em suspensão aquosa de 20-25% de sólidos, polipropileno em pó e polipropileno enxertado com anidrido maleico como compatibilizante em um misturador e posteriormente adicionados a uma extrusora dupla rosca em temperaturas entre 100 e 180 °C, com rotação a 200 rpm e vazão de 300 g/h. Durante esse processo a água e voláteis foram retiradas em uma determinada seção do barril, possibilitando a preparação de compósitos com fibras celulósicas ainda em suspensão aquosa. Adicionalmente ocorreu um processo de microfibrilação das fibras de celulose, reduzindo consideravelmente as dimensões da fibra, proporcionando uma boa distribuição e dispersão das fibras celulósicas na matriz. Os autores utilizaram teores entre 30 e 60 % de fibra de celulose e obtiveram aumentos significativos de aproximadamente 30% e 200% na resistência a tração e módulo de Young, respectivamente, para o compósito com 60% de fibras de celulose. Métodos de preparação de compósitos com matriz termoplástica e nanocelulose ainda em



suspensão aquosa se mostram interessantes pela possibilidade de trabalhar em condições que possibilitam manter dimensões nanométricas sem a necessidade de técnicas de secagem com alto custo e longos períodos.

Outro desafio no desenvolvimento de compósitos poliméricos de poliolefinas com fibras celulósicas e lignocelulósicas é a baixa adesão interfacial. As propriedades mecânicas desses compósitos podem ser inferiores ao do próprio polímero puro devido à baixa interação entre a fibra, com característica hidrofílica e polar, e a matriz polimérica, com característica hidrofóbica e apolar.

Como citado anteriormente o PP-*g*-MAH é comumente utilizado como compatibilizante em compósitos de PP com fibras vegetais. O grupo anidrido interage com os grupos hidroxila da celulose, gerando uma ligação covalente e ligações de hidrogênio, enquanto a porção olefínica poderá se entrelaçar com a matriz polimérica[41]. Alguns fatores importantes devem ser considerados para escolha do compatibilizante e gerar uma boa adesão na interface e, assim, transferir tensões da matriz para a fibra. Primeiramente, é necessário que o compatibilizante tenha alta capacidade de interagir com grupos funcionais hidroxilas (–OH) da superfície da fibra. Também é necessário que as cadeias poliméricas do aditivo tenham comprimento suficiente para se entrelaçar com a matriz polimérica [42]. A Figura 2.6 esquematiza as possíveis reações de esterificação e interação de ligações de hidrogênio entre PP-*g*-MAH e fibra celulósica.

A Figura 2.7 mostra que as ligações químicas dos grupos reativos de anidrido maleico (MAH) com a superfície da fibra podem ocorrer em diversos pontos na cadeia do compatibilizante sendo que a melhor situação a ser considerada é a ocorrência de reação de esterificação com as pontas da cadeia do compatibilizante, pois desse modo a cadeia teria comprimento suficiente para proporcionar o maior entrelaçamento com a matriz de PP do compósito. Adicionalmente maiores comprimentos de cadeias de polipropileno do compatibilizante (PP-*g*-MAH) possibilitam maiores entrelaçamentos com a matriz polimérica em compósitos

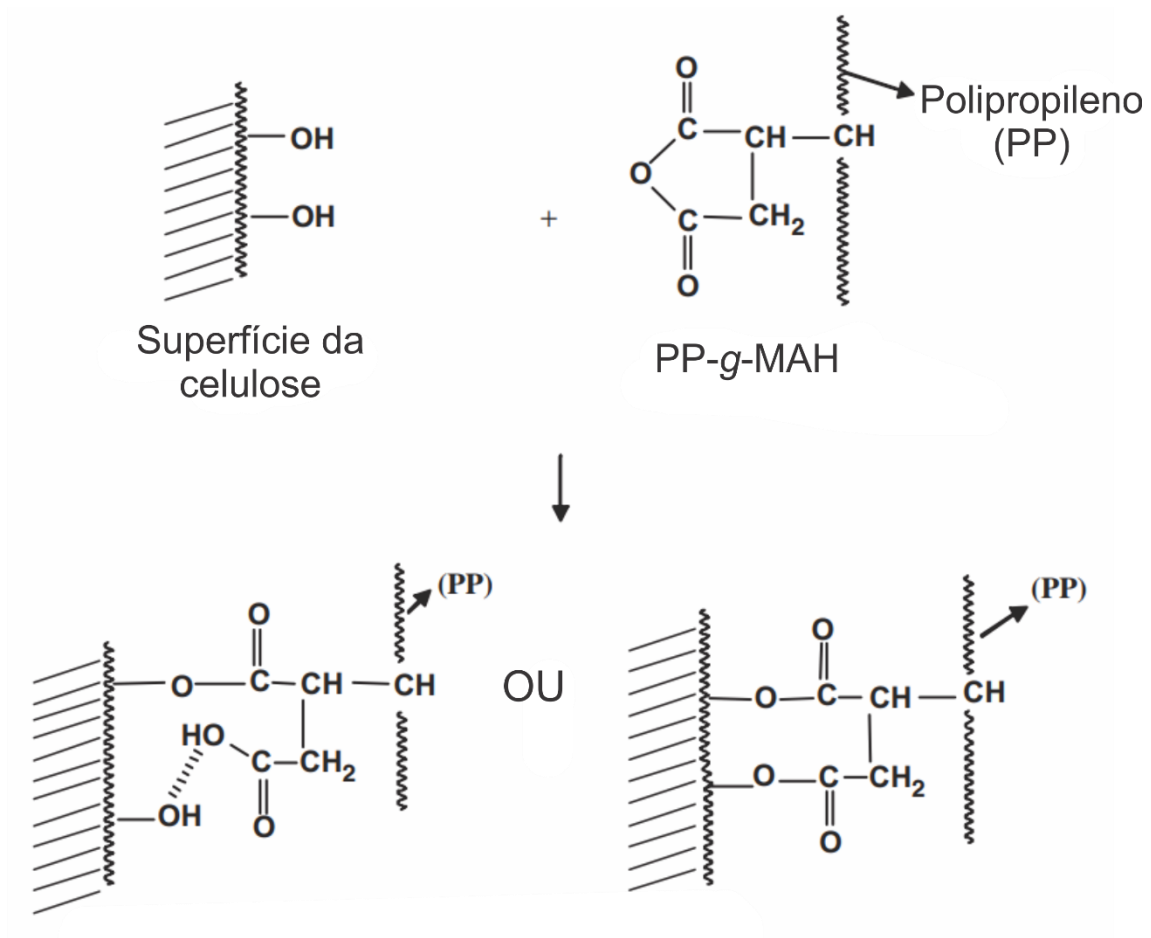


Figura 2.6 - Possíveis reações de esterificação e ligações de hidrogênio na região de interface entre fibra de celulose (Hidroxilas -OH) e polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MAH)[43].

Kim e colaboradores [19] analisaram os efeitos de teor de anidrido e massa molar do PP-g-MAH nas propriedades da região de interface de compósitos de PP com fibras de casca de arroz e farinha de madeira. Foi observado que compatibilizantes com maiores teores de anidrido maleico e maior massa molar resultavam em compósitos com maior resistência a tração, a flexão e ao impacto. Assim concluíram que maior %MAH aumentaria as chances de criar ligações químicas entre a superfície da fibra e o compatibilizante e também uma maior massa molar aumentaria os entrelaçamentos entre as cadeias do PP-g-MAH e a matriz de PP.

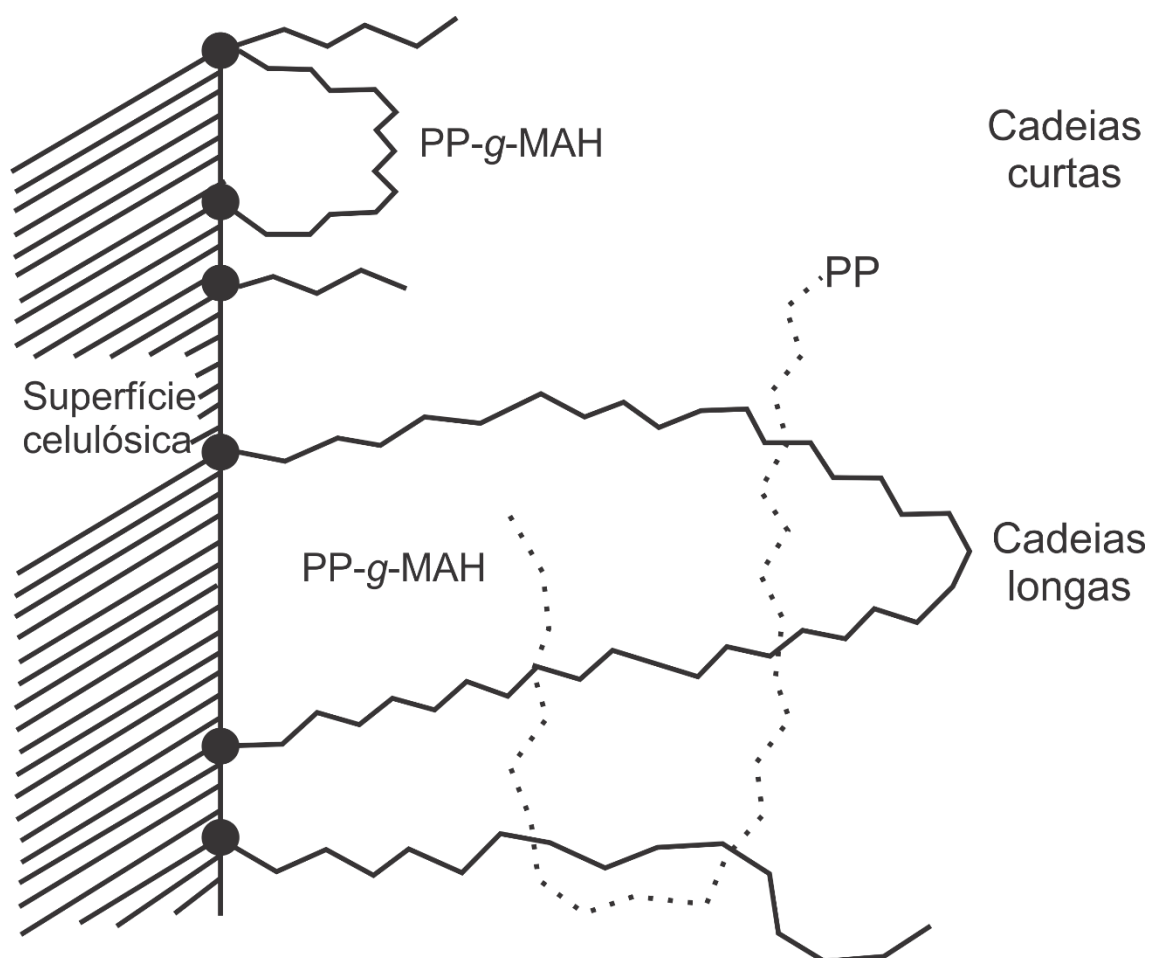


Figura 2.7 - Possíveis pontos de ligação química entre PP-g-MAH e fibra celulósica [42].

Outros métodos para compatibilização e dispersão das estruturas de celulose em matrizes termoplásticas tem sido explorado, tais como modificação química da superfície da celulose e também por técnicas especiais de processamento que podem evitar a formação ou desintegrar aglomerados de celulose na estrutura dos compósitos.

#### 2.4 Pulverização por cisalhamento no estado sólido – S3P

Um dos processos mais comuns para a produção de blendas e compósitos poliméricos em escala industrial é a extrusão no estado fundido

empregando-se máquinas com rosca dupla, que apresentam alta produtividade e eficiência na homogeneização de blendas e compósitos[44]. Embora esta técnica seja reconhecida por produzir grau de dispersão e homogeneidade adequados em compósitos com cargas vegetais, minerais e sintéticas micrométricas, estudos têm demonstrado certa limitação na produção de compósitos com fibra de celulose e nanocelulose. Conforme mencionado anteriormente, a celulose é altamente hidrofílica, tendendo a se aglomerar durante o processo de extrusão, não se dispersando adequadamente pela matriz e prejudicando as propriedades mecânicas do material. Outra limitação está relacionado à temperatura na qual ocorre o processo, geralmente limitado pela temperatura de fusão ou amolecimento da matriz, que quando muito alta poderá gerar a degradação da celulose.

Para contornar estes problemas, várias pesquisas têm utilizado o método de extrusão no estado sólido com escala industrial denominado “*Solid State Shear Pulverization - SSSP*” ou “*Solid State Shear Extrusion – SSSE*”, tendo como tradução literal “Pulverização por cisalhamento no estado sólido” – SSSP ou S3P. O processamento S3P apresenta potencial em uma gama de aplicações industriais, tais como a compatibilização *in situ* de blendas imiscíveis através da formação de radicais livres decorrentes de quebras de ligações primárias [45], melhorias na esfoliação/dispersão de estruturas de grafite em nanocompósitos [7] e reciclagem de resíduos poliméricos[46], além de misturar e dispersar fibras de celulose em matrizes hidrofóbicas, como por exemplo, nanocristais – NCC[11] e resíduos de papel [47].

A técnica consiste no cisalhamento das partículas do polímero no estado sólido, reduzindo o tamanho das partículas, além da possibilidade da incorporação de fibras durante o processo, proporcionando melhores dispersão e distribuição da carga na matriz polimérica quando comparado à compósitos processados no estado fundido. Esse processamento apresenta vantagens em relação a outros métodos de incorporação de fibras em compósitos, devido à melhor dispersão, mas também, vantagens em relação a outros métodos de redução de partículas como moinhos de bolas e moinho criogênico, tais como; custo reduzido, maior produtividade e possibilidade de adaptar um sistema em

linha para granular o material oriundo do S3P[48]. A técnica aplicada em larga escala pode ocasionar na geração de calor devido ao atrito ocorrido pelo cisalhamento entre as lâminas do equipamento e o polímero, podendo alcançar a temperatura de fusão do material prejudicando o intuito da técnica, no entanto esse acréscimo de temperatura pode ser controlado com resfriamento por líquidos refrigerantes compostos de água ou nitrogênio líquido [10].

Extrusoras dupla-roscas são tradicionalmente utilizadas para processamento de termoplásticos em temperaturas acima da temperatura de fusão. No caso do S3P, é normalmente utilizado uma extrusora dupla-roscas, porém, operando com as resistências de aquecimento desligadas ou aquecendo a temperaturas significativamente menores que a temperatura de fusão da matriz para que o material se mantenha sólido, podendo ser aplicado até mesmo em temperaturas subambiente.

O processamento apresenta as seguintes etapas:

1 - Alimentação de granulados, pedaços ou flocos na primeira seção do barril (blocos de condução – *conveying blocks*).

2 - Transporte do material para seção de pulverização (blocos de condução – *conveying blocks*).

3 - Pulverização na seção de alta taxas de cisalhamento (blocos de malaxagem – *kneading blocks*).

4 – Transporte do pó para a saída da extrusora (blocos de condução – *conveying blocks*).

A etapa de cisalhamento do material pode ocorrer várias vezes durante o processo para melhorar a dispersão de cargas e redução de partícula, e do mesmo modo zonas de resfriamento podem ser repetidas para remoção de calor e impedir a fusão do material. Diferentemente do processo convencional de extrusão no estado fundido, no S3P não ocorre uma pressurização na etapa de descarga devido à retirada da matriz no final do processo, pois neste caso o material iria se empacotar e acabaria perdendo sua capacidade de pulverização.

Brunner e colaboradores [48] utilizaram polipropileno (PP) e estudaram o processo S3P sob diferentes parâmetros de processamento. Com taxas de

alimentação que não ocasionem a fusão do material por calor gerado por atrito viscoso. A aparência do material preparado pelo S3P é semelhante à um pó, como mostrado na Figura 2.8A. Segundo os autores, com o aumento da taxa de alimentação o material se aproximou da sua temperatura de fusão, passando por uma aparência de pequenas fitas ou flocos como mostrado na Figura 2.8B quando o calor gerado pela fragmentação do material excede a taxa de arrefecimento do sistema.

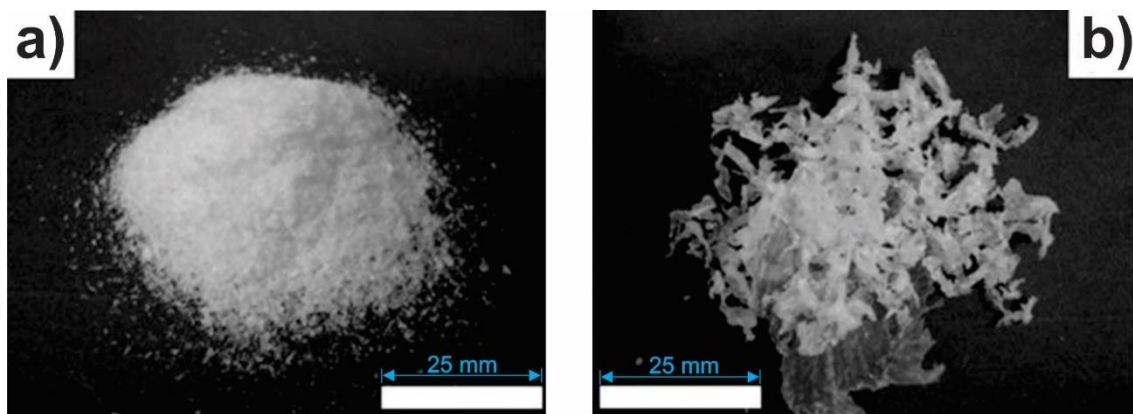


Figura 2.8 - PP preparado por S3P em diferentes taxas de alimentação. A) S3P realizada com baixa vazão (70 g/h), aparência comum do material após a técnica S3P. B) S3P realizada com alta vazão (1920 g/h) polímero próximo ao ponto de fusão, devido ao calor gerado por atrito [48].

Desse modo conclui-se que os parâmetros adotados para realização dessa técnica especial com as fibras naturais são limitados a condições que não se aproximem da temperatura de fusão ou amolecimento da matriz e prejudiquem o propósito do processo.

O tempo de residência durante a técnica S3P também influencia na dispersão da carga como identificado pelo estudo de Iwamoto e colaboradores[8], o qual incorporou nanofibrilas lignocelulósicas à uma matriz de PP em um misturador com blocos de malaxagem e posteriormente as formulações foram fundidas e preparadas em forma de filmes para visualização por microscopia ótica. Nesse estudo, o estado de aglomeração das nanofibrilas foi investigado por microscopia ótica utilizando-se diferentes tempos de residência. As amostras com tempo maior que 30 minutos apresentaram maior

dispersão das fibras, identificada com a redução dos pontos escuros mostrados na imagem reproduzida na Figura 2.9.

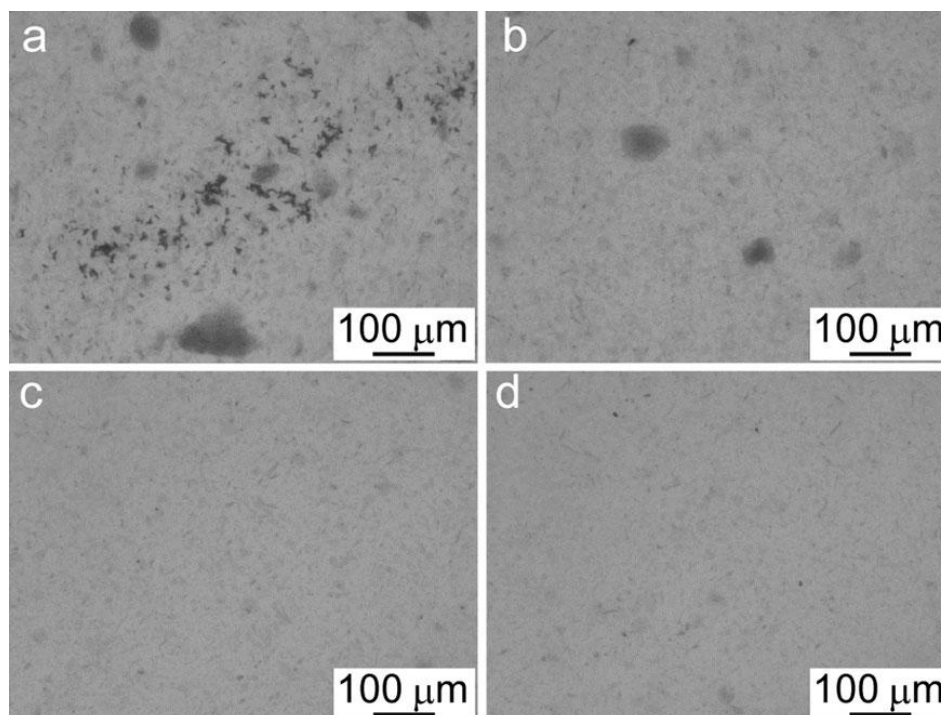


Figura 2.9 - Microscopia ótica de compósitos de PP com NFLC preparados por S3P com diferentes tempos de residência: a) Processado diretamente no estado fundido (0 min) ; b) 10 min; c) 30 min e d) 60 min[8].

Na figura 2.9 a), onde o compósito foi processado diretamente no estado fundido, apresenta-se diversos pontos, indicando que aglomerados de nanofibrila lignocelulósica (NFLC) não desintegraram utilizando-se apenas o processamento no estado fundido. Quando os nanocompósitos foram preparados com alto cisalhamento no estado sólido, ocorreu uma redução de aglomerados gradualmente com o tempo de residência, sugerindo que o S3P é mais eficiente em dispersar as nanofibrilas lignocelulósicas [8].

Recentes pesquisas mostram a eficiência da S3P na dispersão de fibras celulósicas em matrizes poliméricas através do S3P, revelando-se uma alternativa promissora para a produção de compósitos e nanocompósitos com celulose, visto que a dispersão da fibra na matriz é o maior desafio para os pesquisadores[49].

A técnica S3P possibilita uma melhor exploração das propriedades de compósitos e nanocompósitos com fibras celulósicas. Iyer, Flores e Torkelson[11] realizaram uma comparação entre nanocristais de celulose – NCC, resíduos de papelão e celulose microcristalina com matrizes de polipropileno – PP e polietileno de baixa densidade - PEBD, preparados por S3P. Os autores atribuíram melhores resultados de módulo de Young a uma melhor dispersão e redução do tamanho das partículas. Por exemplo, comparado ao PEBD puro, a amostra com 10% em massa de NCC, apresentou um incremento de ~80% no módulo de Young e de 30% na resistência a tração [11].

Após a preparação de compósitos através do S3P, pode ser necessário a extrusão convencional para que se possa granular o material e possibilite uma alimentação adequada em processos como a moldagem por injeção. Iyer e colaboradores[9] prepararam nanocompósitos de poliolefinas com nanocristais de celulose através do S3P e posteriormente observaram os efeitos da degradação por temperatura durante a extrusão convencional no estado fundido. Para essa amostra os pesquisadores utilizaram polipropileno (PP) de elevado índice de fluidez (9 g/10 min) para que se mantivesse viscosidade adequada para processamento em temperaturas a partir de 175 °C até 230 °C junto a nanocristais de celulose; todas as zonas de temperatura da extrusora eram iguais e um baixo tempo de residência foi usado, 1 minuto. A Figura 2.10 mostra o módulo de Young em função de diferentes temperaturas após o processamento no estado fundido preparado por S3P.

O compósito de PP com nanocristal apresentou uma degradação ocasionada pelo aumento da temperatura de processamento, o módulo de Young caiu de 1550 MPa à 175 °C para 1075 MPa à 220 °C, valor próximo ao do PP puro (1050 MPa). Os autores sugerem que altas temperaturas de processamento e o calor gerado durante o cisalhamento entre os elementos de malaxagem e o polímero degradam os nanocristais, destruindo a estrutura cristalina e conseqüentemente reduzindo o módulo de Young dos compósitos[9]. Essa degradação é justificada por diversas análises termogravimétricas com fibras celulósicas disponíveis na literatura que indicam



uma temperatura de início da decomposição das fibras de celulósicas pouco acima de 200°C [50] sendo um desafio adicional para o processamento de compósitos termoplásticos com celulose.

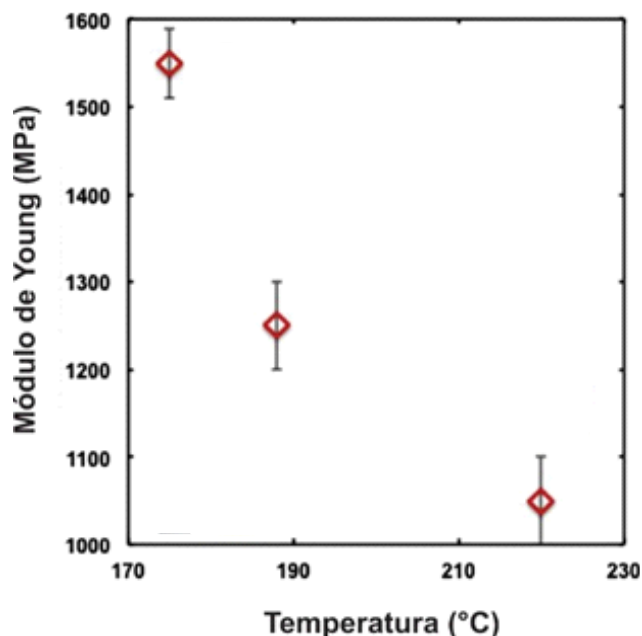


Figura 2.10 - Módulo de Young em função de diferentes temperaturas de processamento por extrusão convencional no estado fundido para nanocompósito PP/NCC 95/5 após S3P (Módulo de Young do PP puro é de  $1050 \pm 30$  MPa[9]).

## 2.5 Considerações do estado da arte sobre compósitos de fibras lignocelulósicas

O grande desafio no processamento de compósitos poliméricos com fibras de celulose é gerar uma boa distribuição e dispersão das fibras celulósicas, para que se possa proporcionar um aumento das propriedades mecânicas e viabilizando o emprego da carga em compósitos termoplástico. A celulose possui uma grande quantidade de grupos hidroxilas em sua superfície que acarretam uma aglomeração irreversível que se inicia no processo de secagem mesmo com técnicas que tendem a amenizar a redução de aglomerados como por exemplo, a liofilização.

Apesar da extrusão no estado fundido ser comumente empregado para homogeneização de blendas e compósitos poliméricos, empregado na indústria em larga escala e temperaturas de processamento significativamente inferiores ao processamento de compósitos metálicos [13], a extrusão pode ocasionar a degradação das fibras de celulose durante o processamento e não apresenta uma boa capacidade de evitar e desintegrar aglomerados de celulose

A presença de lignina em compósitos poliméricos apolares com fibra lignocelulósica pode impactar positivamente nas propriedades mecânicas devido a sua característica mais hidrofóbica comparado a celulose, podendo até reduzir a formação de aglomerados nos compósitos com fibra lignocelulósica durante a extrusão no estado fundido[39]. Em contrapartida a lignina é um material amorfo e irá reduzir o índice de cristalinidade da fibra lignocelulósica comparado a fibras de celulose e adicionalmente a não extração da lignina pode indicar a presença de hemicelulose, a qual poderia prejudicar as propriedades mecânicas dos compósitos devido sua hidrofiliidade semelhante à celulose, por ser amorfa e ter menor massa molar[51].

A melhor situação em que pode se garantir que nanoestruturas de celulose estão bem dispersas e possuem em sua grande maioria pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométricas é durante a formação de suspensões aquosas estáveis. Nesse contexto a técnica de pulverização por cisalhamento no estado sólido (S3P) pode, além de proporcionar uma desintegração de aglomerados de celulose e uma boa mistura com a matriz, também possibilitar o emprego de compósitos poliméricos com fibras celulósicas ainda com a presença de água devido ao processo ocorrer em temperaturas significativamente abaixo da temperatura de fusão da matriz e descartando o emprego da secagem por liofilização ou outras técnicas.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Polipropileno homopolímero isotático H301 da Braskem, com MFI de 10 g/10min, foi empregado como matriz dos compósitos. O H301 é indicado para processos de injeção e extrusão de fibras, possui aplicações em utilidades domésticas, tampas com lacres e filamentos contínuos para cordas e tapetes. As propriedades típicas deste PP são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades típicas do H301[52]

<b>Propriedades</b>	<b>Valor</b>
Densidade (23°C)	0,905 g/cm <sup>3</sup>
Módulo de Flexão	1,51 GPa
Resistência à tração no escoamento	32 MPa
Alongamento no escoamento	14%
Resistência ao impacto Izod com entalhe (23°C)	30 J/m

Três fibras celulósicas foram empregadas: fibra de celulose (FC), nanofibrila de celulose (NFC) e nanofibrila lignocelulósica (NFLC), com diferentes dimensões das fibras e composição química, gentilmente fornecidas pela empresa Suzano Papel e Celulose. As FC, NFC e NFLC foram extraídas do *Eucalyptus grandis*. As nanofibrilas foram obtidas por um protocolo da empresa por cisalhamento mecânico da polpa de celulose. Ambas nanofibrilas foram disponibilizadas em suspensão aquosa com 3% de sólidos, sendo que a NFLC apresenta ainda 3% de lignina na massa sólida. Fotografias das três fibras de celulose empregadas são mostradas na Figura 3.1.

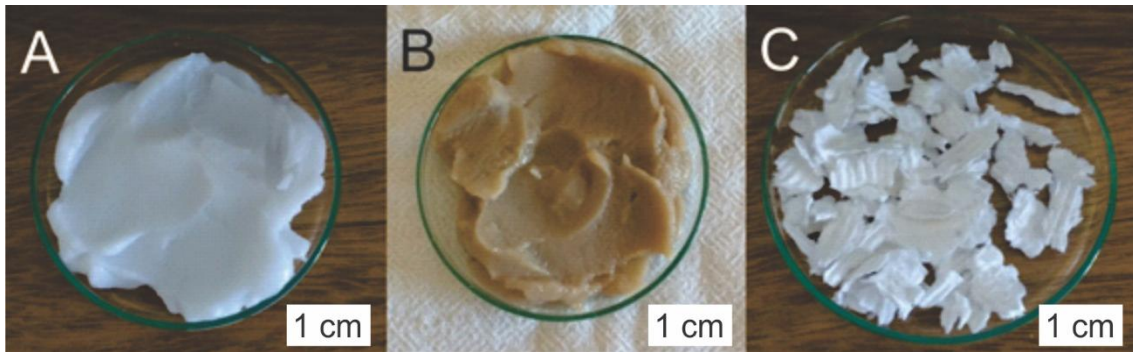


Figura 3.1 - Fotografias de fibras celulósicas utilizadas nesse trabalho; a) nanofibrila de celulose (NFC); b) nanofibrila lignocelulósica(NFLC); c) Fibra de celulose (FC). Foto tirada pelo autor.

Como compatibilizante foi utilizado o polipropileno enxertado com anidrido maleico, Polybond 7200, produzido pela Addivant™, com 1,5% a 1,9% em massa de anidrido maleico e MFI de 250 g/10min. Este compatibilizante é indicado para aplicação em compósitos de polipropileno e celulose.

### 3.2 Procedimento Experimental

Para evitar interpretações errôneas em relação a preparação dos compósitos estudados nesse trabalho, foi empregado a sigla MSE do inglês (“*melt state extrusion*”) como referência para os materiais que foram submetidos ao processo de extrusão convencional no estado fundido.

A sigla S3P refere-se aos compósitos preparados pela técnica de pulverização por cisalhamento no estado sólido (S3P) e posteriormente submetidos a extrusão convencional no estado fundido (MSE) para formação de “*pellets*” passíveis de moldagem por injeção.

Inicialmente, foi realizada a caracterização das matérias-primas, PP e fibras celulósicas por DRX e MEV.

Em uma primeira etapa os compósitos de PP/Fibras celulósicas com compatibilizante foram preparados pela técnica S3P em seguida granulado por MSE. Posteriormente, estes foram moldados por injeção na forma de corpos de prova de tração segundo a norma ASTM D638 do Tipo 1. Em seguida foram submetidos às caracterizações térmicas (DSC e DMTA), mecânicas (tração e

impacto) e morfológica (MEV). Nessa etapa buscou-se comparar o reforço proporcionado pela fibra e nanofibrilas de celulose à matriz de polipropileno, em função da dimensão das fibras celulósicas (NFC, NFLC em escala nanométrica e FC em escala micrométrica) e composição química (NFLC tendo a presença de 3% em massa de lignina).

Uma segunda etapa foi adotada para avaliação do desempenho da S3P frente à comparação e análise da viabilidade do emprego da técnica entre compósitos com fibras celulósicas processadas diretamente pela extrusão convencional no estado fundido (MSE), baseada em análises mecânicas (tração e impacto) e térmica (DSC).

O presente trabalho adotou o procedimento experimental mostrado no fluxograma da Figura 3.2.

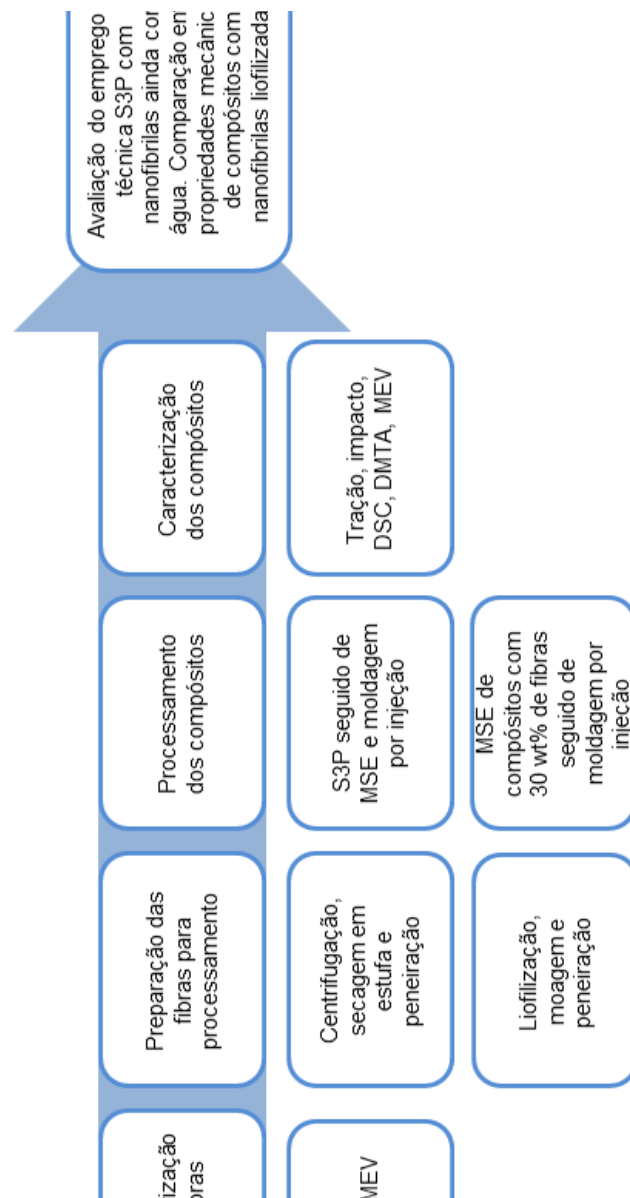


Figura 3. 2 - Fluxograma experimental empregado nesse trabalho.

S3P: Pulverização por cisalhamento no estado sólido  
 MSE: "Melt state extrusion" (Extrusão convencional no estado fundido)

### 3.2.1 Preparação das fibras celulósicas

Para o emprego da técnica S3P, as nanofibrilas (NFC e NFLC) em suspensão aquosa com 3% em massa de sólidos foram submetidas a um processo de centrifugação a 11.000 rpm por 5 minutos. Em seguida, as nanofibrilas foram mantidas em uma estufa de circulação de ar à 60 °C por 6

horas, apresentando ao final 25%  $\pm$ 5 em massa de sólidos. Posteriormente, as nanofibrilas passaram por uma peneira com abertura de 2 mm. As etapas de preparação das nanofibrilas é mostrado na Figura 3.3.

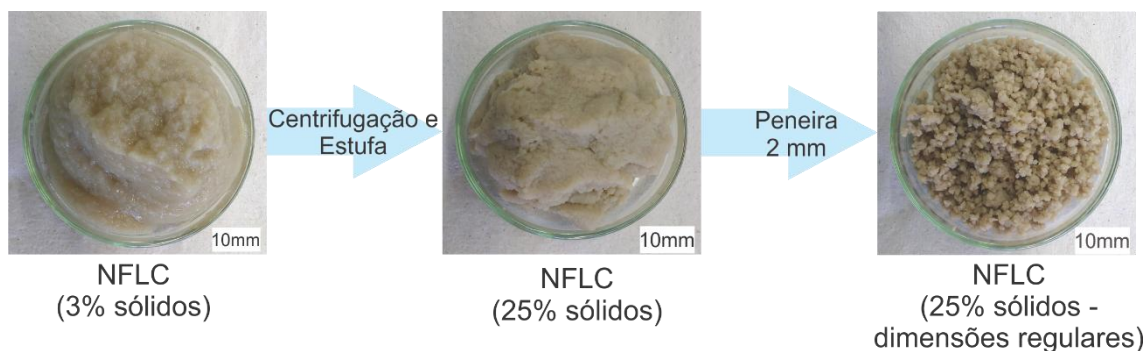


Figura 3.3: Fotografias das nanofibrilas lignocelulósicas (NFLC) após cada etapa de aumento de concentração de sólidos e ao final, peneiração.

Ainda para o emprego da técnica S3P, adicionou-se à fibra de celulose (FC) água destilada, obtendo uma concentração de 25% em massa de sólidos, condição similar às nanofibrilas. Após 48 horas, a mistura passou por uma peneira com 2 mm de abertura.

A fim de comparar a viabilidade da preparação de compósitos com nanofibrilas por S3P, ainda com a presença de água, porções de nanofibrilas foram submetidas a técnica de liofilização (FD). Para tal técnica, as nanofibrilas com 25% de sólidos (submetidas a centrifugação e estufa) foram congeladas em um refrigerador por 24 horas.

Foi utilizado o equipamento Liotop 101 para o emprego da FD. A secagem por FD durou em torno de 72 horas e rendia cerca de 350 gramas de nanofibrilas secas. Em seguida, as nanofibrilas liofilizadas foram moídas em um liquidificador, modelo Philips Walita RI7630, para facilitar a mistura manual com o PP e PP-g-MAH. As fibras de celulose (FC) foram cortadas em pedaços com auxílio de uma guilhotina de bancada, apresentando dimensões em torno de 3  $\pm$ 1 mm para mistura manual com compósito de PP processado diretamente pela extrusão no estado fundido (MSE).

### 3.2.2 Preparação dos compósitos por extrusão

Os compósitos foram preparados, seja pela técnica S3P ou por extrusão convencional no estado fundido (MSE), em uma extrusora dupla-rosca co-rotacional interpenetrante APV Baker & Perkins Process Equipments and Systems, com roscas de diâmetro de 19 mm e razão comprimento/diâmetro  $L/D = 25$ , cujo perfil é esquematizado na Figura 3.4. Esse perfil é constituído do seguinte arranjo (do funil de alimentação em direção ao ponto de descarga): 12 elementos de transporte, 14 discos de malaxagem com passo direito defasados por ângulos de  $30^\circ$ ,  $60^\circ$  e neutro ( $90^\circ$ ) consecutivamente, 3 elementos de transporte, 8 discos de malaxagem de passo direito defasados por ângulo de  $60^\circ$  e 5 elementos de transporte. A escolha desse perfil de roscas se baseou em testes preliminares que mostraram que perfis de roscas mais agressivos, com maior quantidade de elementos de malaxagem defasados de  $90^\circ$  acarretavam na degradação das fibras. A técnica S3P foi realizada sem o uso de matriz, enquanto que a extrusão convencional (MSE) foi realizada com o uso de uma matriz de 1 furo com 3 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento.

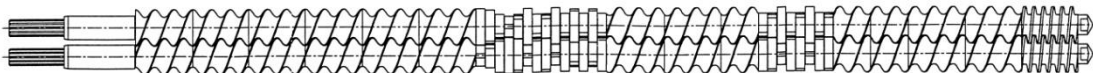


Figura 3.4 - Perfil das rosca utilizada na extrusora *APV Baker & Perkins Process Equipments and Systems*[53].

O teor de fibras de celulose nos compósitos foi variado nos níveis 10%, 20% e 30% e o compatibilizante PP-*g*-MAH foi empregado na proporção de 10% em relação a massa das fibras de celulose no compósito, ou seja, um compósito com 1 kg total em massa, sendo 10 wt% de NFC, apresentaria 790 gramas de PP, 100 gramas de NFC e 10 gramas de PP-*g*-MAH. As seguintes composições (% em massa) foram utilizadas nesse trabalho:

PP/PP-*g*-MAH/FC: (89/01/10; 78/02/20; 67/03/30; 56/04/40)



PP/PP-*g*-MAH/NFC: (89/01/10; 78/02/20; 67/03/30)

PP/PP-*g*-MAH/NFLC:(89/01/10; 78/02/20; 67/03/30)

Não foi possível explorar teores acima de 30% de nanofibrilas (NFC e NFLC) pois essa quantidade acarretava na estagnação do compósito no funil de alimentação na entrada da extrusora durante a técnica de S3P.

A técnica S3P foi conduzida com rotação das roscas de 200 rpm e perfil de temperatura no barril (da alimentação até a saída da extrusora sem a matriz) de 80/90/100/100°C, com circulação de água para arrefecimento do barril. Esse perfil de temperaturas escolhido é suficientemente baixo para que a extrusão dos compósitos de PP ( $T_m = 165^\circ\text{C}$ ) com celulose ocorra no estado “sólido” e elevado o suficiente para que a evaporação da água inicialmente presente nas fibras celulósicas ocorra de forma gradual sem acarretar na aglomeração dessas fibras durante o processo S3P. Temperaturas inferiores à temperatura de ebulição da água foram empregadas na seção de alimentação para evitar a formação de vapor d’água no funil de alimentação, o que resultaria na estagnação dos materiais no funil de alimentação devido à re-hidratação das fibras celulósicas. Os materiais (PP, fibras celulósicas e PP-*g*-MAH) foram misturados manualmente e adicionados conjuntamente no funil de alimentação posicionado na entrada da extrusora e alimentados com vazão de 0,5 kg/h.

A Figura 3.5 mostra a aparência do compósito de PP com nanofibrila de celulose (NFC) após a técnica S3P. PP puro e os compósitos com FC e NFLC apresentam aspecto semelhante após a técnica de S3P.



Figura 3.5 - Fotografia do compósito PP/PP-g-MAH/NFC após a técnica de pulverização por cisalhamento no estado sólido (S3P).

Após a S3P os compósitos foram mantidos em uma estufa à 60 °C por 12 horas, até apresentar massa constante. Em seguida, foram granulados por extrusão convencional no estado fundido (MSE), utilizando as mesmas condições descritas para para preparação de compósitos com nanofibrilas liofilizadas. Isso foi necessário para que os mesmos pudessem ser moldados por injeção na forma de corpos de prova, visto que os *flakes* tal como obtidos por S3P estagnam facilmente no funil impedindo a alimentação da máquina injetora.

Amostras com 30 wt% de fibras celulósicas foram preparadas empregando-se somente a extrusão convencional no estado fundido (MSE). Para essa etapa, as nanofibrilas (NFC e NFLC) liofilizadas ou a fibra de celulose (FC) em pedaços foram manualmente misturadas com o PP e o PP-g-MAH e posteriormente adicionadas conjuntamente em um alimentador com um funil de alimentação posicionado na entrada da extrusora com perfil de temperaturas no barril de 170/175/180/175/170°C, rotação das roscas de 100 rpm e vazão de alimentação de 1 kg/h.

### 3.2.3 Moldagem dos compósitos por injeção

Corpos de provas de tração com geometria e dimensões estipuladas na norma ASTM D638, foram moldados em injetora Arburg 270 S, com força de fechamento de 400 kN, nas seguintes condições: perfil de temperatura do barril (do funil de alimentação para o bico de injeção): 150/165/170/175/180°C e temperatura do molde de 35°C, volume de dosagem de 35 cm<sup>3</sup>, velocidade de rotação da rosca de 34 m/min, velocidade de injeção de 70 cm<sup>3</sup>/s, pressão de recalque de 400 bar e tempo de recalque de 5 segundos, tempo de resfriamento no molde de 20 segundos e contrapressão de 0 bar.

Durante a moldagem por injeção foi necessário elevar a temperatura do barril em 20 °C em todas as zonas de aquecimento para o preenchimento total das cavidades do molde na composição com 40% em massa de FC.

### 3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta técnica foi empregada para observar a dispersão das fibras celulósicas na matriz de PP dos compósitos e os efeitos do compatibilizante na interface entre as fibras e a matriz. Foram analisadas as superfícies fraturadas dos corpos de prova nos ensaios de tração e impacto. Adicionalmente, esta técnica foi empregada para analisar as nanofibrilas liofilizadas (NFC e NFLC) e a fibra da polpa de celulose (FC).

Foi utilizado o equipamento Philips XL-30 FEG operado com voltagem de aceleração de 10 kV. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro e paládio. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) foi realizada para analisar a composição química das amostras.

### 3.2.5 Difração de raios-X (DRX)

As fibras celulósicas (FC, NFC e NFLC) foram analisadas em difratômetro de raios-X Siemens D5005 no intervalo de ângulos  $2\theta$  variando de  $5^\circ$  a  $50^\circ$  a uma velocidade de  $1^\circ/\text{min}$ . O índice de cristalinidade foi determinado pelo método empírico de Segal e colaboradores[54] através da razão entre a intensidade de interferência no plano cristalino (002) e o espalhamento da região amorfa em  $2\theta = 18^\circ$  das curvas de DRX, com linha base normalizada.

O índice de cristalinidade foi calculado de acordo com a equação 1:

$$\chi_c = \left( 1 - \left( \frac{I_{am}}{I_{crist}} \right) \right) \times 100 \quad (1)$$

Na equação 1, ICR é o índice de cristalinidade,  $I_{am}$  é espalhamento amorfo,  $I_{crist}$  é intensidade da difração pelo plano cristalino (002).

### 3.2.6 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

Amostras (50 mm de comprimento) retiradas dos corpos de prova de tração dos compósitos moldados por injeção foram analisadas em equipamento TA Instruments modelo Q800, operando em modo de flexão (*dual-cantilever*) com frequência de 1 Hz, amplitude de deformação de 20  $\mu\text{m}$ , na faixa de temperaturas de  $-50^\circ\text{C}$  até  $130^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $2^\circ\text{C min}^{-1}$ . O comportamento viscoelástico dos compósitos foi avaliado com base em curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e tangente de perda ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura.

### 3.2.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os compósitos foram analisados em calorímetro TA Instruments modelo Q2000 operado por fluxo de calor. As amostras ( $7,8 \pm 0,2$  mg) foram retiradas da metade da seção transversal no ponto médio do comprimento de corpos de

prova de tração moldados por injeção. As análises foram realizadas em triplicata.

Foi realizado um primeiro aquecimento de 23 °C a 200 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, seguido de isoterma a 200 °C por 5 minutos. Esse primeiro aquecimento foi empregado para medição da temperatura e entalpia de fusão do PP nos compósitos.

Em seguida, as amostras foram resfriadas a taxa de 10 °C/min até a temperatura ambiente para medição da temperatura de início da cristalização ( $T_{C_{onset}}$ ) e o índice de cristalinidade do PP nos compósitos. Um segundo aquecimento foi aplicado para avaliar as propriedades intrínsecas do material seguindo os mesmos parâmetros do primeiro aquecimento. Todas as análises foram conduzidas em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min. A entalpia de fusão das amostras foi calculada no intervalo entre 130 °C e 175°C. A temperatura de início de cristalização foi determinada pela mudança de linha base das curvas de DSC durante o resfriamento.

O índice de cristalinidade ( $X_c$ ) foi calculado de acordo com a equação 2:

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_m^0 w} \times 100 \quad (2)$$

Na equação 2,  $\Delta H$  é a entalpia de fusão da amostra;  $\Delta H_m^0 = 165,3$  J/g [55] é entalpia de fusão do polímero totalmente cristalino; e  $w$  é a fração em massa do PP + PP-g-MAH no compósito.

Os pontos onde foram calculados à  $T_{onset}$  e  $T_m$ , podem ser observados no apêndice A.

### 3.2.8 Ensaios de resistência à tração

Estes ensaios foram realizados segundo a norma ASTM D638/03 em uma máquina de ensaios universal Instron modelo 5569, utilizando-se corpos de provas do tipo 1, com velocidade da travessa de 5 mm/min em temperatura ambiente de  $23 \pm 1$  °C, umidade relativa de  $50 \pm 5$  %. O cálculo do módulo de

Young foi realizado no intervalo de deformação (0,0% - 1%) com auxílio de extensômetro com abertura de 50 mm. Foram ensaiadas 5 amostras para cada formulação.

### 3.2.9 Ensaio de impacto Izod com entalhe

Foram realizados segundo a norma ASTM D256 em corpos de prova com entalhe padrão em pêndulo CEAST modelo Resil 25 P/N 6545, utilizando-se um martelo de 1 J. As amostras (63,5 mm de comprimento) foram retiradas dos corpos de prova de tração dos compósitos moldados por injeção. Foram ensaiadas 5 amostras para cada formulação.

### 3.3 Análise de variância ANOVA e teste de Tukey

Análises estatísticas de variância ANOVA e teste de Tukey foram utilizadas para identificar diferenças significativas entre os índices de cristalinidade dos compósitos.

A análise de variância ANOVA é utilizada para comparar médias tendo como hipóteses se todos os parâmetros possuem médias iguais ou se existe pelo menos uma diferença dentro de uma população de dados, por exemplo índice de cristalinidade de diferentes amostras poliméricas. A análise ANOVA pode ser dividida nas seguintes etapas:

1º: Cálculo da somatória dos valores das amostras para cada parâmetro e a média amostral.

2º: Para determinar se existe uma diferença significativa entre as médias dos parâmetros obtidos é necessário definir um nível de significância, sendo normalmente estabelecido 0,05 ou 5%.

3º: A terceira etapa consiste em tabelar as fontes de variações na análise ANOVA, para isso é necessário calcular a soma de quadrados entre os grupos (SE) e a soma de quadrados dentro dos grupos ou também conhecido

como resíduo (SR), as equações de SE e SR são mostradas nas equações 3 e 4, respectivamente.

$$SE = \sum_1^k n(\bar{x} - \bar{x}_i)^2 \quad (3)$$

$$SR = \sum_1^k (n_i - 1)S_i^2 \quad (4)$$

Sendo  $n$  = número de amostras,  $k$  = número de parâmetros,  $S_i$  = somatório dos valores das colunas na tabela.

4º: Também é necessário calcular o grau de liberdade (GL), o valor de GL entre os grupos se dá pela subtração do número de parâmetros menos 1. O grau de liberdade dentro dos grupos é obtido pelo número total de amostras menos a quantidade de parâmetros usados.

5º: A variância ou quadrado médio entre e do resíduo das amostras (SMe e SMr) é obtido pela divisão dos valores de SE e SR pelo grau de liberdade. Para determinar a estatística que indica a dimensão da diferença entre as amostras em função da dimensão da variação de cada amostra (F) é necessário dividir a variância entre as amostras pela variância no resíduo, equação 5.

$$F = \frac{SMe}{SMr} \quad (5)$$

O valor de F é comparado a um F crítico para 0,05 de significância tabelado com relação aos graus de liberdade. Se o valor de F for maior que o F crítico indica-se que existe pelo menos uma diferença nessa comparação [56,57].

O teste de Tukey pode ser aplicado quando se encontra pelo menos uma diferença na comparação. Tukey possibilita comparar todas as respostas analisadas em pares e encontrar qual ou quais valores diferem do resto do grupo. A análise de Tukey é representada pela equação 6, onde  $\Delta$  é a diferença mínima significativa, ou seja, o valor mínimo ou igual para considerar que uma diferença entre amostras é consideravelmente diferente. O valor de "q" é tabelado considerando o nível de significância (0,05), grau de liberdade do

resíduo e número de grupos tratados.  $SMr$  é o quadrado médio do resíduo calculado anteriormente para ANOVA e “ $r$ ” é o número de repetições ou número de réplicas.

$$\Delta = q \sqrt{\frac{SMr}{r}}$$

Se a diferença entre as médias amostrais em módulo calculado duas a duas for maior que o valor de  $\Delta$  conclui-se que os parâmetros comparados possuem uma variação significativa[58,59]

Os resultados das análises estatísticas foram obtidos com auxílio dos softwares excel 2016 e origin 9.0.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterizações das fibras celulósicas: FC, NFC E NFLC.

#### 4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4.1A-C mostra imagens de MEV das morfologias da fibra FC (A) e das nanofibrilas NFC (B) e, NFLC (C). Cabe ressaltar que as nanofibrilas foram secas pela técnica de liofilização (FD), antes de serem submetidas a técnica de MEV. Pode-se observar uma diferença em dimensões entre as nanofibrilas e as fibra de celulose (FC). As FC possuem espessura entre 5 e 10  $\mu\text{m}$  e as nanofibrilas liofilizadas apresentaram aglomerados, com largura entre 500 nm e 1  $\mu\text{m}$ , tal como observado por Peng, Gardner e Han [36] e atribuído à técnica de liofilização.

A Figura 4.2 A-B mostra imagens de MEV operando em modo transmissão das nanofibrilas (NFC e NFLC) após diluição em água e dispersão em uma ponteira de ultrassom. Essas imagens foram obtidas em um trabalho anterior do grupo de pesquisa desse trabalho [60]. Pode-se observar nanofibrilas com espessura em torno de 100 nm, evidenciando uma maior dispersão das nanofibrilas em suspensão aquosa e reforçando que a liofilização acarreta na formação de aglomerados.

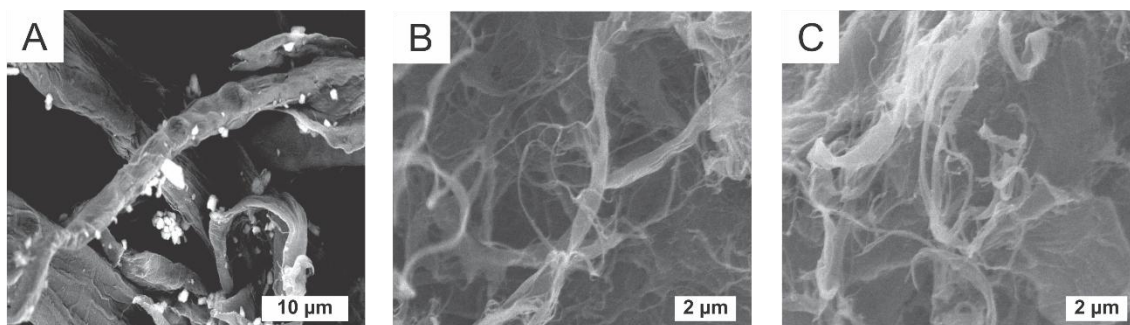


Figura 4.1 - Morfologia das nanofibrilas liofilizadas e fibra de celulose obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV. (A) Fibra de celulose – FC, (B) Nanofibrila de celulose – NFC, (C) Nanofibrila lignocelulósica – NFLC.

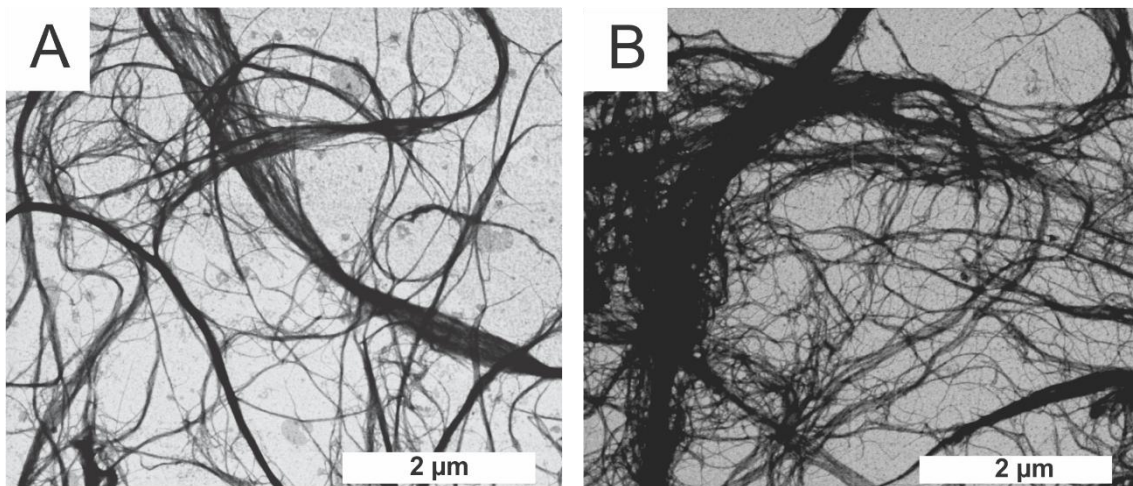


Figura 4.2 - Morfologia da (A) NFC e (B) NFLC, obtidos por MEV[60].

Na Figura 4.1A é possível observar algumas partículas na superfície da FC (Pontos brancos), o espectro de energia dispersiva de raios-X (EDS), Figura 4.3, revelou a presença de cálcio na superfície da FC, o que pode ser decorrente do processo de branqueamento da polpa da celulose [61].

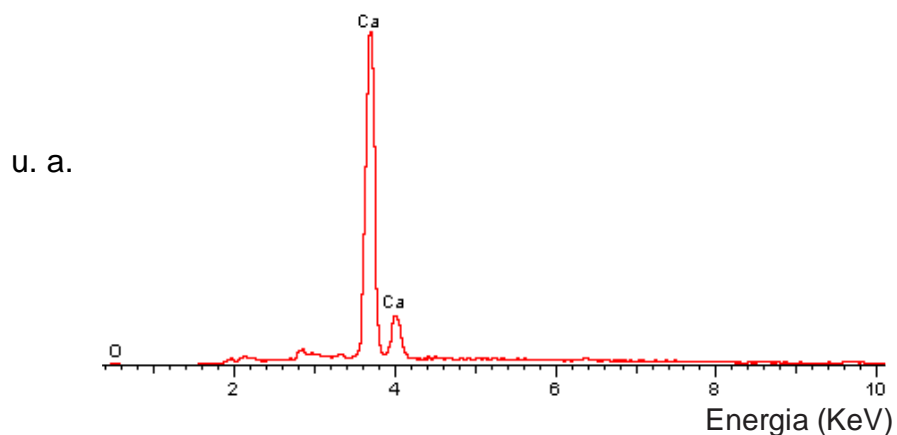


Figura 4.3 - Espectro de energia dispersiva de raios-X (EDS), revelando a presença de cálcio na fibra de polpa de celulose (FC).

#### 4.1.2 Difração de raios-X

A difração de raios-X foi utilizada para avaliação do índice de cristalinidade das amostras de celulose. Os difratogramas de raios-X foram similares para os três tipos de fibras celulósicas, como mostrado na Figura 4.4.

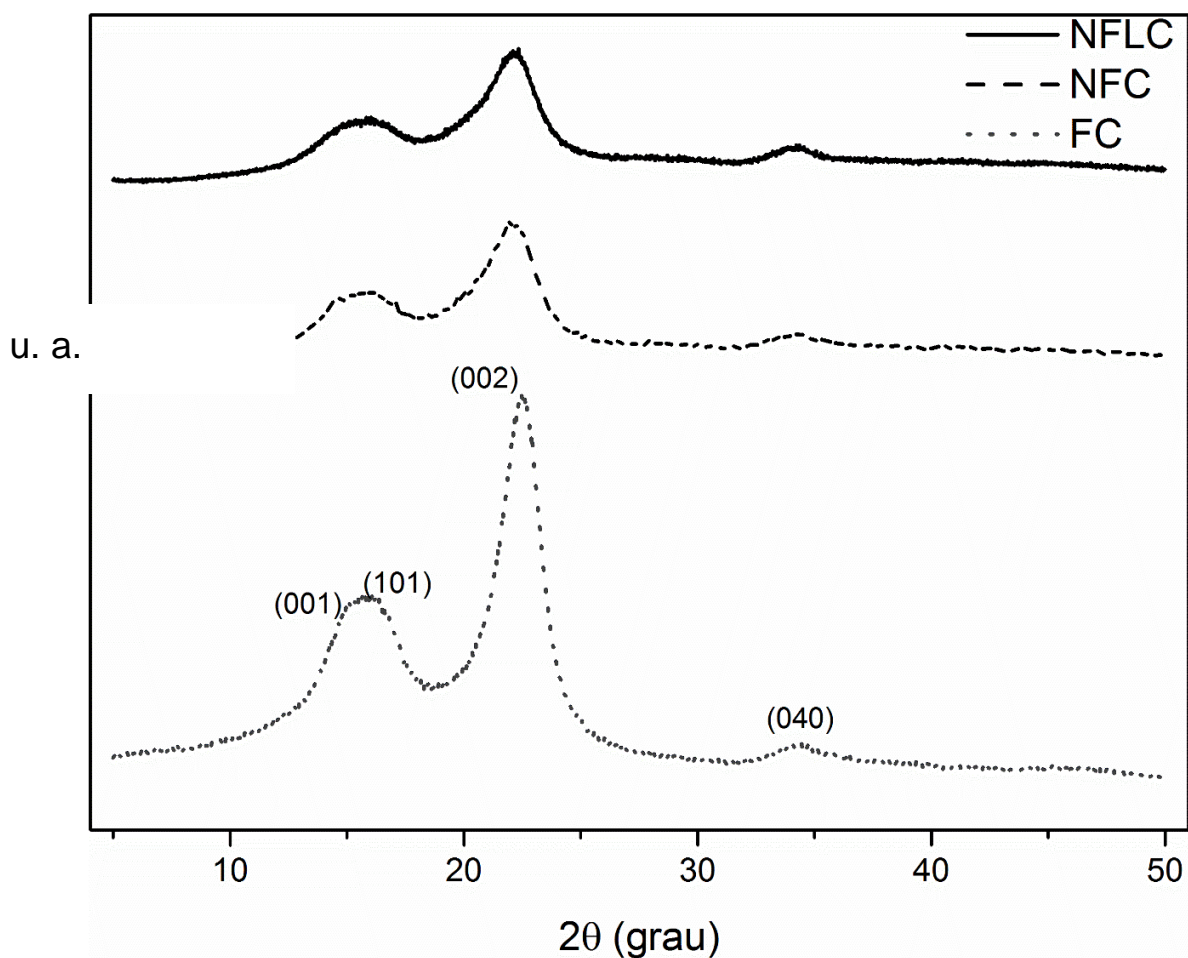


Figura 4.4 - Curvas de difração de raios-X das três fibras celulósicas: Fibra de celulose (FC), nanofibrila de celulose (NFC) e nanofibrila lignocelulósica (NFLC).

Os picos observados são característicos dos planos cristalográficos da celulose tipo I, sendo eles: 15° (001), 16° ( $10\bar{1}$ ), 22° (002) e 35° (040) e o halo amorfo [62,63]. Pelo método de Segal[54] foi calculado o índice de cristalinidade das fibras (eq. 1), apresentados na Tabela 4.1:

Tabela 4.1 - Índice de cristalinidade ( $\chi_c$ ) das diferentes fibras celulósicas: fibra de celulose (FC), nanofibrila de celulose (NFC) e nanofibrila lignocelulósica (NFLC).

Fibra	$\chi_c$ (%)
FC	80
NFC	73
NFLC	69

As fibras da polpa de celulose (FC) apresentam o índice de cristalinidade de 80%, o que se deve à retirada de hemicelulose e lignina (constituintes amorfos) através do processo de polpação seguido de branqueamento.

O índice de cristalinidade para a nanofibrila de celulose (NFC) é de 73%, valor menor em relação a FC, possivelmente, devido ao intenso cisalhamento mecânico sofrido durante o processo de obtenção das nanofibrila em moinhos de discos, destruindo partes das regiões cristalinas e conseqüentemente reduzindo o índice de cristalinidade.

O menor índice de cristalinidade apresentado pela nanofibrila lignocelulósica (NFLC), 69%, se deve à presença de 3% de lignina e possivelmente hemicelulose residual (ambos amorfos) em sua composição.

## 4.2 Caracterização dos compósitos preparados por S3P/MSE

Esse tópico do trabalho refere-se aos compósitos com fibras celulósicas preparados pela técnica de S3P e posteriormente granulados pela extrusão no estado fundido (MSE) e moldados por injeção.

### 4.2.1 Resistência à tração

As curvas de tensão-deformação dos compósitos e PP são apresentadas no apêndice B. Os valores de módulo de Young dos compósitos são mostrados na Figura 4.5. Todos os compósitos analisados, com diferentes tipos de fibras celulósicas (FC, NFC ou NFLC) e diferentes composições (10, 20 e 30% de celulose incorporada na matriz de PP), apresentaram valores de módulo de Young superiores ao do PP puro. Os compósitos contendo 10 e 20% de celulose apresentaram incrementos similares desta propriedade (aproximadamente 20% e 40% para os compósitos contendo 10% e 20% de celulose, respectivamente), independente do tipo de celulose empregada. Os compósitos com 30% de NFC ou NFLC apresentaram incrementos do módulo de Young de aproximadamente 50% em relação ao PP puro. O compósito de PP com 30% de FC apresentou o melhor desempenho, com aumento de 100% do módulo de Young em relação ao PP puro.

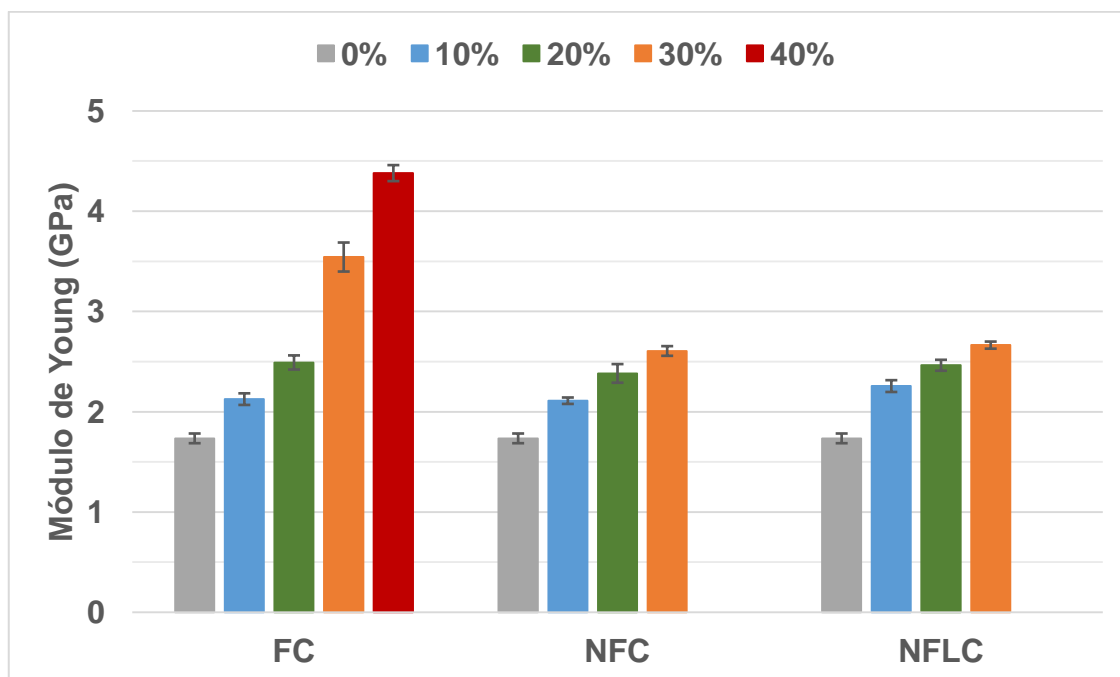


Figura 4.5 - Módulo de Young dos compósitos a base de PP em função do tipo e conteúdo da fibra celulósica incorporada: polpa de celulose (FC), nanofibrilas de celulose (NFC) e nanofibrilas lignocelulósicas (NFLC).

Os valores de resistência à tração no escoamento dos compósitos são mostrados na Figura 4.6. Os compósitos com NFC ou NFLC apresentaram aumento ínfimo desta propriedade, aproximadamente de 6 a 10% em relação ao PP puro, independentemente do teor de celulose incorporado (10, 20 ou 30%). Comportamento similar foi observado para o compósito com 10% de FC. Diferentemente, os compósitos de PP com 20 e 30% de FC apresentaram aumentos significativos da resistência à tração no escoamento, respectivamente, 20 e 70% em relação ao PP puro.

Os valores de deformação na ruptura dos compósitos são mostrados na Figura 4.7. O PP puro apresentou alongamento na ruptura maior que 450% e não rompeu durante o ensaio de resistência a tração. Os compósitos apresentaram uma redução do alongamento na ruptura com o aumento do teor de fibras celulósicas, aproximadamente entre 5 e 10% de alongamento para os compósitos de PP.

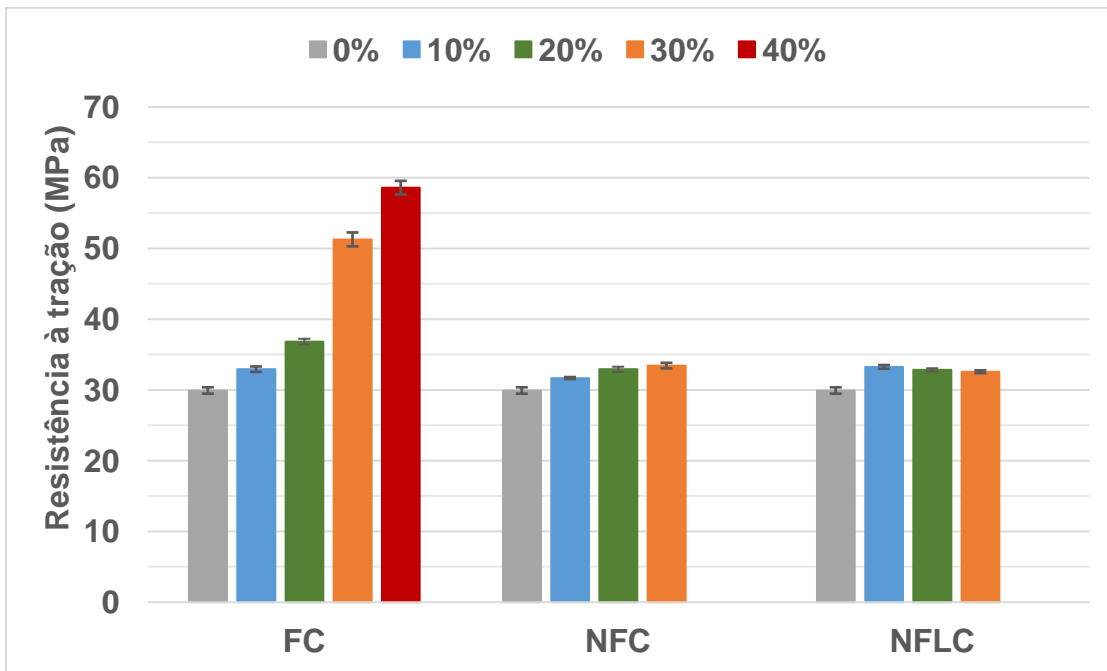


Figura 4.6 - Resistência à tração no escoamento dos compósitos a base de PP em função do tipo e conteúdo da fibra celulósica incorporada: polpa de celulose (FC), nanofibrilas de celulose (NFC) e nanofibrilas lignocelulósicas (NFLC).

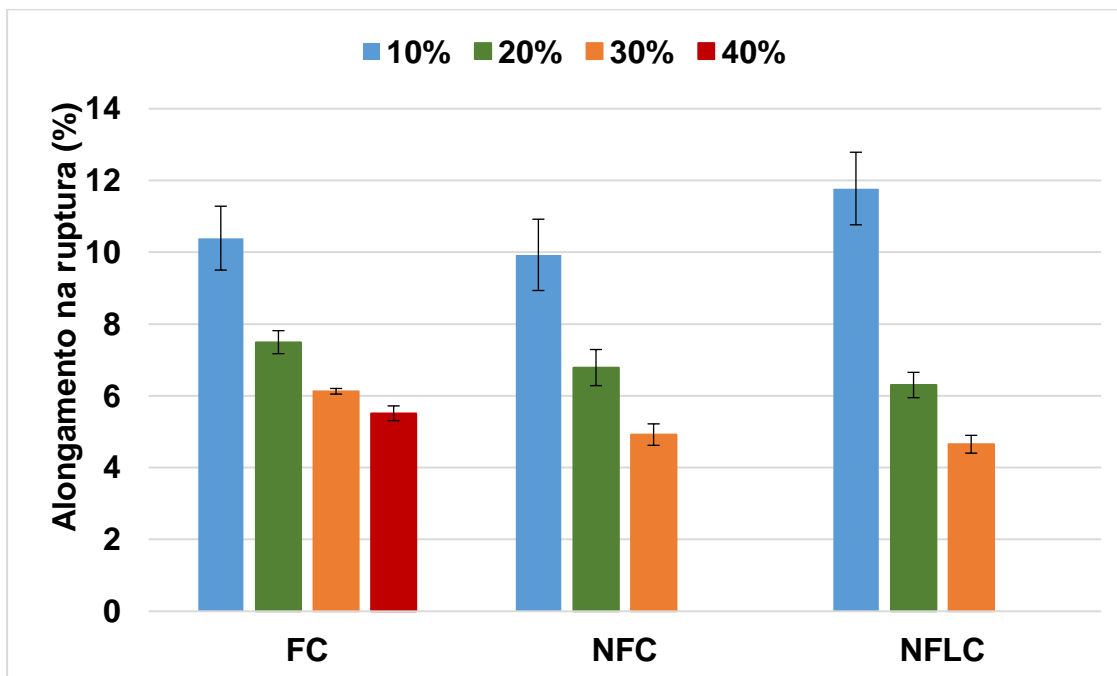


Figura 4.7 – Deformação na ruptura dos compósitos a base de PP em função do tipo e conteúdo da fibra celulósica incorporada: polpa de celulose (FC), nanofibrila de celulose (NFC) e nanofibrila lignocelulósicas (NFLC).

Com o bom desempenho mecânico da fibra de celulose (FC) foi explorado um aumento da quantidade de fibra para 40% de FC e 4% de PP-g-MAH seguindo a metodologia adotada para esse trabalho. O compósito com 40% de (FC) preparado por S3P/MSE obteve um incremento de propriedade sob tração em relação ao compósito de PP com 30% FC de 15% e 30% para resistência a tração e módulo de Young, respectivamente, revelando que as propriedades sob tração ainda aumentam com incremento do teor de fibra de celulose (FC), indicando que a investigação de teores ainda mais altos seria interessante.

De maneira geral, observa-se que o compósito de PP com polpa de celulose (FC) apresentou o melhor desempenho em ensaio de tração, especialmente da resistência à tração. Especula-se no caso do compósito de PP com FC que a técnica de pulverização por cisalhamento no estado sólido (S3P) tenha conseguido dispersar e homogeneizar as fibras micrométricas de celulose, assim como demonstrado em estudo de compósito de PP com resíduo de papel [11]. No caso dos compósitos com nanofibrilas, NFC ou NFLC, especula-se que o aumento pouco significativo das propriedades em tração, especialmente da resistência à tração, seja resultado da má dispersão e distribuição destas nanofibrilas na matriz de PP, decorrente da grande área superficial e, portanto, da dificuldade de desaglomeração destas nanofibrilas durante o processamento por S3P.

#### 4.2.2 Ensaio de resistência ao impacto

Os valores de resistência ao impacto são mostrados na Figura 4.8. Os compósitos com nanofibrilas (NFC e NFLC) independente da composição (10, 20 e 30% de nanofibrilas incorporadas a matriz de PP), apresentaram valores de resistência ao impacto similar ao do PP puro.

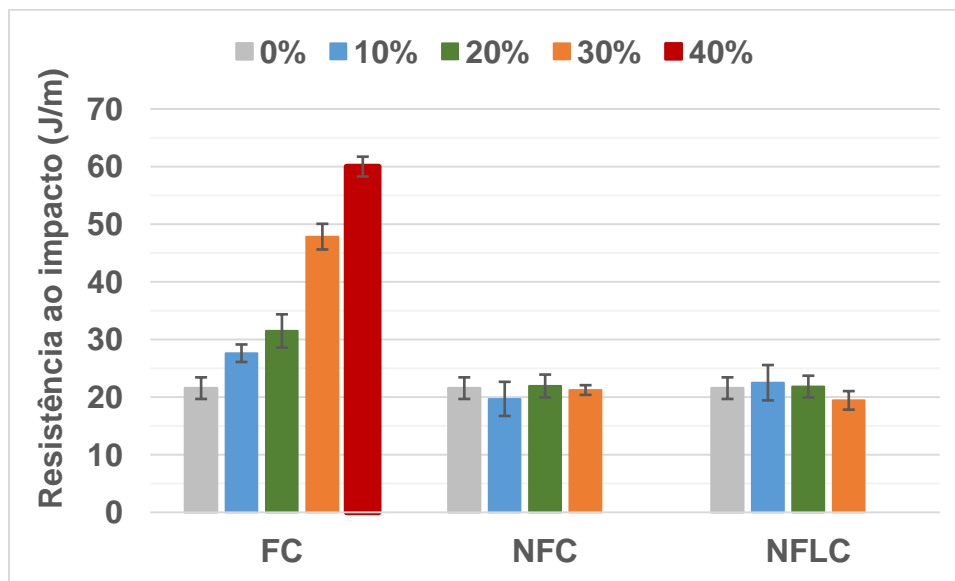


Figura 4.8 - Resistência ao impacto dos compósitos a base de PP em função do tipo e conteúdo da fibra celulósica incorporada: polpa de celulose (FC), nanofibrilas de celulose (NFC) e nanofibrilas lignocelulósicas (NFLC).

Todos os compósitos analisados com FC e diferentes composições (10, 20, 30 e 40%) apresentaram valores de resistência ao impacto superior ao PP puro. Os compósitos contendo 10 e 20% de FC apresentaram incrementos similares desta propriedade (aproximadamente 30% e 40%, respectivamente). Os compósitos de PP com 30 e 40% de FC apresentaram incrementos mais significativos, com um aumento aproximado de 120% e 170%, respectivamente.

#### 4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de MEV foi utilizada para investigar a dispersão das fibras celulósicas nos compósitos. A Figura 4.9A-C apresenta imagens de MEV da superfície de fratura de corpos de prova submetidos ao ensaio de resistência ao impacto dos compósitos preparados por S3P/MSE seguido de moldagem por injeção. As imagens apresentam uma superfície plana, característica da fratura frágil dos materiais nesse ensaio. Nos compósitos de PP com 30% de nanofibrilas (NFC ou NFLC) pode-se observar aglomerados de celulose (regiões mais claras) com dimensões entre 100 e 200  $\mu\text{m}$ . Diferentemente, o



compósito com 30% de FC apresenta fibra de celulose distribuídas por toda imagem.

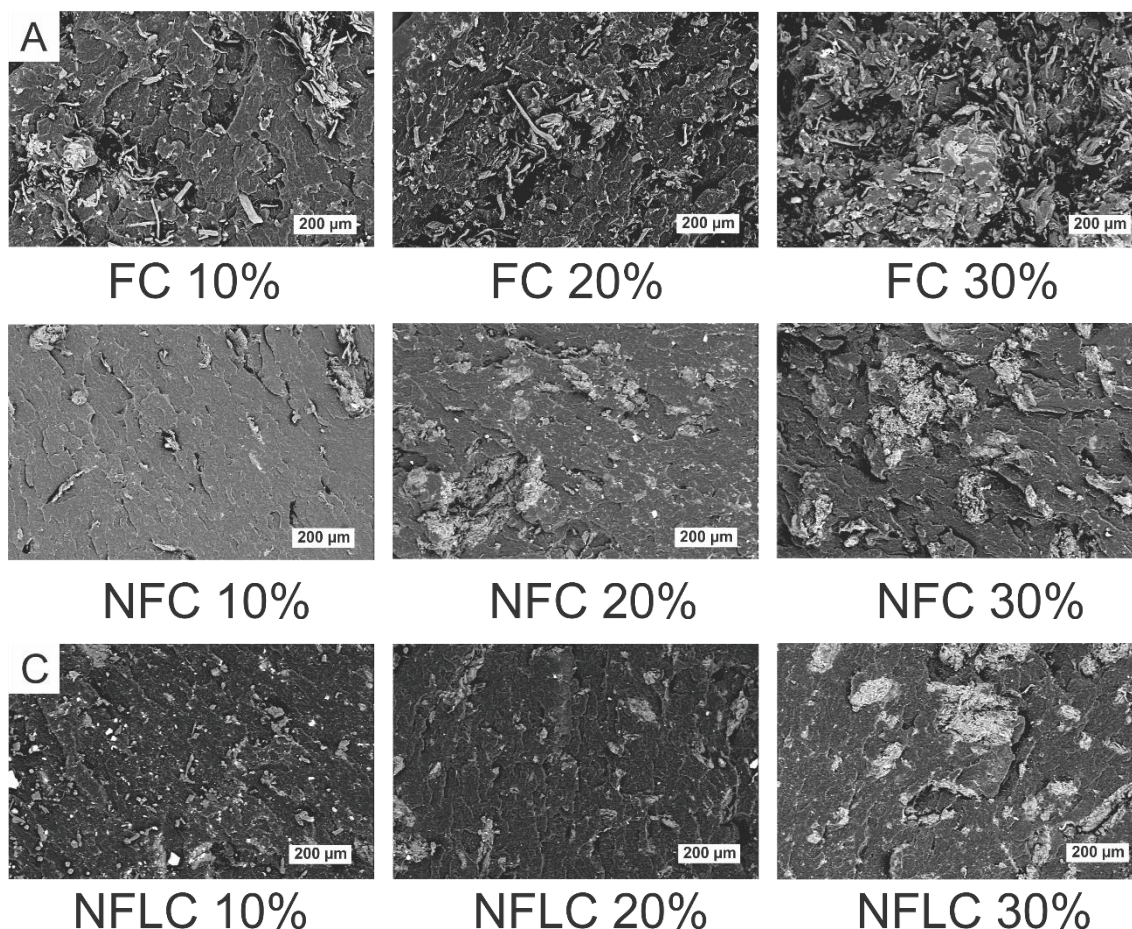


Figura 4.9 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de resistência ao impacto dos compósitos preparados por S3P/MSE seguido de moldagem por injeção. (A) FC, B) NFC, C) NFLC.

Imagens de MEV dos compósitos de PP/NFC na região dos aglomerados com maior aumento podem ser observadas na Figura 4.10A-C. Pode-se observar nas imagens a NFC com espessura entre 200 nm e 1 µm, essas dimensões são superiores à NFC pura ainda em suspensão aquosa, aproximadamente 100 nm (Figura 4.2a), e sugere uma baixa dispersão das NFC na matriz pela formação de aglomerados. A baixa dispersão no compósito de PP/NFC e a presença de fibras com dimensões micrométricas

faz com que as nanofibrilas atuem nos compósitos como reforço celulósico micrométrico ao invés de um reforço nanométrico.

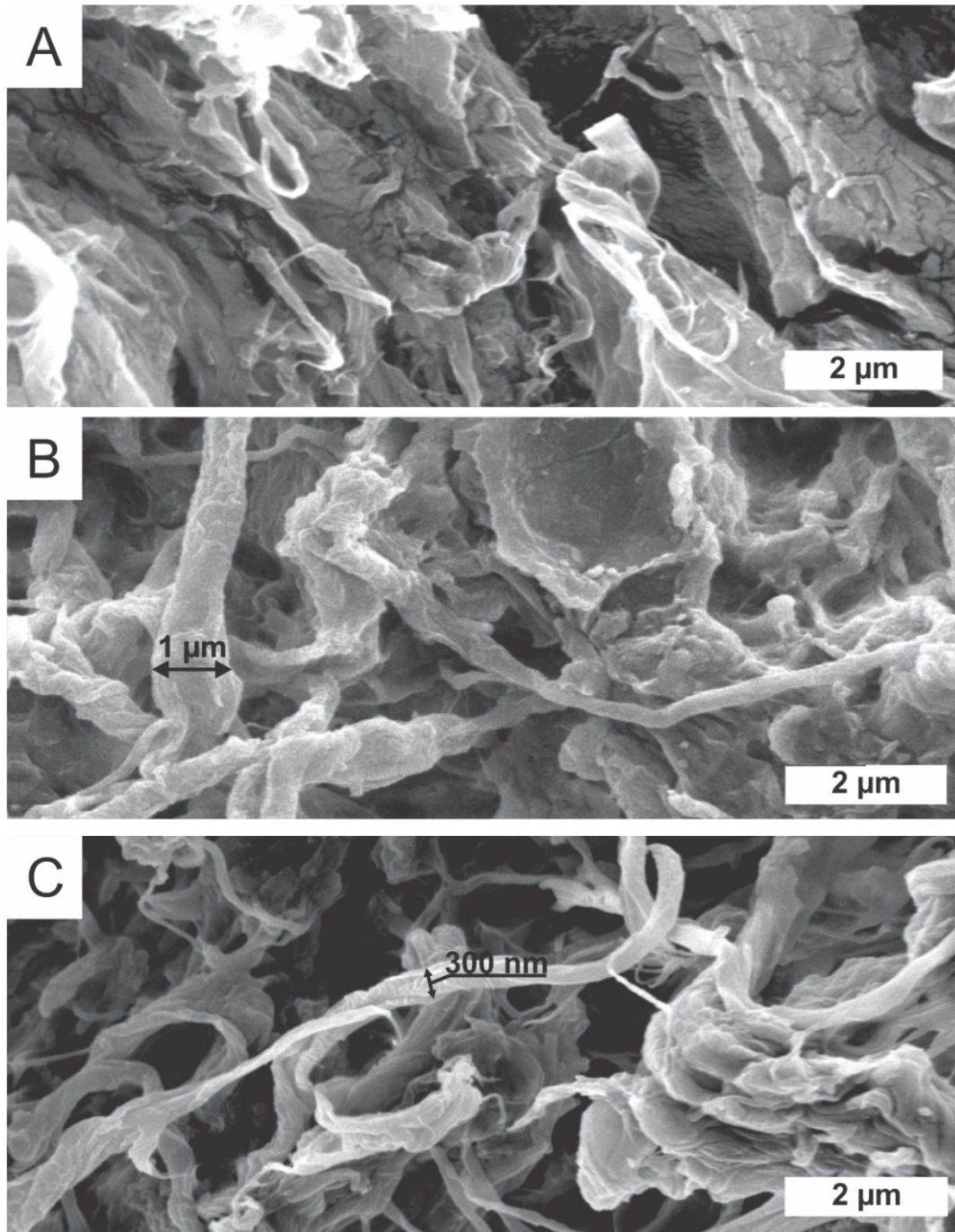


Figura 4.10 - Imagens de MEV da superfície de fratura sob impacto dos compósitos de PP com diferentes teores de NFC. PP/PP-g-MAH/NFC: (A)10%, (B) 20% e (C) 30%.

Imagens de MEV com maior aumento da superfície de fratura sob impacto de compósitos de PP com 30% de NFLC e FC podem ser observados na Figura 4.11A-B, respectivamente.

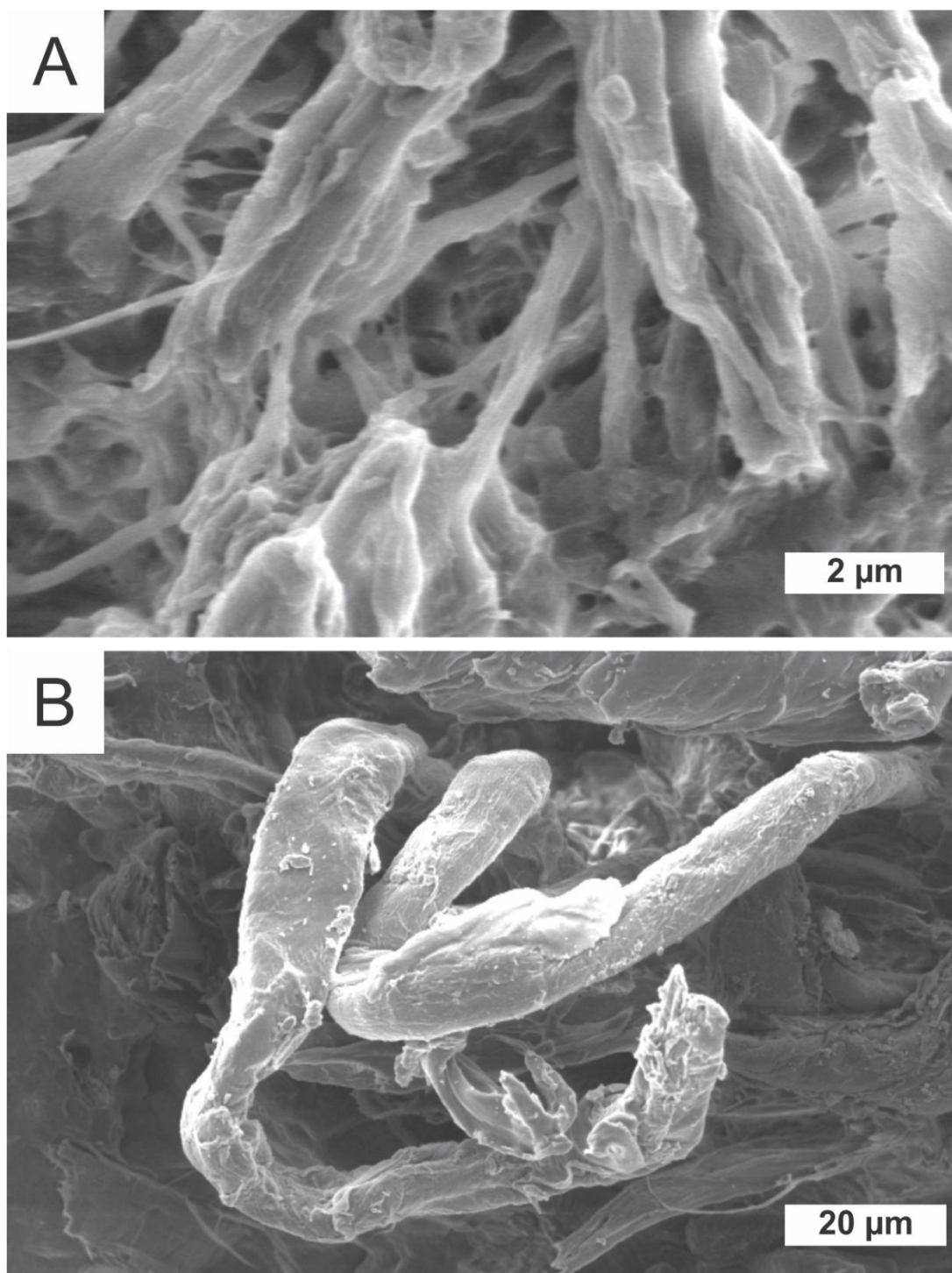


Figura 4.11 - Morfologia dos compósitos de PP fibras celulósicas. (A) PP/NFLC 30%, (B) PP/FC 30%.

Os compósitos de PP com NFLC apresentam fibras micrométricas (Figura 4.10b) situação similar aos compósitos com NFC. Os compósitos com FC mostram fibras micrométricas, como já era previsto, com espessura de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ .

A Figura 4.12A-B mostra imagens de MEV da superfície de fratura sob tração do compósito de PP com 30% de FC. Pode-se observar fibras (FC) saindo da superfície de fratura dos corpos de prova sob tração, não sendo arrancadas da matriz, evidenciando o ancoramento das fibras na matriz de polipropileno (PP) proporcionado pelo compatibilizante (PP-g-MAH). O mesmo comportamento acontece nos compósitos com menor teor de FC e nos compósitos com nanofibrilas (NFC e NFLC).

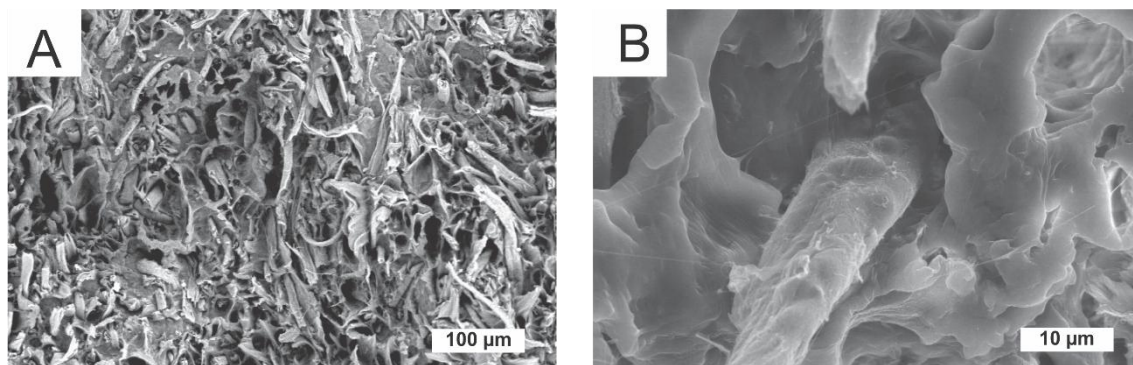


Figura 4.12 – Imagens de MEV mostrando (A) o aspecto geral da superfície de fratura sob tração do compósito com 30% de FC, (B) o ancoramento das fibras celulose (FC) na matriz de polipropileno (PP) proporcionado pelo compatibilizante PP-g-MAH visualizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Com o incremento do teor de nanofibrilas (NFC e NFLC) nos compósitos ocorre um aumento da ocorrência de aglomerados (Figura 4.9B-C). Esses aglomerados formam microfibras de menor razão de aspecto do que as nanofibrilas individuais, reduzindo o potencial de reforço das mesmas. Maia e colaboradores [60] propõe que para um aumento efetivo de propriedades mecânicas de compósitos poliméricos com NFC, é necessário preservar o comprimento e diâmetro das nanofibrilas e manter um emaranhamento entre as nanofibrilas para transmissão de tensões entre elas. Nesse contexto, uma

baixa dispersão e/ou distribuição nos compósitos com nanofibrilas (NFC e NFLC) contribuíram para um menor desempenho nos ensaios de resistência à tração e impacto. Adicionalmente, é possível que a técnica de S3P e posteriormente extrusão no estado fundido possam ter rompido as cadeias de celulose e conseqüentemente reduzindo o comprimento da nanofibrila e prejudicando a razão de aspecto (L/D) das nanofibrilas.

#### 4.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica de DSC foi empregada para determinação do índice de cristalinidade das amostras, temperatura de fusão e temperatura de cristalização. A Tabela 4.2 mostra os valores do índice de cristalinidade ( $X_c$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H$ ) e transições térmicas (temperatura de fusão ( $T_m$ ) e temperatura de início de cristalização ( $T_c$ )) dos compósitos, e da matriz de polipropileno preparados por S3P/MSE. A análise foi dividida em 1º aquecimento, resfriamento e 2º aquecimento com as curvas exibidas respectivamente pelas Figura 4.13A-C.

Tabela 4.2 - Temperatura de fusão, entalpia e índice de cristalinidade dos compósitos de PP com fibras celulósicas.

Compósitos de PP com fibras celulósicas	1º Aquecimento			Resfriamento			2º Aquecimento		
	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$X_c$ (%)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
<b>PP - S3P</b>	165	89	54 ± 0,5	124	101	61 ± 1	164	94	57 ± 1
<b>FC 10%</b>	165	81	55 ± 1	128	92	62 ± 1	165	88	59 ± 0,5
<b>FC 20%</b>	164	74	56 ± 2	128	80	60 ± 3	164	76	57 ± 3
<b>FC 30%</b>	165	65	56 ± 1	128	70	60 ± 2	165	67	58 ± 2
<b>NFC 10%</b>	165	80	54 ± 3	127	91	61 ± 3	165	87	58 ± 4
<b>NFC 20%</b>	166	72	55 ± 1	127	78	59 ± 1	164	74	56 ± 1
<b>NFC 30%</b>	165	71	58 ± 1	126	66	57 ± 3	164	64	55 ± 2
<b>NFLC 10%</b>	165	80	54 ± 0,5	127	89	60 ± 0,5	165	85	57 ± 1
<b>NFLC 20%</b>	165	73	55 ± 2	127	77	58 ± 1	165	73	56 ± 1
<b>NFLC 30%</b>	165	69	59 ± 1	127	69	60 ± 1	164	66	57 ± 0,5

Os termogramas obtidos refletem os eventos térmicos do polipropileno (PP), logo que as transições térmicas das fibras celulósicas não são detectáveis por DSC.

A temperatura de fusão e o índice de cristalinidade no 1º aquecimento é similar ao PP para todas as formulações considerando o desvio padrão. Durante o resfriamento na figura 4.13B é possível observar uma mudança de linha base (Temperatura de início da cristalização ( $T_c$ )) para os compósitos em torno de 127°C enquanto para o polímero puro a mudança de linha base ocorre a 124° C. A temperatura de início de cristalização em temperaturas maiores sugere que as fibras celulósicas discretamente atuaram como agente nucleante, porém não houve variação significativa no índice de cristalinidade em relação ao polímero puro (PP).

Análise estatística ANOVA e o teste de Tukey foram utilizados para encontrar diferenças significativas estatisticamente entre os índices de cristalinidade obtidos. A tabela 4.3 mostra as fontes de variações das amostras pela estatística ANOVA no 1º aquecimento.

Tabela 4.3 - Análise estatística ANOVA para o índice de cristalinidade de todas as amostras no 1º aquecimento.

ANOVA	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	F crítico tabelado
Fonte da variação					
Entre grupos	117	9	13	<b>5,9</b>	2
Resíduo	44	20	2		
Total	161	29			

O valor da estatística F maior que o F crítico tabelado ( $5,93 > 2$ ) indica que existe pelo menos uma diferença significativa nas amostras do 1º aquecimento.

O teste de Tukey torna-se necessário para determinar quais amostras diferem significativamente das demais. Aplicando-se a equação 6 para o cálculo da diferença mínima significativa ( $\Delta$ ) obtém-se 4,28. A Tabela 4.4 mostra a diferença entre as médias do índice de cristalinidade para o 1º aquecimento, valores em destaque são maiores que  $\Delta$ .

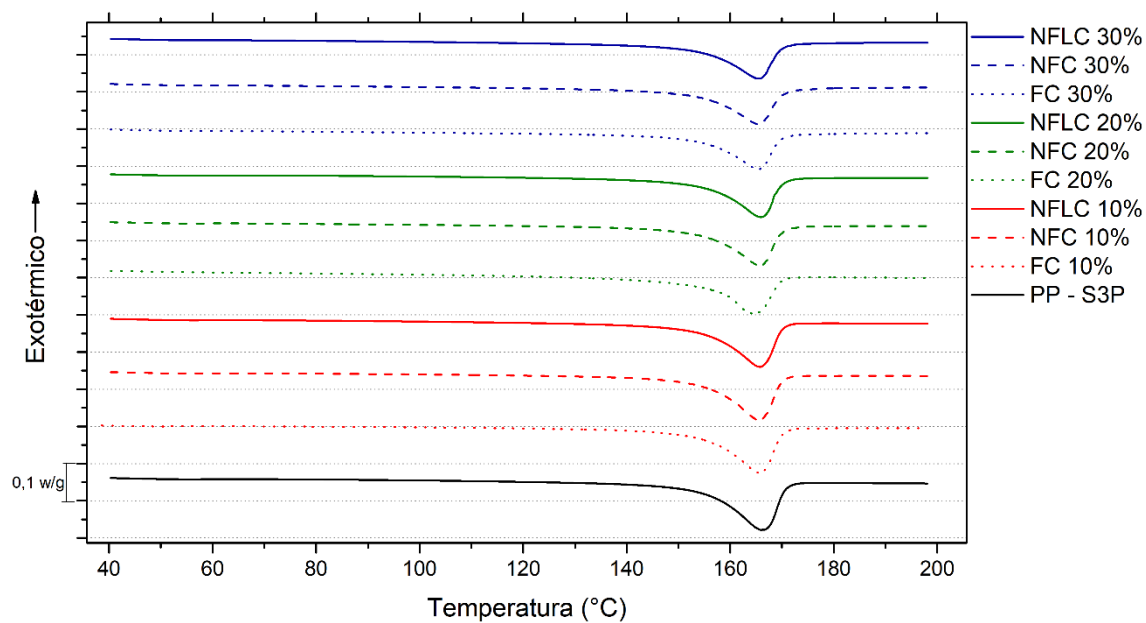


Figura 4.13A - Curvas do 1º aquecimento dos compósitos obtidas por DSC.

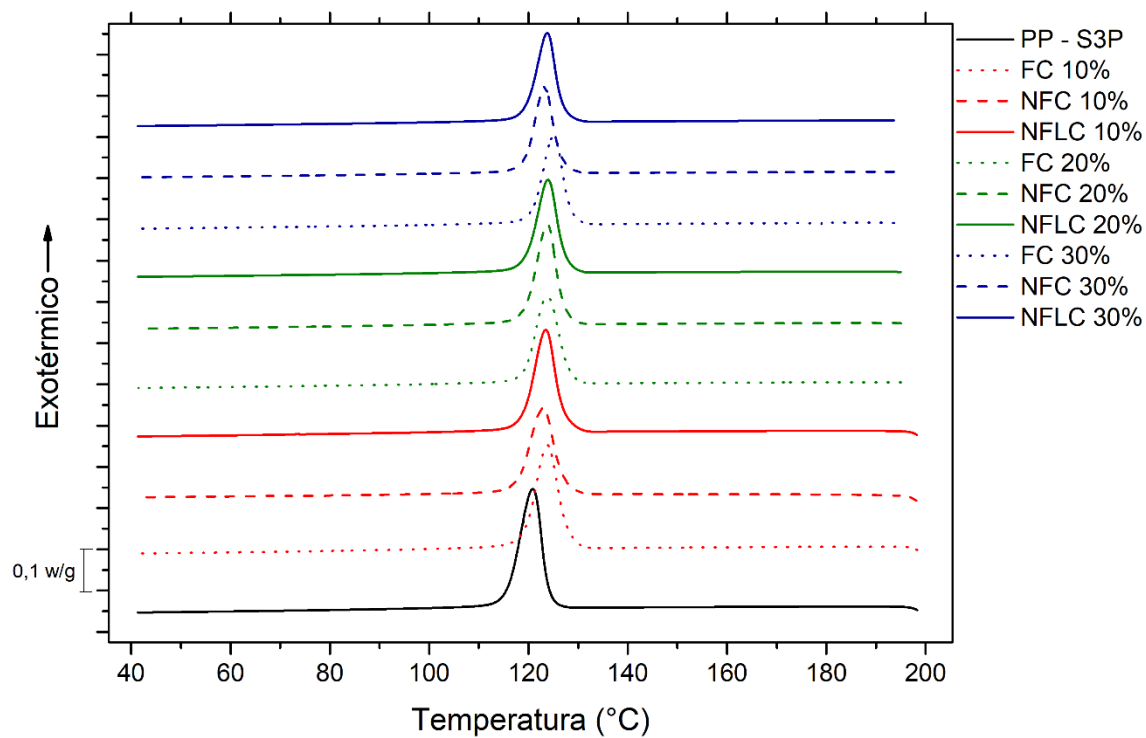


Figura 4.13B - Curvas do resfriamento dos compósitos obtidos por DSC.

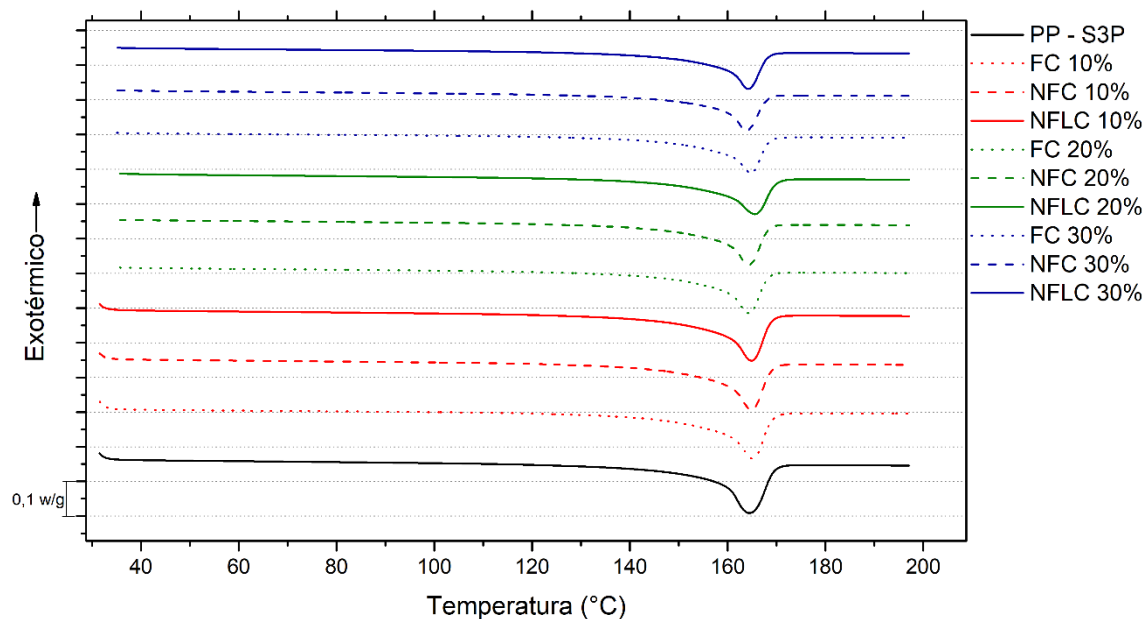


Figura 4.13C - Curvas do 2º aquecimento dos compósitos obtidas por DSC.

Tabela 4.4 - Teste de Tukey dos valores médios do índice de cristalinidade do polímero puro, compósitos em função do tipo e teor de estruturas de celulose.

Ordem	Xc (%)	Diferença entre valores médios									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1	NFLC 30%	59,18	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2	NFC 30%	58,77	0,42				$\Delta = 4,28$				
3	FC 30%	56,10	3,08	2,66							
4	FC 20%	56,04	3,14	2,73	0,06						
5	NFLC 20%	55,20	3,99	3,57	0,91	0,84					
6	NFC 20%	54,95	4,23	3,82	1,16	1,09	0,25				
7	FC 10%	54,51	<b>4,67</b>	4,26	1,59	1,53	0,68	0,44			
8	PP -S3P	54,03	<b>5,15</b>	<b>4,74</b>	2,07	2,01	1,17	0,92	0,48		
9	NFLC 10%	53,79	<b>5,39</b>	<b>4,97</b>	2,31	2,25	1,40	1,15	0,72	0,23	
10	NFC 10%	52,72	<b>6,46</b>	<b>6,05</b>	3,38	3,32	2,47	2,23	1,79	1,31	1,07

Pode-se observar diferenças significativas para as nanofibrilas (NFC e NFLC) com teor de 30% em relação as formulações com teor de 10% de fibras celulósicas e do polímero puro. Sugerindo que 30% em massa de nanofibrilas induziram discretamente um maior índice de cristalinidade no compósito de PP durante o processamento a qual foram submetidas.



Foi realizado a análise estatística ANOVA de fator único no índice de cristalinidade durante o 2º aquecimento onde o histórico térmico é decorrente do resfriamento controlado a 10 °C/min, sendo então diferente do 1º aquecimento e não considera o histórico térmico adquirido no processamento. A Tabela 4.5 mostra um valor da estatística F menor que o F crítico (1,2 > 2,5), concluindo que não há diferenças significativas entre os índices de cristalinidade durante o 2º aquecimento, desse modo dispensa-se o teste de Tukey para comparação duas a duas.

Tabela 4.5 - Análise estatística ANOVA para o índice de cristalinidade de todas as amostras no 2º aquecimento.

ANOVA <i>Fonte de variação</i>	<i>Soma dos quadrados</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Quadrado médio</i>	<i>F</i>	<i>F crítico tabelado</i>
Entre grupos	40,6	8,0	5,1	<b>1,2</b>	2,5
Resíduo	77,4	18,0	4,3		

De maneira geral, não correram variações significativas no índice de cristalinidade que pudessem influenciar nas propriedades mecânicas do compósito.

#### 4.2.5 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise térmica dinâmico-mecânica foi utilizada para a observação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e as características viscoelásticas dos compósitos de acordo com o tipo e teor de fibra celulósica empregada. As figuras 4.14, 4.15 e 4.16 mostram as curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perdas ( $E''$ ) e tangente de perdas ( $\tan\delta$ ). Os eventos viscoelásticos apresentados são característicos do comportamento de polipropileno homopolímero isotático em função da temperatura entre -40 e 130 °C com amplitude de deformação e frequência constantes.

Observa-se uma queda do módulo de armazenamento ( $E'$ ) durante toda curva com o aumento de temperatura, tendo uma queda mais significativa próxima a temperatura de 10° C ou próximo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da matriz de polipropileno. É possível visualizar uma transição secundária

conhecida como  $T\alpha'_c$  com valor máximo em torno de 60° C, essa transição é atribuída a fusão de fases com cristais altamente imperfeitos com posterior recristalização e fusão definitiva ( $T_m$ )[64,65].

Pode-se observar que ocorre um aumento progressivo da rigidez (fase elástica  $E'$ ) para todos os compósitos com fibras celulósicas em relação ao PP puro, sendo mais acentuado para a formulação com 30% de fibras da polpa de celulose devido à maior dispersão já observada e consequente maior interação com a matriz de polipropileno.

Os compósitos com 10% e 20% de fibras celulósicas e os compósitos com 30% de nanofibrilas (NFC e NFLC) apresentam módulo de elástico similar à temperatura ambiente seguindo o mesmo comportamento encontrado no ensaio de tração. Para as formulações com 10% e 20% de fibras celulósicas em temperaturas acima de 60 °C, onde ocorrem relaxações das tensões térmicas interfaciais advindas do diferencial do coeficiente de contrações térmica entre as fibras e a matriz geradas durante o processamento, ou seja, onde não ocorre mais influência do processamento no comportamento mecânico dos compósitos, pode-se observar uma maior rigidez nos compósitos com fibra de celulose (FC), principalmente na formulação com 30% de FC.

A Tabela 4.6 mostra a quantificação do aumento de rigidez proporcionado pelas fibras celulósicas em relação ao PP puro através de uma correlação entre o módulo elástico do compósito ( $E'_c$ ) e módulo elástico da matriz de PP ( $E'_m$ ) em diferentes temperaturas, denominado módulo de armazenamento relativo ( $E'_c/E'_m$ ). Valores maiores que 1 indicam um incremento da rigidez do moldado. A Tabela 4.6 também apresenta valores da transição vítrea ( $T_g$ ) obtidos a partir do pico do fator de perdas ( $Tan\delta$ ).

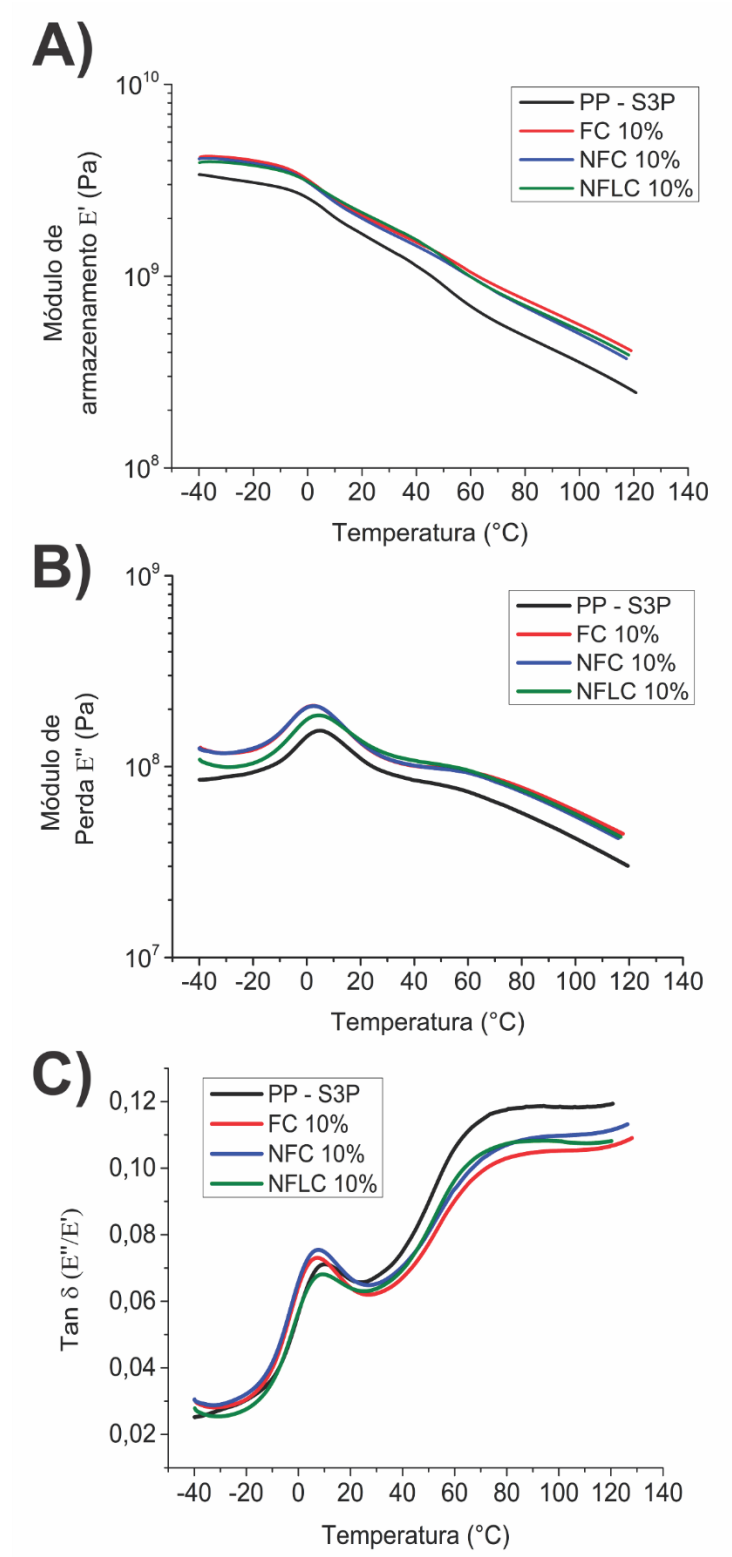


Figura 4.14 - Resultados obtidos por DMA das formulações com 10% de fibras celulósicas. A) Módulo de armazenamento ( $E'$ ), B) Módulo de Perda ( $E''$ ) e C) Fator de perda ( $\text{Tan } \delta$ ).

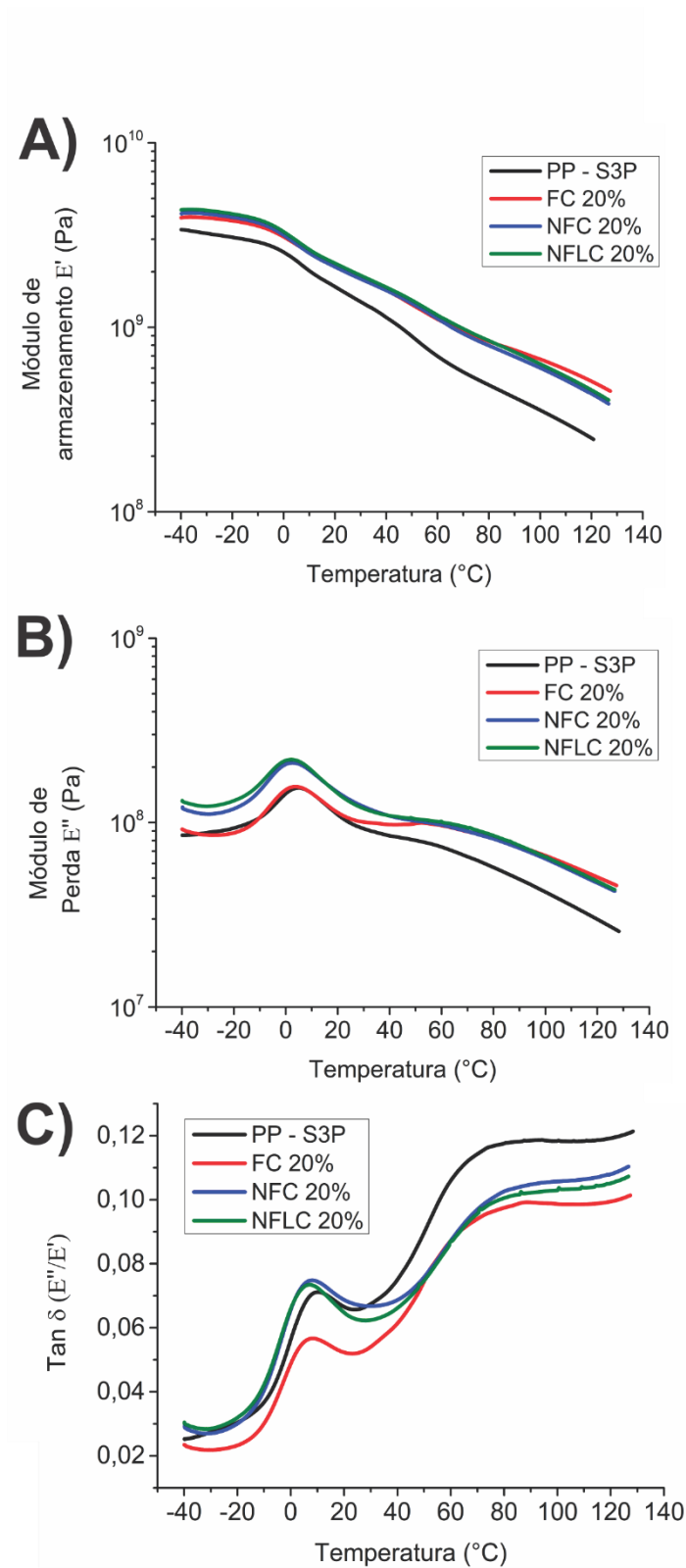


Figura 4.15 - Resultados obtidos por DMA das formulações com 20% de fibras celulósicas. A) Módulo de armazenamento ( $E'$ ), B) Módulo de Perda ( $E''$ ) e C) Fator de perda ( $\tan \delta$ ).

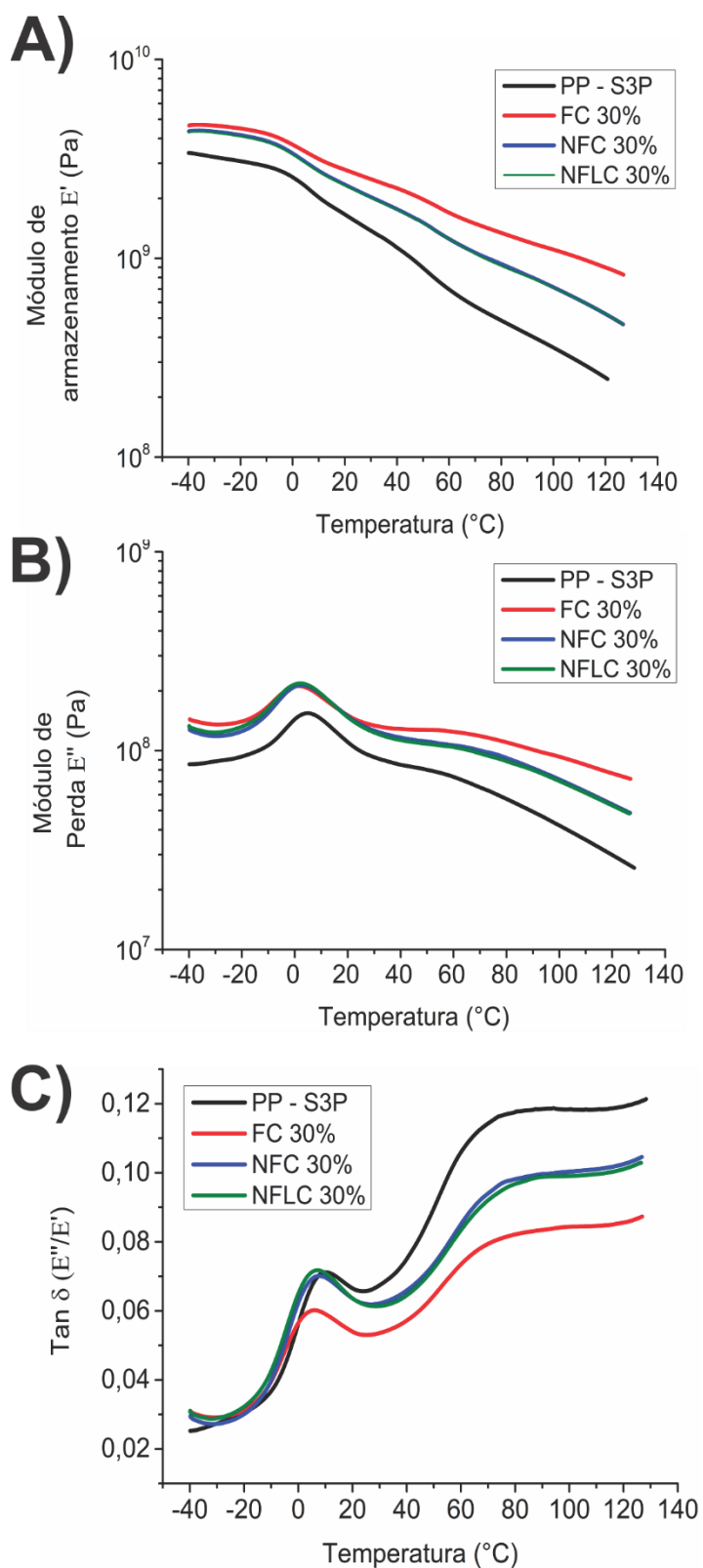


Figura 4.16 - Resultados obtidos por DMA das formulações com 30% de fibras celulósicas. A) Módulo de armazenamento ( $E'$ ), B) Módulo de Perda ( $E''$ ) e C) Fator de perda ( $\text{Tan } \delta$ ).

Tabela 4.6 - Dados da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), Módulo de armazenamento relativo ( $E'_c/E'_m$ ) dos compósitos em diferentes temperaturas e valor absoluto do módulo de armazenamento do PP.

Formulações	Módulo relativo dinâmico ( $E'_c/E'_m$ )				$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) *
	23 $^{\circ}\text{C}$	40 $^{\circ}\text{C}$	60 $^{\circ}\text{C}$	80 $^{\circ}\text{C}$	
PP - S3P - E' (Valor absoluto em GPa)	1,54	1,13	0,69	0,48	10
PP/FC10%	1,28	1,33	1,52	1,58	7
PP/FC20%	1,33	1,42	1,62	1,76	8
PP/FC30%	1,75	2,00	2,45	2,83	9
PP/NFC10%	1,23	1,26	1,44	1,45	8
PP/NFC20%	1,32	1,41	1,61	1,67	8
PP/NFC30%	1,45	1,57	1,83	1,97	7
PP/NFLC10%	1,33	1,36	1,45	1,47	6
PP/NFLC20%	1,38	1,46	1,68	1,77	8
PP/NFLC30%	1,42	1,55	1,83	1,91	8

\*Valores de  $T_g$  retirados de  $\text{Tan}\delta$

Observa-se um aumento do módulo de elástico para todas as formulações, tendo maior valor no compósito com 30% FC, apresentando o mesmo comportamento observado nos ensaios de resistência a tração.

#### 4.3 Compósitos de PP com fibras celulósicas processadas diretamente pela extrusão no estado fundido (MSE).

Essa comparação teve como objetivo avaliar se o emprego da técnica de pulverização por cisalhamento no estado sólido (S3P) e posteriormente extrusão no estado fundido (MSE) em compósitos de PP e fibras celulósicas apresenta vantagens em relação à compósitos processados diretamente por MSE.

##### 4.3.1 Ensaio de resistência a tração

As curvas de tensão-deformação dos compósitos e PP são apresentadas no apêndice B. Os valores de módulo de Young dos compósitos

com 30% de fibras celulósicas são mostrados na Figura 4.17. Todos os compósitos de PP com diferentes tipos de fibras celulósicas (FC, NFC e NFLC) e diferentes métodos de preparação (S3P/MSE e diretamente MSE) apresentaram valores de módulo de Young superior ao PP independente do método de preparo (S3P/MSE ou MSE). Os compósitos com 30% de NFC ou NFLC apresentam incrementos similares de módulo de Young (aproximadamente 45%, considerando o desvio padrão) independentemente do método de preparo empregado. Os compósitos de PP com 30% de FC apresentaram os melhores desempenhos, com aumentos similares de módulo de Young de aproximadamente 100% para o compósito com 30% FC (S3P/MSE) comparado ao PP (S3P/MSE) e 85% para o compósito com 30% de FC preparado diretamente por MSE em relação ao PP (MSE). O PP puro preparado pela técnica de S3P/MSE e o PP preparado diretamente por MSE apresentam valores similares de módulo de Young, aproximadamente 1,7 e 1,8 GPa, respectivamente em média.

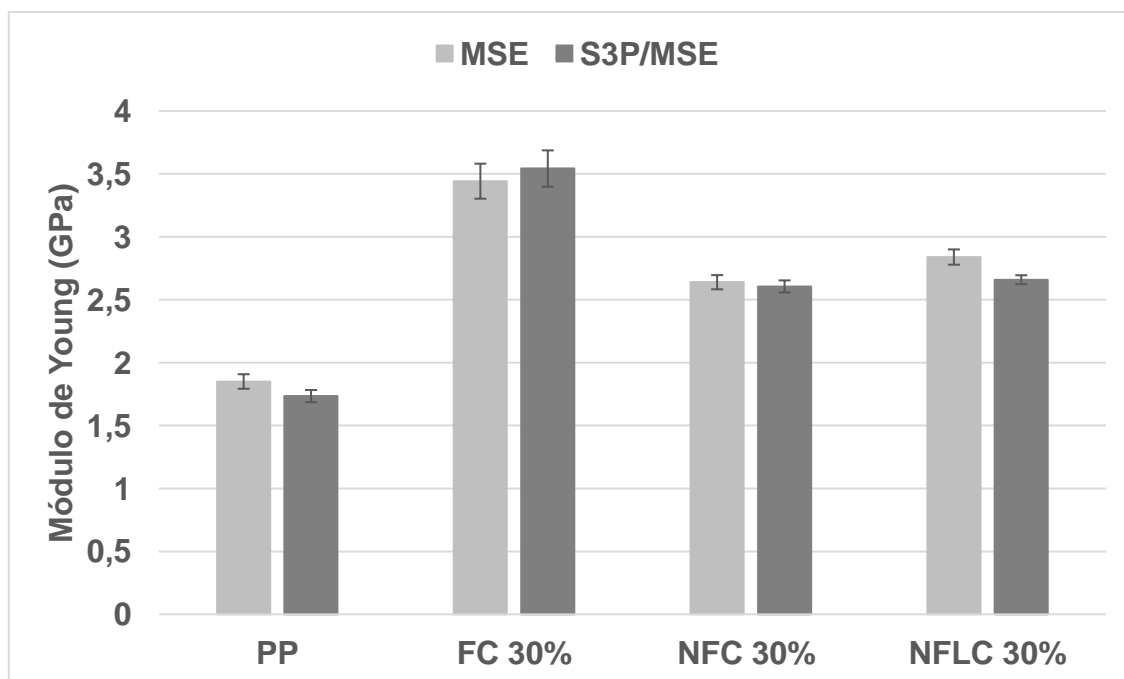


Figura 4.17 - Comparativo do módulo de Young do PP puro e compósitos de PP com 30% de fibras celulósicas preparados por S3P/MSE e diretamente por MSE.

Valores de resistência a tração no escoamento dos compósitos com 30% de fibras celulósicas são mostrados na Figura 4.18. Os compósitos de PP com NFC ou NFLC apresentaram um discreto aumento de resistência a tração no escoamento, aproximadamente de 6 a 10% em relação ao PP puro preparado seja por S3P/MSE ou diretamente MSE. Similar ao compósito de PP com 30% de FC(S3P/MSE), o compósito com o mesmo teor de FC preparado diretamente por MSE apresentou um aumento significativo da propriedade de aproximadamente 35%. O polipropileno puro preparado por S3P/MSE e o PP diretamente preparado por extrusão no estado fundido (MSE) mostraram valor similar de resistência a tração (30 e 31 MPa, respectivamente).

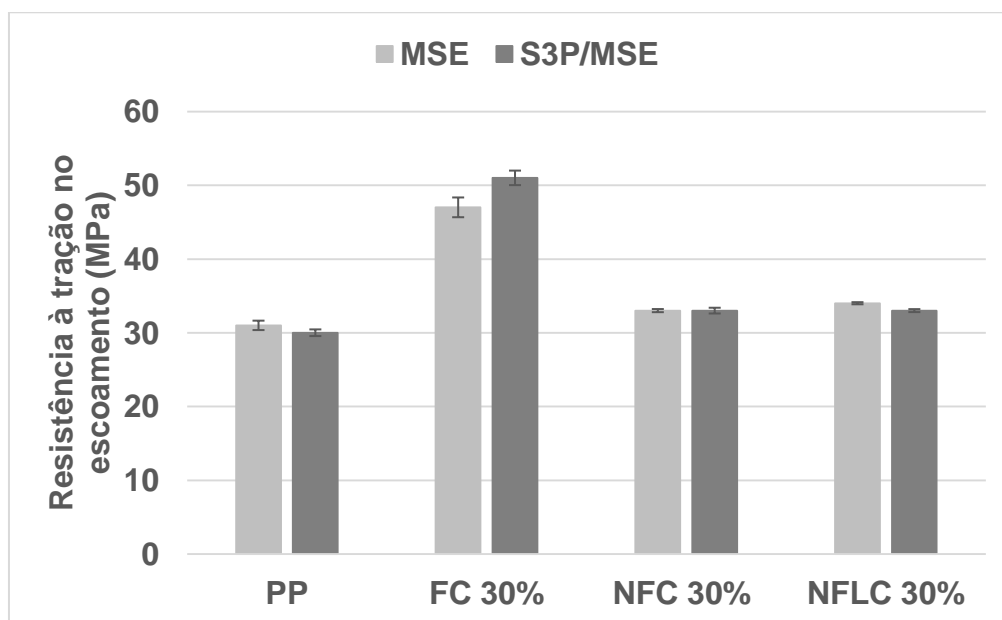


Figura 4.18 - Comparativo da resistência à tração no escoamento do PP puro e compósitos de PP com 30% de fibras celulósicas preparados por S3P/MSE e diretamente por MSE.

Os valores de deformação na ruptura dos compósitos de PP com 30% de fibras celulósicas são mostrados na Figura 4.19. O PP puro apresentou valores de alongamento na ruptura maior que 450% independente do preparo por S3P/MSE ou diretamente MSE. O alongamento na ruptura diminuiu em todos os compósitos de PP com diferentes fibras celulósicas (FC, NFC e NFLC) e independente da preparação (S3P/MSE ou MSE), aproximadamente



de 4 a 6% de alongamento na ruptura. Como citado anteriormente, a redução do alongamento na ruptura se dá pela restrição da mobilidade das cadeias do PP e conseqüentemente aumento da rigidez proporcionado pelas fibras celulósicas [66].

De maneira geral, observa-se que os compósitos de PP com nanofibrilas (NFC e NFLC), apresentam propriedades similares sob tração independente da preparação (S3P/MSE ou MSE). O compósito com 30% de FC preparado por S3P/MSE apresenta um incremento de 10% na resistência a tração no escoamento em relação ao compósito com 30% de FC preparado diretamente por MSE.

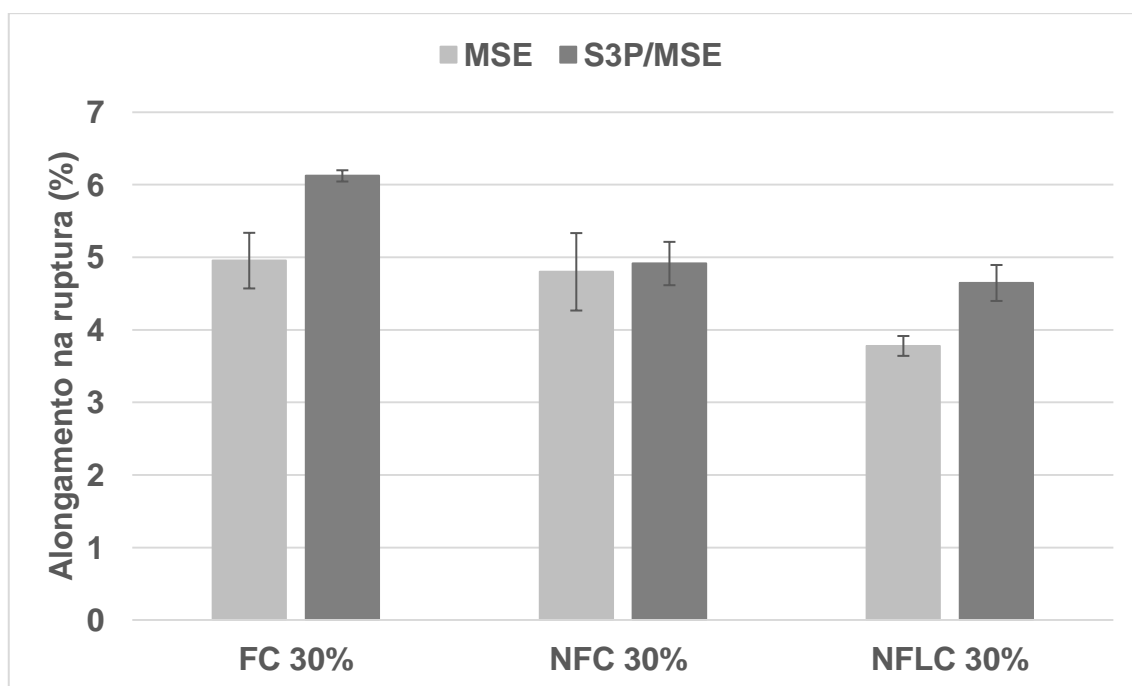


Figura 4.19 - Comparativo do alongamento na ruptura do PP puro e compósitos de PP com 30% de fibras celulósicas preparados por S3P/MSE e diretamente por MSE.

#### 4.3.2 Ensaios de resistência ao impacto

Os valores de resistência ao impacto dos compósitos de PP com 30% de fibras são mostrados na Figura 4.20. O PP puro preparado por S3P/MSE e diretamente MSE apresentaram valores similares sob ensaio de impacto. Os

compósitos de PP com 30% nanofibrilas (NFC ou NFLC) apresentaram valores próximos de resistência ao impacto independentemente do modo de preparo (S3P/MSE e FD/MSE). O compósito com 30% de FC preparado diretamente por MSE apresentou um aumento desta propriedade de aproximadamente 15% em relação ao compósito com 30% de FC preparado por S3P e posteriormente MSE. Como observado por MEV, o compósito submetido a técnica de S3P reduziu as dimensões da FC quando comparado as dimensões do compósito processado diretamente por MSE. Possivelmente, essa maior dimensão da fibra no compósito dificultou a propagação da trinca durante o ensaio de resistência ao impacto e aumentando levemente o valor de resistência ao impacto do compósito[67].

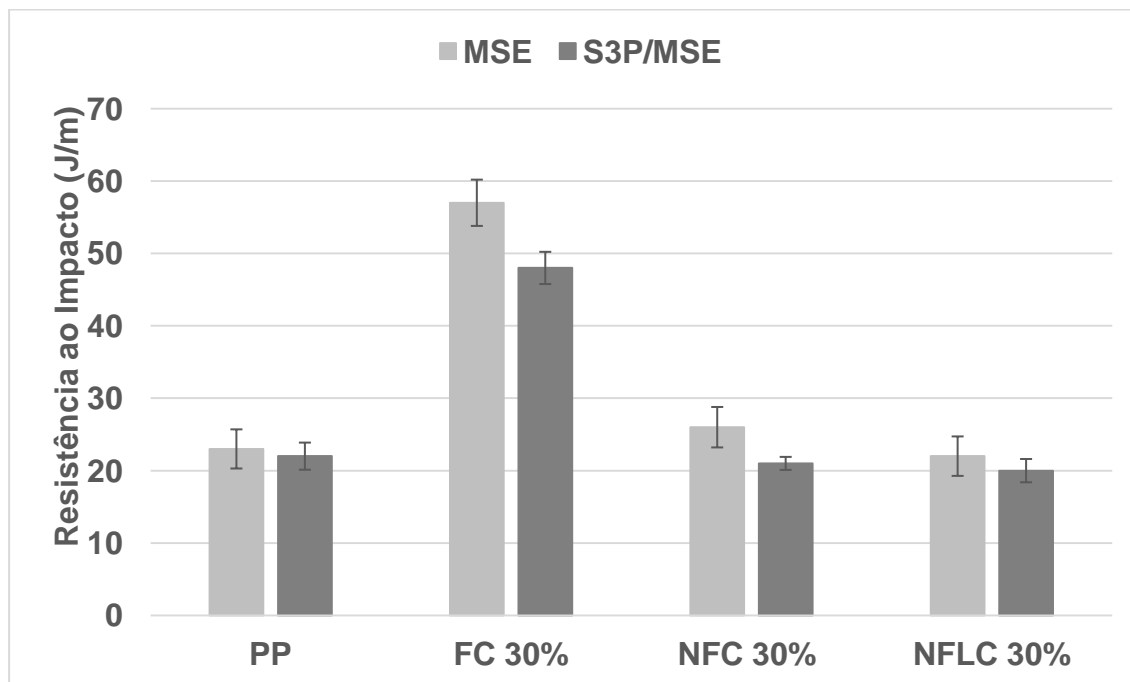


Figura 4.20 - Comparativo de resistência ao impacto do PP puro e compósitos de PP com 30% de fibras celulósicas preparados por S3P/MSE e diretamente por MSE.

#### 4.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas obtidas durante os ensaios de DSC são apresentadas no Apêndice A. A técnica de DSC foi realizada nas formulações preparadas pela técnica S3P e processadas diretamente por extrusão no estado fundido com a

finalidade de determinar variações nas transições térmicas e correlacionar os resultados com as propriedades mecânicas. A Tabela 4.7 mostra a temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e índice de cristalinidade ( $X_c$ ) dos compósitos de PP e 30% de fibras celulósicas.

Analises estatísticas ANOVA, Tabela 4.8, mostram que não ocorreu alterações significativas ( $F = 2,4$ ) no índice de cristalinidade no 1° ou 2° aquecimento entre os compósitos de PP com 30% de fibras celulósicas, independentemente do método de preparo, por S3P/MSE ou diretamente MSE. Não sendo necessário o teste de Tukey para comparação duas a duas.

Tabela 4.7 - Resultados obtidos pela técnica de DSC dos compósitos com 30% de fibras celulósicas preparados por S3P e compósitos processados diretamente por extrusão no estado fundido MSE.

Compósitos de PP com 30% de fibras celulósicas	1° Aquecimento			Resfriamento			2° Aquecimento		
	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$X_c$ (%)	$T_m$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)	$X_c$ (%)
<b>PP - MSE</b>	166	87	52 ± 1	127	98	59 ± 2	165	91	55 ± 1
<b>PP - S3P/MSE</b>	165	89	54 ± 1	124	101	61 ± 1	164	94	57 ± 1
<b>FC MSE</b>	165	61	53 ± 3	131	67	57 ± 2	165	64	55 ± 2
<b>FC S3P/MSE</b>	165	65	56 ± 1	128	70	60 ± 2	165	67	58 ± 2
<b>NFC MSE</b>	165	64	53 ± 2	130	70	61 ± 2	164	67	58 ± 2
<b>NFC S3P/MSE</b>	165	71	59 ± 1	126	66	57 ± 3	164	64	55 ± 2
<b>NFLC MSE</b>	165	62	58 ± 2	131	68	59 ± 3	164	65	56 ± 3
<b>NFLC S3P/MSE</b>	165	69	59 ± 1	127	69	60 ± 1	164	66	57 ± 1

Tabela 4.8 - Análise estatística ANOVA do índice de cristalinidade no 1° e 2° aquecimento.

ANOVA					
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	38,6	7	5,5	<b>2,4</b>	2,4
Dentro dos grupos	54,1	24	2,3		
Total	92,7	31			

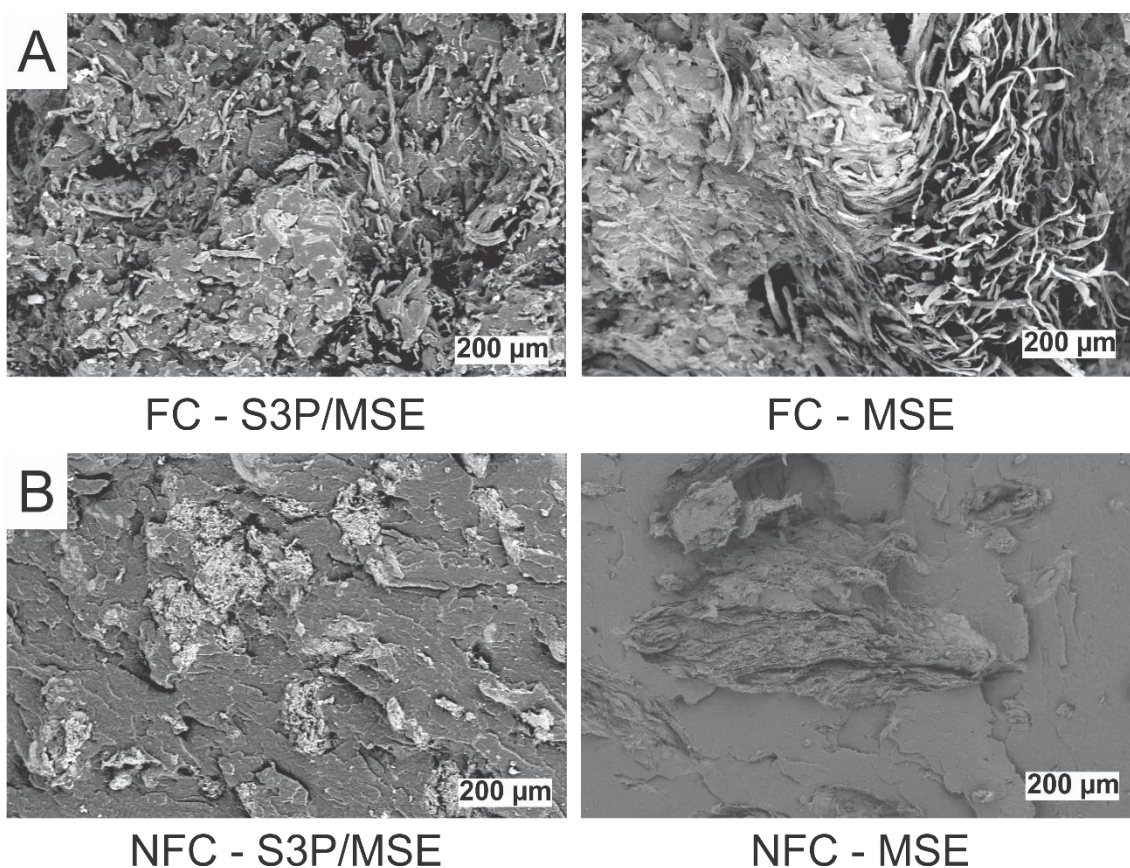
Considerando que não ocorreu variação significativa no índice de cristalinidade ( $X_c$ ) das amostras independente da preparação a qual foi submetido, conclui-se que a técnica S3P/MSE não influenciou significativamente no  $X_c$  dos compósitos com 30% de fibras celulósicas.

#### 4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi empregada afim de comparar a morfologia da superfície dos corpos de prova de impacto processados diretamente pela extrusão no estado fundido (MSE) e os preparados pela técnica de pulverização por cisalhamento no estado sólido e posteriormente granulados por MSE (S3P/MSE). A Figura 4.21A-C apresentam imagens de MEV da superfície de fratura de corpos de prova submetidos ao ensaio de resistência ao impacto dos compósitos preparados por S3P/MSE e dos diretamente processados por MSE seguidos de moldagem por injeção.

A superfície de fratura observado por MEV no compósito com 30% de fibra de celulose (FC) preparado por MSE (Figura 4.21A) apresenta aglomerados com dimensões em torno de 500  $\mu\text{m}$ , sendo muito maiores do que os encontrados no compósito com 30% de FC preparado por S3P/MSE. Os compósitos com 30% nanofibrilas (NFC e NFLC) apresentam aglomerados maiores que 100  $\mu\text{m}$ . Os compósitos preparados por S3P/MSE apresentaram aglomerados menores que os processados diretamente pela extrusão no estado fundido (MSE). Possivelmente evidenciando a quebra de aglomerados e uma maior distribuição desses aglomerados na matriz polimérica apesar do baixo desempenho nos ensaios mecânicos.

Além desta aglomeração durante a secagem, a maior tensão de cisalhamento atuante sobre as fibras e nanofibrilas no processo S3P, é de se esperar que o comprimento das nanofibrilas também tenha sido reduzido, o que seria difícil mensurar, e como citado anteriormente, é necessário um comprimento mínimo das fibras para um aumento efetivo de propriedades mecânicas de compósitos, assim a razão de aspecto ( $L/D$ ) diminuiu ainda mais, e conseqüentemente, o reforço mecânico. Esse fato justifica o bom desempenho do compósito com 30% de fibra de celulose (FC) processados diretamente por MSE, o qual apresenta aglomerados com dimensões maiores que o compósito preparado por S3P/MSE, porém provavelmente possui maior comprimentos de fibras por não ter sido submetido ao intenso cisalhamento da técnica S3P.



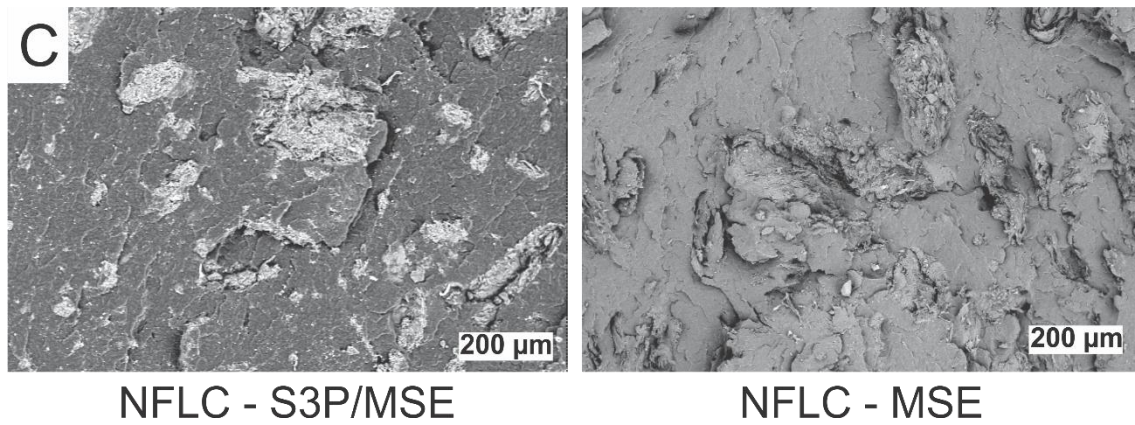


Figura 4.21 - Imagens de MEV da superfície de fratura sob impacto de compósitos de PP com 30% fibras celulósicas preparados por S3P/MSE ou diretamente MSE. (A) FC, (B) NFC, (C) NFLC.

## 5. CONCLUSÕES

### 5.1 Comparação entre as fibras celulósicas (FC, NFC e NFLC)

A técnica de pulverização por cisalhamento no estado sólido (S3P) mostrou-se eficiente de proporcionar uma mistura de fibras celulósicas ainda com a presença de água em sua composição junto a grânulos de polímero termoplásticos, sendo polipropileno (PP) para esse trabalho.

A incorporação de fibras da polpa de celulose (FC), nanofibrila de celulose (NFC) e nanofibrila lignocelulósicas (NFLC) em matriz de polipropileno mostrou-se eficiente no incremento da rigidez, evidenciado pelo aumento do módulo de Young e resistência à tração no escoamento e redução do alongamento na ruptura. Os compósitos com fibras da polpa de celulose (FC), especialmente a com 30% de FC, apresentaram um desempenho superior ao das amostras contendo nanofibrilas (NFC e NFLC) nos ensaios mecânicos (Tração e Impacto) e termomecânicos (DMA).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou aglomerados de nanofibrilas nas superfícies de fraturas dos ensaios de impacto, e quando comparado aos compósitos com FC, os quais apresentam uma maior dispersão e distribuição das fibras na matriz justifica-se os resultados obtidos nos ensaios mecânicos. Adicionalmente não existe variação significativa no índice de cristalinidade mensurados por calorimetria exploratória diferencial (DSC) entre os compósitos que possa influenciar o comportamento mecânico dos materiais.

Conclui-se que para as condições de preparação e processamento apresentadas nesse trabalho os compósitos com fibras da polpa de celulose (FC) apresentam um melhor desempenho nos ensaios de resistência a tração e impacto comparado aos compósitos com nanofibrila de celulose (NFC) e nanofibrila lignocelulósica (NFLC).

5.2 Comparação entre os compósitos com fibras celulósicas preparados por S3P/MSE e os compósitos com nanofibrilas liofilizadas (FD) preparados diretamente por MSE.

Os compósitos com nanofibrilas (NFC e NFLC) e fibra de celulose (FC) preparados por S3P/MSE apresentam menores aglomerados do que os processados diretamente pela extrusão no estado fundido, e também uma maior distribuição desses aglomerados pelos corpos de prova, observados por MEV. No entanto não foram observadas diferenças significativas das propriedades mecânicas sob resistência a tração e impacto dos compósitos preparados por S3P/MSE e os processados diretamente no estado fundido.

Os compósitos com FC preparados por S3P apresentaram um aumento na resistência a tração e alongamento devido a uma maior dispersão e distribuição das fibras e uma redução na resistência ao impacto comparado ao compósito processado diretamente pela extrusão.

As fibras da polpa de celulose (FC) mostram-se promissoras para aplicação como reforços em compósitos com matriz de polipropileno (PP), sendo uma alternativa mais barata e simples de processar em relação a compósitos com nanofibrilas de celulose e matriz de PP.

A vantagem de se usar a técnica de S3P é que as nanofibrilas de celulose podem ser processadas ainda com água, não necessitando de secagem prévia, e obtendo compósitos com propriedades térmicas e mecânicas similares à compósitos com nanofibrilas liofilizadas. Além disso, a exclusão da técnica de liofilização no processo de obtenção dos compósitos com nanofibrilas, auxilia na redução de custos e tempo de preparação. No entanto, é interessante utilizar um equipamento para emprego da técnica com um sistema de degasagem a vácuo. Assim, a escolha do método (S3P ou extrusão) seria baseada na disponibilidade dos equipamentos de secagem e degasagem e de uma análise econômica do processo.

Os compósitos com nanofibrilas secas por liofilização, apresentam vantagens em ser uma técnica consolidada em indústrias e exclui a



necessidade de equipamentos de extrusão com acessórios como um sistema de degasagem.



## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As seguintes sugestões de trabalhos futuros são apresentadas para complementar este trabalho de mestrado:

- 1) Estudar os efeitos do teor de compatibilizante (PP-*g*-MAH) e do teor de anidrido maleico no compatibilizante, de forma a otimizar a quantidade a ser usada e qual seria o mais adequado.
- 2) Modificar parâmetros da técnica de pulverização por cisalhamento no estado sólido, como por exemplo, temperatura de processamento, velocidade de rotação das roscas e taxa de alimentação, buscando otimizá-los para aplicação em compósitos com fibras celulósicas e matriz poliolefinica.
- 3) Explorar teores maiores que 40% de FC em compósitos com PP buscando a otimização das propriedades mecânicas. Ainda, a adição de lignina ao compósito poderia melhorar ainda mais o seu desempenho mecânico e assim, justifica-se que seja posteriormente avaliada.
- 4) Realizar estudos da adição de um sistema de degasagem no equipamento de extrusão e avaliação dos efeitos do tempo de residência das fibras celulósicas dentro do equipamento frente às propriedades mecânicas.
- 5) Comparar propriedades mecânicas dos compósitos preparados com auxílio de S3P com compósitos preparados pela técnica de *casting*.
- 6) Realizar uma comparação entre compósitos de PP com fibras celulósicas (FC, NFC e NFLC) preparados com auxílio de S3P sem à presença de água no sistema.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KLEMM, D. et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.
- [2] KALIA, S., B.S. KAITH. **Cellulose fibers: bio- and nanopolymer composites: green chemistry and technology**. [s.l.] : Heidelberg: Springer, 2011. Disponível em: <<http://www.springer.com/us/book/9783642173691>>
- [3] MOON, R. J. et al. **Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites**. [s.l.: s.n.]. v. 40 Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21566801>>
- [4] SPEAR, M. J.; EDER, A.; CARUS, M. **Wood polymer composites**. [s.l.: s.n.].
- [5] IWAMOTO, S. et al. Mechanical properties of polypropylene composites reinforced by surface-coated microfibrillated cellulose. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s. l.], v. 59, p. 26–29, 2014. Disponível em: <<https://www2.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84892568624&partnerID=40&md5=9120890dd822a7f05572bbe1be80c1aa>>
- [6] JUNIOR DE MENEZES, A. et al. Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. **Polymer**, [s. l.], v. 50, n. 19, p. 4552–4563, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2009.07.038>>
- [7] WAKABAYASHI, K. et al. Polymer - Graphite nanocomposites: Effective dispersion and major property enhancement via solid-state shear pulverization. **Macromolecules**, [s. l.], v. 41, n. 6, p. 1905–1908, 2008.
- [8] IWAMOTO, S. et al. Solid-state shear pulverization as effective treatment for dispersing lignocellulose nanofibers in polypropylene composites. **Cellulose**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 1573–1580, 2014.
- [9] IYER, K. A.; SCHUENEMAN, G. T.; TORKELSON, J. M. Cellulose nanocrystal/polyolefin biocomposites prepared by solid-state shear pulverization: Superior dispersion leading to synergistic property enhancements. **Polymer (United Kingdom)**, [s. l.], v. 56, p. 464–475, 2015.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.11.017>>

[10] MACK, M. H.; CARR, S. H.; KHAIT, K. Solid state shear pulverization. [s. l.], 2001.

[11] IYER, K. A.; FLORES, A. M.; TORKELSON, J. M. Comparison of polyolefin biocomposites prepared with waste cardboard, microcrystalline cellulose, and cellulose nanocrystals via solid-state shear pulverization. **Polymer (United Kingdom)**, [s. l.], v. 75, p. 78–87, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2015.08.029>>

[12] IYER, K. A.; TORKELSON, J. M. Novel, synergistic composites of polypropylene and rice husk ash: Sustainable resource hybrids prepared by solid-state shear pulverization. **Polymer Composites**, [s. l.], v. 34, n. 7, p. 1211–1221, 2013. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pc.22534>>. Acesso em: 13 out. 2016.

[13] DEBORAH. D. L. CHUNG. **Composite Materials: Science and Applications**. New York, USA: Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, 2004.

[14] WILLIAM D. CALLISTER, J. **Ciência e Engenharia de Materiais**. [s.l.] : John Wiley & Sons, 2007.

[15] **A350 XWB A NATURAL REVOLUTION IN DESIGN**. [s.d.]. Disponível em: <<http://www.aircraft.airbus.com/aircraftfamilies/passengeraircraft/a350xwbfamily/>>.

[16] HOLBERY, J.; HOUSTON, D. Natural-fibre-reinforced polymer composites in automotive applications. **Journal of Minerals, Metals and Material Society**, [s. l.], v. 58, n. 11, p. 80–86, 2006.

[17] MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos**. 2º Edição ed. São Paulo.

[18] THOMASON, J. L. The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: 1. Sample preparation, void content and interfacial strength. **Composites**, [s. l.], v. 26, n. 7, p. 467–475, 1995.

[19] KIM, H. S. et al. The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled

polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s. l.], v. 38, n. 6, p. 1473–1482, 2007.

[20] SAMIR, M.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whisker, Their Properties and Their Application in Nanocomposites Field. **Biomacromolecules**, [s. l.], v. 6, p. 612–626, 2005.

[21] SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. **Polymers**, [s. l.], v. 2, n. 4, p. 728–765, 2010.

[22] SHEBANI, A. N.; VAN REENEN, A. J.; MEINCKEN, M. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 471, n. 1–2, p. 43–50, 2008.

[23] BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, [s. l.], v. 24, n. 2, p. 221–274, 1999.

[24] DUFRESNE, A. **Nanocellulose: Potential Reinforcement in Composites**. [s.l: s.n.]. v. 2

[25] HAGHDAN, S.; RENNECKAR, S.; SMITH, G. D. **Sources of Lignin**. [s.l.] : Elsevier Inc., 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-323-35565-0.00001-1>>

[26] MORÁN, J. I. et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 149–159, 2008.

[27] SCHELLER, H. V.; ULVSKOV, P. Hemicelluloses. **Annual Review of Plant Biology**, [s. l.], v. 61, n. 1, p. 263–289, 2010. Disponível em: <<http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-arplant-042809-112315>>

[28] IBÁ. Relatório Anual. **Indústria Brasileira de Árvores**, [s. l.], p. 100, 2016.

[29] MORAIS, S. A. L. De; NASCIMENTO, E. A. Do; MELO, D. C. De. Análise da madeira de Pinus oocarpa parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, [s. l.], v. 29, n. 3, p. 461–470, 2005. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-67622005000300014&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-67622005000300014&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt)>

[30] LIN, N.; DUFRESNE, A. Nanocellulose in biomedicine: Current status and

future prospect. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 59, p. 302–325, 2014. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305714002493>>

[31] OSULLIVAN, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, [s. l.], v. 4, n. 3, p. 173–207, 1997.

[32] SUESS, H. U. **Pulp bleaching today**. [s.l: s.n.].

[33] BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. **Cellulose**, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 171–180, 2006.

[34] EICHHORN, S. J. et al. Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 45, n. 1, p. 1–33, 2010.

[35] PÄÄKKÖ, M. et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. **Biomacromolecules**, [s. l.], v. 8, n. 6, p. 1934–1941, 2007.

[36] PENG, Y.; GARDNER, D. J.; HAN, Y. Drying cellulose nanofibrils: In search of a suitable method. **Cellulose**, [s. l.], v. 19, n. 1, p. 91–102, 2012.

[37] WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. Natural fibres: Can they replace glass in fibre reinforced plastics? **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 63, n. 9, p. 1259–1264, 2003.

[38] WALTER, D. Primary Particles - Agglomerates - Aggregates. **Nanomaterials**, [s. l.], p. 9–24, 2013.

[39] MAIA, T. H. S. et al. Polyethylene cellulose nanofibrils nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 173, p. 50–56, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.089>>

[40] SUZUKI, K. et al. Development of continuous process enabling nanofibrillation of pulp and melt compounding. **Cellulose**, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 201–210, 2013.

[41] YANG, H. S. et al. Effect of compatibilizing agents on rice-husk flour reinforced polypropylene composites. **Composite Structures**, [s. l.], v. 77, n. 1, p. 45–55, 2007.

[42] SANADI, A. R.; CAULFIELD, D. F.; JACOBSON, R. E. Agro-Fiber



Thermoplastic Composites. **Paper and composites from agro-based resources**, [s. l.], p. 377–401, 1997.

[43] CORREA, C. A.; RAZZINO, C. A.; HAGE, E. Role of Maleated Coupling Agents on the Interface Adhesion of Polypropylene—Wood Composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, [s. l.], v. 20, n. 3, p. 323–339, 2007. Disponível em: <<http://jtc.sagepub.com/content/20/3/323.abstract>>

[44] EDITION, S. **PRINCIPLES OF POLYMER PROCESSING**. [s.l: s.n.].

[45] FURGIUELE, N. et al. Novel strategy for polymer blend compatibilization: Solid-state shear pulverization. **Macromolecules**, [s. l.], v. 33, n. 2, p. 225–228, 2000.

[46] MIU, E. V. et al. Morphology and toughness enhancements in recycled high-density polyethylene (rHDPE) via solid-state shear pulverization (SSSP) and solid-state/melt extrusion (SSME). **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 133, n. 10, p. 1–10, 2016.

[47] IYER, K. A.; LECHANSKI, J.; TORKELSON, J. M. Green polypropylene/waste paper composites with superior modulus and crystallization behavior: Optimizing specific energy in solid-state shear pulverization for filler size reduction and dispersion. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s. l.], p. 8–10, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.09.011>>

[48] BRUNNER, P. J. et al. Processing-structure-property relationships in solid-state shear pulverization: Parametric study of specific energy. **Polymer Engineering and Science**, [s. l.], v. 52, n. 7, p. 1555–1564, 2012. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pen.23115>>. Acesso em: 13 out. 2016.

[49] OKSMAN, K. et al. Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s. l.], v. 83, p. 2–18, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.10.041>>

[50] CALAHORRA, M. E.; CORTAZAR, M.; EGUIAZABAL, J. I. Thermogravimetric analysis of cellulose: effect of the molecular weight on thermal decomposition. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 37, p. 3305–3314, 1989.

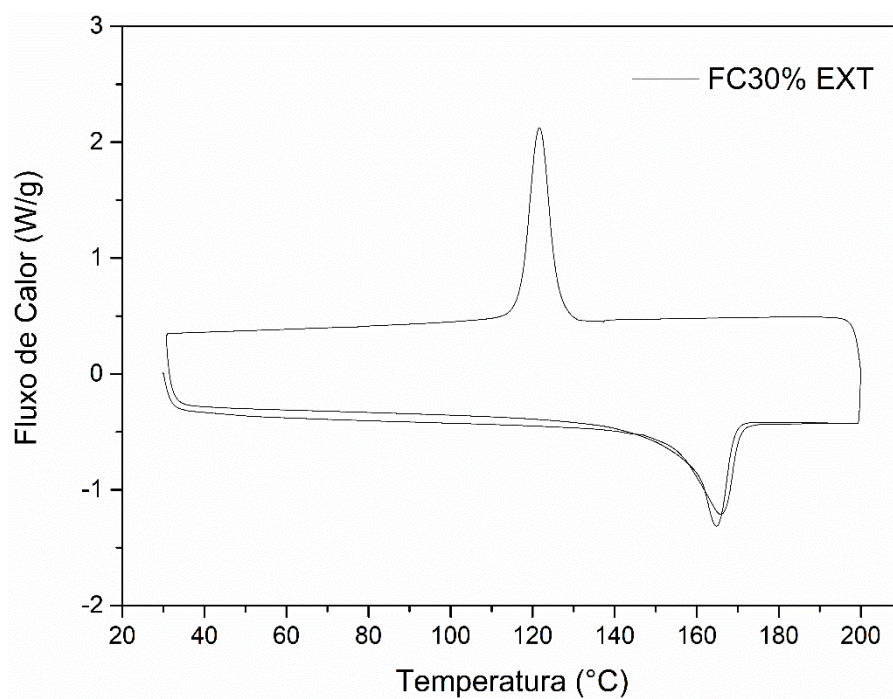
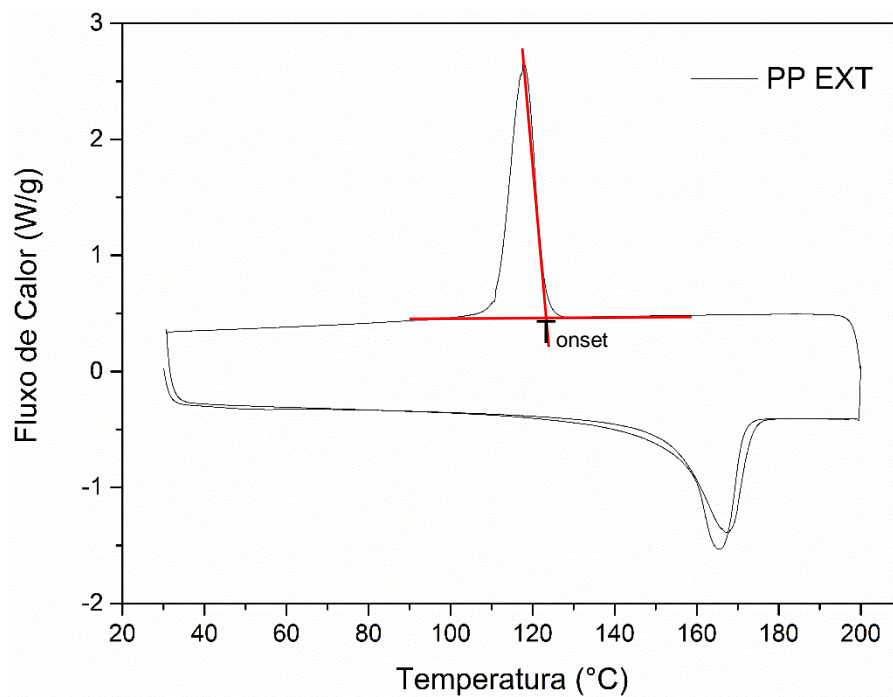
- [51] HOSSEINAEI, O. et al. Effects of hemicellulose extraction on properties of wood flour and wood-plastic composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s. l.], v. 43, n. 4, p. 686–694, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.01.007>>
- [52] BRASKEM. **Polypropylene H301 Datasheet**. [s.d.]. Disponível em: <<http://www.activas.com.br/fichas/braskem/pp/homopolimero/h301.pdf>>. Acesso em: 1 jan. 2016.
- [53] CASTRO, D. O.; RUVOLLO-FILHO, A.; FROLLINI, E. Materials prepared from biopolyethylene and curaua fibers: Composites from biomass. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 31, n. 7, p. 880–888, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.05.011>>
- [54] SEGAL, L. et al. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, [s. l.], v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959. Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/004051755902901003>>
- [55] CANEVAROLO, S. Jr. **Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3ª Edição ed. [s.l.] : Artliber Editora Ltda., 2010.
- [56] KIEBEL, S. J.; HOLMES, A. P. The General Linear Model 1. **Statistical Parametric Mapping: the analysis of functional brain images**, [s. l.], p. 101–125, 2007.
- [57] ALEXANDER, M. T.; MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. [s.l: s.n.]. v. 37 Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/1269738?origin=crossref>>
- [58] DRISCOLL, W. C. Robustness of the ANOVA and Tukey-Kramer statistical tests. **Computers & Industrial Engineering**, [s. l.], v. 31, n. 1, p. 265–268, 1996.
- [59] BENJAMINI, Y.; BRAUN, H. John W. Tukey's contributions to multiple comparisons. **Annals of Statistics**, [s. l.], v. 30, n. 6, p. 1576–1594, 2002.
- [60] MAIA, T. H. S.; CALAZANS M.; LIMA, V.; MOREIRA, F. K. V.; Lucas, A. A. **Role of cellulose nanofibrils in polymer nanocomposites**. [s.l: s.n.].
- [61] CHARLES, C. United States Patent [ 19 ] [ 11 ] Patent Number : [s. l.], p. 4–9, 2000.

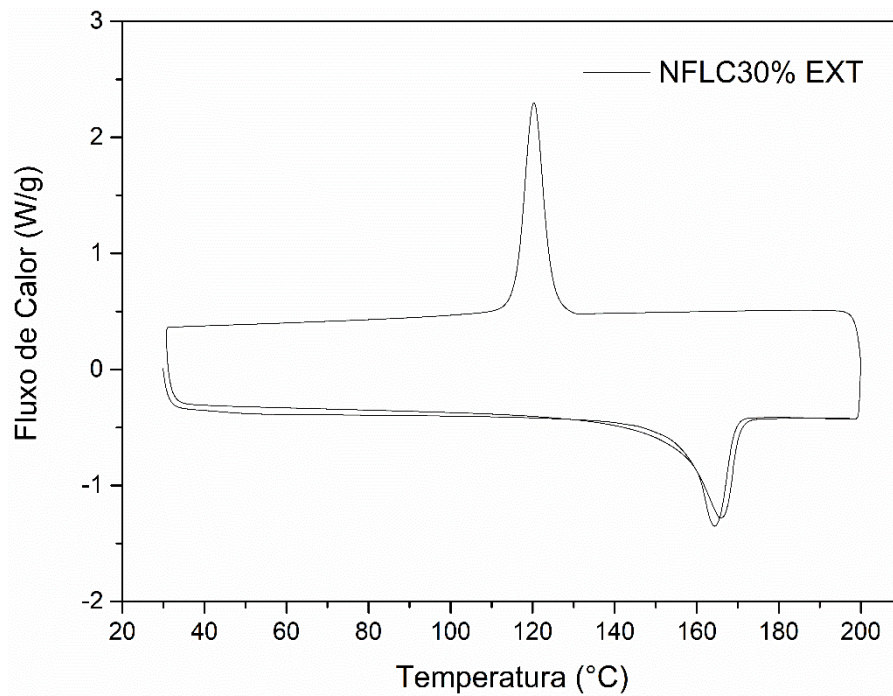
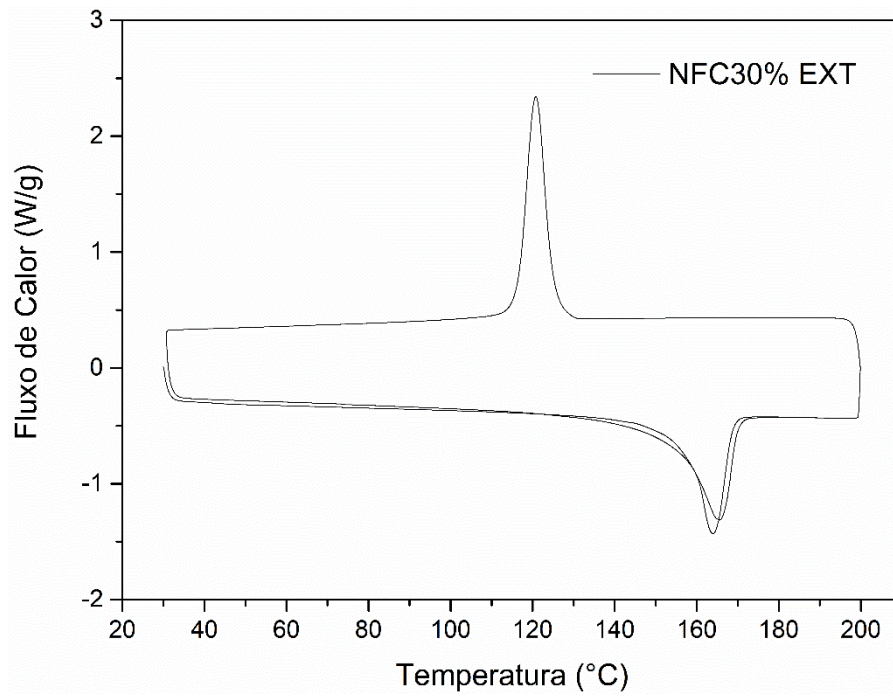
- [62] BORYSIAK, S.; DOCZEKALSKA, B. X-ray diffraction study of pine wood treated with NaOH. **Fibres and Textiles in Eastern Europe**, [s. l.], v. 13, n. 5, p. 87–89, 2005.
- [63] PARK, S. et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for Biofuels**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 10, 2010. Disponível em: <<http://biotechnologyforbiofuels.biomedcentral.com/articles/10.1186/1754-6834-3-10>>
- [64] BOTEV, M.; NEFFATI, R.; RAULT, J. Mobility and relaxation of amorphous chains in drawn polypropylene: 2H- NMR study. **Polymer**, [s. l.], v. 40, n. 18, p. 5227–5232, 1999.
- [65] CANEVAROLO, S. Jr. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 1<sup>o</sup> Edição ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2007.
- [66] MOHANTY, A. K.; DRZAL, L. T.; GROUP, F. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.crcnetbase.com/doi/book/10.1201/9780203508206>>
- [67] XU, X. et al. Cellulose Nanocrystals vs. Cellulose Nanofibrils: A Comparative Study on Their Microstructures and Effects as Polymer Reinforcing Agents. [s. l.], 2013.



## APÊNDICE A

Abaixo as curvas características de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das formulações com 30% de fibras celulósicas processadas diretamente no estado fundido (MSE)





## APÊNDICE B

Abaixo as curvas características de resistência a tração dos compostos de PP com fibras celulósicas preparadas por S3P/MSE e diretamente MSE.

