

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

**COMPÓSITOS DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE DE BAGAÇO DE  
CANA-DE-AÇÚCAR E NANOPARTÍCULAS LAMELARES:  
CARACTERIZAÇÃO DE DISPERSÕES, FILMES E FILAMENTOS**

Cibele Carneiro Pessan

São Carlos-SP  
2023



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

**COMPÓSITOS DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE DE BAGAÇO DE  
CANA-DE-AÇÚCAR E NANOPARTÍCULAS LAMELARES:  
CARACTERIZAÇÃO DE DISPERSÕES, FILMES E FILAMENTOS**

Cibele Carneiro Pessan

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

Orientador: Dr. Edson Roberto Leite

Coorientador: Dra. Sílvia Helena Prado Bettini

Agência Financiadora: CNPq - Processo: 140459/2018-9

São Carlos-SP

2023



## **DEDICATÓRIA**

Aos meus seixos, os quais não possuo; aos quais eu pertenço.

## **VITAE**

Mestre pela Universidade Federal de São Carlos (2018), Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2011).





**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**

---

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Cibele Carneiro Pessan, realizada em 27/02/2023.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Edson Roberto Leite (UFSCar)

Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa (UFSCar)

Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso (EMBRAPA)

Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho (USP)

Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa (UFABC)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço pelo apoio, carinho e paciência que recebi durante esta etapa da família e amigos, colegas de trabalho e meus orientadores.

Agradeço pelas muitas oportunidades que recebi de aprender coisas novas e viver experiências que contribuíram para meu crescimento.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos, número de processo 140459/2018-9.

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

O presente trabalho foi realizado com apoio do CEPID 2013/07296-2 da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.



## RESUMO

Materiais celulósicos têm grande relevância para indústria e pesquisa científica por conta de sua abundância, propriedades termomecânicas, aspecto biocompatível e vantagens para estratégias de economia circular e priorização materiais de fonte renovável. A capacidade da celulose nanofibrilada em estabilizar suspensões de materiais inorgânicos em água desperta seu potencial para fabricação de sensores, optoeletrônica flexível e filmes nanoestruturados de alto valor agregado. Por se tratar de um material natural de diversas fontes disponíveis, há diversos métodos para seu isolamento e processamento, que determinam as propriedades morfológicas e mecânicas do material. Com isto em mente, neste trabalho, buscamos responder à algumas hipóteses levantadas: (i) o parâmetro de processamento (número de ciclos de microfluidização) na produção das dispersões celulósicas afetaria sua morfologia; (ii) a presença de partículas inorgânicas afetaria o comportamento reológico das dispersões; (iii) o método de produção de filmes seria capaz de induzir orientação no material; (iv) utilizar diferentes taxas de cisalhamento na produção de filamentos alteraria o nível orientação no material. Assim, foram desenvolvidos compósitos de nanocelulose com diferentes concentrações e tipos de nanopartículas lamelares: grafite, óxido de grafeno e argila lamelar. Foi possível produzir filmes autossustentados pelo método de espalhamento por lâmina. Contudo, não foi possível produzir filmes com orientação preferencial. Os filmes contendo óxido de grafeno apresentaram aumento em módulo elástico e tensão de ruptura, enquanto os compósitos de grafite apresentaram redução das propriedades. Também foi possível produzir filamentos celulósicos por meio de fiação contínua com diversas taxas de cisalhamento. Os resultados mostraram que a incorporação de cargas e a taxa de cisalhamento do processo influenciam nas propriedades mecânicas do material, resultando no aumento de módulo elástico e resistência à tração, até um ponto ótimo. Estes resultados foram correlacionados às características microestruturais das dispersões precursoras e dos filamentos produzidos.

**Palavras-chave:** Celulose; Compósitos; Reologia; Propriedades mecânicas.



**ABSTRACT**

**COMPOSITES OF CELLULOSE NANOFIBERS FROM SUGAR-CANE  
BAGASSE AND LAMELLAR NANOPARTICLES:  
CHARACTERIZATION OF DISPERSIONS, FILMS AND FILAMENTS**

Cellulosic materials have great importance for industry and scientific research due to their availability, thermomechanical properties, biocompatible aspects and advantages for circular economy strategies and prioritization of renewable sourced materials. The ability of nanofibrillated cellulose to suspend inorganic materials in water sheds light to its potential to produce sensors, flexible optoelectronics and nanostructured films with high value.

As a natural material with different sourcing possibilities, there are several methods for isolating and processing cellulose, which determine the morphological and mechanical properties of the material. With this in mind, this intended to respond to some hypotheses: (i) that the processing parameter (number of microfluidization cycles) for the production of cellulosic dispersions would affect their morphology; (ii) that the presence of inorganic particles would affect the rheological behavior of the dispersions; (iii) that the film production method would be able to induce orientation in the material; (iv) that using different shear rates in the production of filaments would change the level of orientation in the material.

Thus, the doctoral thesis project consisted of the development of polymeric composites of nanocellulose with different concentrations and types of lamellar nanoparticles: graphite, graphene oxide and lamellar clay. In addition to obtaining a good dispersion of nanoparticles in the matrix, this work also aimed to prepare films and structured filaments, in which the nanocellulose fibrils and lamellar nanoparticles present preferential orientation. The nanostructured systems were characterized by rheological and mechanical testing and morphological analysis. These results were correlated to the microstructural characteristics of their respective dispersions.

**Keywords:** Cellulose; Composites; Rheology; Mechanical properties.



## **PUBLICAÇÕES**

### **Publicações em revistas científicas**

1. Pessan, C. C.; Bernardes, J. d.S.; Bettini, S. H. P.; Leite, E. R. – “Oxidized cellulose nanofibers from sugarcane bagasse obtained by microfluidization: Morphology and rheological behavior – Carbohydrate Polymers (<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120505>);
2. Pessan, C. C.; Bernardes, J. d.S.; Bettini, S. H. P.; Leite, E. R. – Self-sustained Films of Cellulose/Graphite Composites: Mechanical and Water Vapor Barrier Properties – Materials Research (<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2023-0046>).

### **Apresentações em formato oral em conferências científicas**

1. Pessan, C. C.; Bernardes, J. d.S.; Bettini, S. H. P.; Leite, E. R. – Rheological Properties of NFC Dispersions and Correlation to Different Microfluidization Conditions – apresentação oral (tipo flash talk) durante 3<sup>rd</sup> Nanocellulose Workshop – LNNano/CNPEM – Campinas – SP – Brasil. Junho, 2019;
2. Pessan, C. C.; Bernardes, J. d.S.; Bettini, S. H. P.; Leite, E. R. – Rheological and Structural Properties of NFC-Graphite Dispersions Under Different Microfluidization Conditions – apresentação oral durante XVIII Brazil MRS Meeting – Balneário Camburiú – SC – Brasil. Setembro, 2019;
3. Pessan, C. C.; Bernardes, J. d.S.; Bettini, S. H. P.; Leite, E. R. – Propriedades Reológicas e Estruturais de Hidrogéis de CNF-TEMPO de Bagaço de Cana-de-açúcar Obtidos por Homogeneização de Alta Pressão – apresentação oral durante 24 CBECiMat (Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais) – Águas de Lindóia – SP – Brasil. Novembro, 2022;

**Apresentações em formato de painel em conferências científicas**

1. Pessan, C. C.; Bernardes, J. d.S.; Bettini, S. H. P.; Leite, E. R. – Rheological Properties of NFC Dispersions and Correlation to Different Microfluidization Conditions – apresentação em painel durante 3<sup>rd</sup> Nanocellulose Workshop – LNNano/CNPEM – Campinas – SP – Brasil. Junho, 2019;
2. Pessan, C. C.; Bernardes, J. d.S.; Bettini, S. H. P.; Leite, E. R. – Compósitos de celulose e grafite: obtenção de filmes autossustentados e suas propriedades mecânicas e morfológicas – apresentação em painel durante 24<sup>o</sup> CBECiMat (Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais) – Águas de Lindóia – SP – Brasil. Novembro, 2022;

## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO .....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES .....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA .....	3
2.1 Síntese dos Conceitos Fundamentais .....	3
2.1.1 Celulose .....	3
2.1.2 Extração de Celulose e Obtenção de Nanocelulose.....	6
2.1.3 Aplicações para a nanocelulose .....	9
2.1.4 Nanocompósitos de Celulose.....	10
2.1.5 Partículas Inorgânicas Lamelares e Bidimensionais.....	11
2.2 Revisão da Literatura .....	12
2.2.1 Obtenção da dispersão de nanocelulose e nanopartículas .....	12
2.2.2 Oxidação TEMPO .....	12
2.2.3 Microfluidização .....	13
2.2.4 Produção e dispersão de nanocompósitos de matriz celulósica .	14
3 OBJETIVOS.....	19
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
4.1 Produção de Polpas e Dispersões Celulósicas .....	22
4.1.1 Materiais Utilizados .....	22
4.1.2 Reação de polpação Organosolv .....	22
4.1.3 Reação de branqueamento .....	23
4.1.4 Reação de oxidação mediada por TEMPO .....	23
4.1.5 Homogeneização de alta pressão (microfluidização) .....	23
4.1.6 Caracterização química: conteúdo de grupos carboxilatos.....	24

4.1.7	Caracterização química e estrutural: infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	25
4.1.8	Caracterização química e estrutural: Difração de raios-X.....	25
4.1.9	Caracterização morfológica: MorFi.....	25
4.1.10	Caracterização morfológica: Microscópio de força atômica (AFM).....	26
4.1.11	Caracterização reológica das dispersões celulósicas.....	26
4.2	Produção de dispersões de compósitos de celulose .....	27
4.2.1	Materiais Utilizados .....	27
4.2.2	Síntese de óxido de grafeno – método de Hummer .....	27
4.2.3	Homogeneização de alta pressão (microfluidização) .....	28
4.2.4	Caracterização química: conteúdo de grupos carboxilatos.....	28
4.2.5	Caracterização reológica.....	29
4.2.6	Caracterização morfológica: Microscópio eletrônico de transmissão em modo criogênico (MET-Crio).....	29
4.3	Produção de filmes celulósicos autossustentados e de compósitos de celulose .....	29
4.3.1	Materiais Utilizados .....	29
4.3.2	Produção de filmes pelo método de evaporação de solvente.....	29
4.3.3	Caracterização mecânica: ensaios de tração .....	30
4.3.4	Caracterização barreira a gases WVTR .....	31
4.3.5	Caracterização morfológica: Microscópio eletrônico de varredura (MEV). .....	32
4.4	Produção de filamentos celulósicos e de compósitos de celulose.....	32
4.4.1	Produção de filamentos pelo método de complexação iônica ....	32
4.4.2	Caracterização mecânica: ensaios de tração .....	33
4.4.3	Caracterização morfológica: Microscópio eletrônico de varredura (MEV). .....	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1	Polpas e Dispersões Celulósicas .....	35
5.1.1	Resumo da Seção.....	35
5.1.2	Amostras.....	35

5.1.3	Teor de oxidação superficial por titulação condutométrica .....	36
5.1.4	Morfologia das dispersões celulósicas .....	36
5.1.5	Caracterização química e estrutural: FTIR e DRX.....	38
5.1.6	Comportamento reológico das dispersões celulósicas .....	41
5.2	Dispersões de Compósitos de Celulose .....	47
5.2.1	Resumo da Seção.....	47
5.2.1	Amostras.....	48
5.2.2	Caracterização química da dispersão compósita .....	49
5.2.3	Comportamento reológico de dispersões de compósitos de celulose e morfologia.....	49
5.3	Filmes de Matriz Celulósica.....	55
5.3.1	Resumo da Seção.....	55
5.3.2	Filmes compósitos contendo grafite .....	55
5.3.3	Tentativa de indução de orientação em filmes celulósicos .....	58
5.3.4	Filmes compósitos contendo óxido de grafeno.....	59
5.3.5	Propriedade de barreira a vapor de água de filmes compósitos de celulose .....	62
5.4	Filamentos de Matriz Celulósica.....	63
5.4.1	Resumo da Seção.....	63
5.4.1	Amostras.....	63
5.4.2	Propriedade mecânicas e morfologia de filamentos compósitos	68
6	DISCUSSÃO GERAL .....	77
7	CONCLUSÕES .....	81
8	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	83
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	85
	APÊNDICE A.....	93
	APÊNDICE B:.....	95
	APÊNDICE C.....	99
	APÊNDICE D.....	101
	APÊNDICE E.....	103



**ÍNDICE DE TABELAS**

	Pág.
Tabela 4.1 – Tabela com condições de ensaio para cada conjunto de amostras.....	31
Tabela 5.1 – Denominação das amostras de dispersão de celulose e descrição dos parâmetros do processo de microfluidização. ....	36
Tabela 5.2 – Denominação das dispersões de compósito de celulose e descrição da composição e dos parâmetros do processo de preparação. ....	48
Tabela 5.3 – Compilação dos resultados de teste de tixotropia das dispersões celulósicas.....	54
Tabela 5.4 – Denominação das dispersões de compósito de celulose e descrição da composição e dos parâmetros do processo de preparação. ....	64
Tabela 5.5 – Contração de diâmetro (%) após secagem dos filamentos de dispersões MFC produzidos sob diferentes condições. ....	66
Tabela Apêndice A.9.1 – Detalhamento sobre os reagentes. ....	93



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 – Estrutura hierárquica da madeira, partindo da árvore até a molécula de celulose (adaptado de [13]).	3
Figura 2.2 – Esquematização das transformações alomórficas da celulose.	4
Figura 2.3 – Representação da molécula de celulose e das ligações de hidrogênio intramoleculares (destacadas em pontilhado azul) e intermoleculares (destacadas em pontilhado vermelho) nas conformações celulose I e celulose II.	5
Figura 2.4 – Diagrama de Ashby de módulo elástico específico <i>versus</i> resistência à tração específica de diversos grupos de materiais. São destacados a celulose cristalina (tipo I $\beta$ ), filmes de celulose bacteriana (BC) e de nanopartículas de nanocelulose (CN) e compósitos reforçados com nanopartículas de celulose (CNC e CNF) (adaptado de [14]).	6
Figura 2.5 – Modificações químicas comuns da superfície de nanocelulose. As setas em vermelho indicam reações de substituição dos grupos hidroxila, em azul, as reações de funcionalização de polímeros sobre a celulose e em amarelo, reações de funcionalização a partir de polimerização (adaptado de [1]).	8
Figura 2.6 – (A) Esquematização da partícula de laponita e (B) estrutura de castelo de cartas.	12
Figura 2.7 – (A) Esquematização da reação de oxidação assistida por TEMPO em presença de NaClO; (B) Superfície da celulose antes e depois da oxidação: apenas algumas unidades hidroxila da superfície são acessíveis à reação de oxidação (indicadas pelos círculos brancos), enquanto outras unidades superficiais e do interior da fibrila (círculos cinzas e pretos, respectivamente) estão estericamente indisponíveis (adaptado de [4] e [45]).	13
Figura 2.8 – Esquematização de processamentos mecânicos para delaminação das paredes celulares vegetais e obtenção de MFC. (A) Válvula de pressão de homogeneizador de alta pressão; (B) Câmara de	

interação do homogeneizador de alta pressão tipo microfluidizador (adaptado de [2]).	14
Figura 2.9 – Esquematização de processamentos utilizados para conferir orientação a materiais de nanocelulose. (A) alinhamento de nanocristais de celulose (CNC) por fluxo cisalhante em impressão 3D (Imagem de MET com escala de 100 nm) (adaptado de [51]); (B) orientação de nanofibrilas de celulose (CNF) em fluxo elongacional causado pelo fluxo de água deionizada (azul) e ácido (verde) (adaptado de [25]); (C) alinhamento de nanocristais de celulose em filme úmido de matriz carboximetilcelulose (adaptado de [33]).	16
Figura 4.1 – Fluxograma experimental para produção de dispersões de celulose.	22
Figura 4.2 – Microfluidizador de bancada e adaptação utilizada para otimizar o processo de múltiplos ciclos.	24
Figura 4.3 – Imagens da (A) visão superior e (B) visão lateral do método de produção de filmes por espalhamento com lâmina.	30
Figura 4.4 – Sistema de fiação contínua, controlado por Arduino, disponível no laboratório <i>Laboratoire Génie des Procédés Papetiers</i> (LGP2) da <i>Université Grenoble Alpes</i> (UGA) na cidade de Grenoble – França, com banho de complexação iônica e roleta de coleta de material.	33
Figura 5.1 – Da esquerda para direita: imagens das polpas de celulose após os processos de polpação Organosolv, branqueamento e oxidação mediada por TEMPO.	35
Figura 5.2 – Imagens da análise MorFi das dispersões de celulose depois de (A) reação Organosolv, (B) branqueamento, (C) oxidação mediada por TEMPO e (D) microfluidização. Microscopia óptica em (A) e (B) fornecem mais detalhes na aparência das fibras. Todas as barras de escala são de 2 mm.	37
Figura 5.3 – Topografias de AFM das amostras (A) HG2, (B) HG25, (C) HG50 e (D) HG100 (todas as barras de escala são de 3 $\mu\text{m}$ ) e gráfico tipo boxplot da distribuição de (E) diâmetros (nm) e (F) comprimentos ( $\mu\text{m}$ ) das fibrilas.	38

Figura 5.4 – (A) Curvas do espectro de FTIR para os filmes de celulose oxidada (TOC) H50, HG25, HG50 e HG100; (B) Localização ilustrativa de grupos químicos de interesse responsáveis pelas bandas de absorção listadas em (C). .....	39
Figura 5.5 – (A) Difractogramas da análise de DRX e picos correspondentes das fases alomorfas da celulose e (B) resultados dos índices calculados para as amostras H50, HG25, HG50 e HG100. ....	41
Figura 5.6 – Curva do módulo de armazenamento (Pa) vs deformação (%) em reologia oscilatória das dispersões de celulose com 50 ciclos em câmara de interação amena (H50) e 25, 50 e 100 ciclos em combinação de câmaras de interação (HG25, HG50, HG100). .....	42
Figura 5.7 – (A) Curva de módulo de armazenamento (PA) vs frequência ( $\text{rad.s}^{-1}$ ), (B) curva de módulo de perda (Pa) vs frequência ( $\text{rad.s}^{-1}$ ) e (C) curva de viscosidade dinâmica (Pa.s) e TanDelta (adimensional) vs frequência ( $\text{rad.s}^{-1}$ ) de reologia em modo oscilatório de dispersões de celulose com 50 ciclos em câmara de interação amena (H50) e 25, 50 e 100 ciclos em combinação de câmaras de interação (HG25, HG50, HG100).....	43
Figura 5.8 – (A) Curvas de teste de tixotropia (tensão de cisalhamento (Pa) vs taxa de deformação ( $\text{s}^{-1}$ )) em reologia de regime permanente; (B) gráfico de índice de lei das potências (n) vs consistência (K) e (C) valores calculados para tensão de cisalhamento mínima ( $\tau_0$ ) e histerese das curvas do teste de tixotropia para dispersões de celulose (HG25, HG50, HG100).....	44
Figura 5.9 – Ilustração de comparação dos comportamentos após aplicação de fluxo cisalhante das dispersões com fibrilas (A) longas e (B) curtas.....	47
Figura 5.10 – (A) Curva de módulo de armazenamento (PA) vs deformação (%), (B) Curva de módulo de armazenamento (PA) vs frequência ( $\text{rad.s}^{-1}$ ) e (C) curva de viscosidade dinâmica (Pa.s) e TanDelta (adimensional) vs frequência ( $\text{rad.s}^{-1}$ ) em reologia oscilatória de dispersões de celulose com conteúdo de grafite variando de 0 até 50 % em relação à massa de celulose.....	50

- Figura 5.11 – Imagem de (A) microscopia de transmissão em modo criogênico e (B) microscopia de força atômica de dispersão de celulose de grafite (amostra com 1 % em peso de grafite). ..... 51
- Figura 5.12 – (A) Curva de módulo de armazenamento (PA) vs deformação (%), (B) Curva de módulo de armazenamento (PA) vs frequência ( $\text{rad.s}^{-1}$ ) e (C) curva de viscosidade dinâmica (Pa.s) e TanDelta (adimensional) vs frequência ( $\text{rad.s}^{-1}$ ) em reologia oscilatória de dispersões de celulose com conteúdo de óxido de grafeno variando de 0 até 5 % em relação à massa de celulose..... 52
- Figura 5.13 – Curvas de teste de tixotropia (tensão de cisalhamento (Pa) vs taxa de deformação ( $\text{s}^{-1}$ )) em reologia de regime permanente para as amostras (A) CNF contendo óxido de grafeno e (B) MFC contendo óxido de grafeno e laponita. .... 53
- Figura 5.14 – Conjuntos de amostras de filmes de matriz celulósica. (A) Filmes compósitos de celulose-grafite com teor de grafite variando de 0 a 50 % em relação à massa de celulose. Detalhes da superfície (S) superior e (I) inferior do filme mais concentrado; (B) Filmes compósitos de celulose-óxido de grafeno com teor de óxido de grafeno variando de 0 a 5 % em relação à massa de celulose. .... 55
- Figura 5.15 – (A) Curvas representativa de tensão (Mpa) vs deformação (adimensional) em ensaio de tração de amostras de filmes compósitos de celulose contendo grafite com teor variando de 0 a 5 % em relação à massa de celulose; Gráficos tipo *boxplot* para (B) módulo elástico (GPa), (C) deformação de ruptura e (D) tensão de ruptura das amostras de filme celulose-grafite. Ensaio realizado com velocidade de 60 mm/min. .... 56
- Figura 5.16 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes compósitos celulose-grafite; Seção transversal do filme contendo (A) 1 %, (B) 5 % e (C) 50 % em massa de grafite; Imagem superficial do lado (D) superior e (E) inferior do filme contendo 50 % em massa de grafite (barras de escala equivalem a 50  $\mu\text{m}$ ). .... 57
- Figura 5.17 – (A) Esquema do processo de produção de filmes por espalhamento por lâmina e cálculo de taxa de cisalhamento; (B) Curvas representativa de tensão (MPa) vs deformação (adimensional) de ensaio

de tração de amostras de filmes (CNF) realizados nas direções paralela e perpendicular à direção de produção dos filmes.....	59
Figura 5.18 – (A) Curvas representativa de tensão (Mpa) vs deformação (adimensional) em ensaio de tração de amostras de filmes compósitos de celulose contendo óxido de grafeno com teor variando de 0 a 5 % em relação à massa de celulose; Gráficos tipo <i>boxplot</i> para (B) módulo elástico (GPa), (C) deformação de ruptura e (D) tensão de ruptura das amostras de filme celulose-óxido de grafeno. Ensaio realizado com velocidade de 10 mm/min.....	60
Figura 5.19 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes compósitos celulose-óxido de grafeno; Seção transversal da amostra (A) CNF e compósitos com conteúdo de (B) 1% e (C) 5 % em massa de óxido de grafeno (barras de escala equivalem a 30 $\mu\text{m}$ ); Imagem superficial dos compósitos contendo (D) 1% e (E) 5 % em massa de óxido de grafeno (barras de escala equivalem a 50 $\mu\text{m}$ ).....	61
Figura 5.20 – Gráficos tipo <i>boxplot</i> com resultado de permeabilidade ao vapor de água das amostras de filmes compósitos de matriz celulósica contendo diferentes teores de grafite (1, 5 e 50 % em massa) e de óxido de grafeno (1 e 5 % em massa).....	62
Figura 5.21 – Amostras de filamentos de matriz celulósica produzidos por fiação contínua e complexação iônica com cloreto de cálcio (A) durante secagem e (B) após secagem. ....	65
Figura 5.22 – Imagem de segmentos de filamentos produzidos a partir das dispersões de (A) celulose MFC e seus compósitos com teor de (B) 1 % e (C) 5 % de óxido de grafeno e de (D) 1 % e (E) 5 % de laponita. Os conjuntos são apresentados em ordem crescente de taxa de cisalhamento e diâmetro de agulha no processo de fiação, como indicado em (F). ...	67
Figura 5.23 – Imagem de filamentos produzidos a partir das dispersões de celulose CNF e seus compósitos fiados com agulha de 0,58 mm de diâmetro. CNF fiada à taxa de cisalhamento de (A) 100 $\text{s}^{-1}$ e (B) 1000 $\text{s}^{-1}$ ; compósito com teor de óxido de grafeno de 1 % em massa fiado à taxa de (C) 100 $\text{s}^{-1}$ e (D) 1000 $\text{s}^{-1}$ ; compósito com teor de óxido de grafeno de 5 % em massa fiado à taxa de (E) 100 $\text{s}^{-1}$ e (F) 1000 $\text{s}^{-1}$ . ....	68

Figura 5.24 – Curvas representativa de tensão (MPa) vs deformação (adimensional) em ensaio de tração de amostras de filamentos compósitos de celulose (contendo óxido de grafeno e laponita com teor variando de 0 a 5 % em relação à massa de celulose) fiados com agulha de diâmetro 0,58 mm, com taxa de cisalhamento de (A)  $1 \text{ s}^{-1}$ , (B)  $10 \text{ s}^{-1}$ , (C)  $100 \text{ s}^{-1}$ , (D)  $1000 \text{ s}^{-1}$  e (E)  $10000 \text{ s}^{-1}$ ..... 70

Figura 5.25 – Gráficos tipo *boxplot* com resultados de (A, D, G, J e M) módulo elástico (GPa), (B, E, H, K e N) deformação de ruptura e (C, F, I, L e O) tensão de ruptura (MPa) das amostras de filamentos compósitos de celulose (●MFC, ●MFC-1GO, ●MFC-5GO, ●MFC-1L e ●MFC-5L, respectivamente) fiados com agulha de diâmetro 0,58 mm, com taxa de cisalhamento de  $1 \text{ s}^{-1}$  a  $10000 \text{ s}^{-1}$ . ..... 71

Figura 5.26 – Curvas representativa de tensão (MPa) vs deformação (adimensional) em ensaio de tração de amostras de filamentos compósitos de celulose (contendo óxido de grafeno e laponita com teor variando de 0 a 5 % em relação à massa de celulose), fiados com agulha de diâmetro 1,60 mm, com taxa de cisalhamento de (A)  $100 \text{ s}^{-1}$  e (B)  $1000 \text{ s}^{-1}$ . Gráficos tipo *boxplot* com resultados de (C e F) módulo elástico (GPa), (D e G) deformação de ruptura e (E e H) tensão de ruptura (MPa) das amostras de filamentos de celulose MFC e óxido de grafeno e laponita, fiados com agulha de diâmetro 1,60 mm, com taxa de cisalhamento de  $100 \text{ s}^{-1}$  e  $1000 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. .... 72

Figura 5.27 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura superficial de amostras de filamentos MFC e seus compósitos contendo laponita no teor de 5 % em relação à massa de celulose, fiados com agulha de diâmetro 0,58 mm, com taxa de cisalhamento de (A)  $1 \text{ s}^{-1}$ , (B)  $10 \text{ s}^{-1}$ , (C)  $100 \text{ s}^{-1}$ , (D)  $1000 \text{ s}^{-1}$  e (E)  $10000 \text{ s}^{-1}$  e com agulha de diâmetro 1,60, com taxa de cisalhamento (F)  $100 \text{ s}^{-1}$  e (G)  $10000 \text{ s}^{-1}$ ..... 74

Figura 5.28 – Curvas representativa de tensão (MPa) vs deformação (adimensional) em ensaio de tração de amostras de filamentos compósitos de celulose (contendo óxido de grafeno com teor variando de 0 a 5 % em relação à massa de celulose) fiados com taxa de cisalhamento de (A)  $100 \text{ s}^{-1}$  e (B)  $1000 \text{ s}^{-1}$ ; Gráficos tipo *boxplot* com resultados de (C)

e (D) módulo elástico (GPa), (E) e (F) deformação de ruptura e (E) e (H) tensão de ruptura (MPa) das amostras de filme celulose-óxido de grafeno.

..... 75



## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas aplicações de materiais de origem natural é de grande interesse para diversos setores da indústria. A nanocelulose é um biopolímero com potencial de atender às demandas tecnológicas de pesquisa nacionais e internacionais, devido às suas propriedades físico-químicas, estrutura química que permite diversas rotas de funcionalização e sua abundância [1]. Adicionalmente, exibe excelentes propriedades mecânicas (elevada resistência à tração e módulo elástico) e é biocompatível [2]. Assim, possíveis aplicações da nanocelulose abrangem as indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica, médica, de embalagens e engenharia de nanocompósitos em geral. Exemplos práticos de pesquisas envolvendo aplicações para nanocelulose são modificadores reológicos para dispersões de alimentos ou cosméticos, bandagens para cicatrização de ferimentos, com possibilidade de bioabsorção e liberação controlada de fármacos, próteses de tecidos humanos, hidrogéis para tratamento de água e recuperação de corantes, construção de *scaffolds* para cultivo de células e optoeletrônica flexível[2]–[5].

Além de suas propriedades atraentes, a utilização de materiais celulósicos é de interesse econômico e ecológico pela abordagem da economia sustentável [6]. A celulose pode ser obtida de madeiras, porém subprodutos agrícolas também são uma fonte interessante para produção de celulose. Primeiramente, não competem com a demanda da indústria moveleira, construção civil ou de papel, por exemplo. Em segundo lugar, plantas fibrosas não madeira apresentam menor quantidade de lignina, principal material a ser removido no processo de separação da celulose. Assim, a celulose pode ser obtida de subprodutos vegetais que hoje são descartados ou utilizados na fabricação de produtos de baixo valor agregado, como ração animal ou biocombustíveis, com menor gasto energético e menor consumo de materiais químicos [7].

Por outro lado, o estudo de propriedades e utilização de materiais lamelares, tais como o grafite e argilas, é crescente devido à anisotropia intrínseca a essas estruturas e propriedades multifuncionais que essas estruturas inorgânicas podem apresentar. Materiais bidimensionais são uma classe de materiais lamelares, caracterizados pela estrutura formada por poucas

camadas atômicas e em que as forças interatômicas ao longo deste plano são mais fortes que as forças na direção de empilhamento. Aplicações em armazenamento de energia, eletrônica leve e flexível, dispositivos e sensores, embalagens inteligentes, entre outras, são potenciais aplicações de materiais lamelares [8]–[12].

Portanto, a união dessas duas classes de materiais traz desafios únicos para obtenção de novas tecnologias de interesse de diversas áreas de aplicação. Como para todo material compósito, o primeiro desafio na preparação de composições é a dispersão e distribuição da carga inorgânica em meio à matriz polimérica. Outra variável de importância é o limite de carga que a matriz é capaz de sustentar. Além disso, a determinação de condições de processamento também é peça fundamental para produção de compósitos com as propriedades desejadas.

Dessa forma, para atingir o objetivo deste trabalho (que visa obter compósitos de partículas inorgânicas lamelares dispersas em matriz de celulose de bagaço de cana-de-açúcar) foi necessário análises em diversas etapas de obtenção do material para determinação de condições de processamento e composição que fornecessem as propriedades desejadas ao material.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Síntese dos Conceitos Fundamentais

#### 2.1.1 Celulose

A celulose é um biopolímero produzido por vegetais, tunicados, algas e bactérias. Nas plantas, a celulose está disposta nas paredes celulares das fibras de madeiras (e outras plantas não-madeiras), na forma cristalina e amorfa, juntamente com outros componentes como lignina, hemicelulose e ceras, como esquematizado na Figura 2.1. Esta estrutura hierárquica e anisotrópica confere a grandes árvores elevada resistência e flexibilidade específica [1].

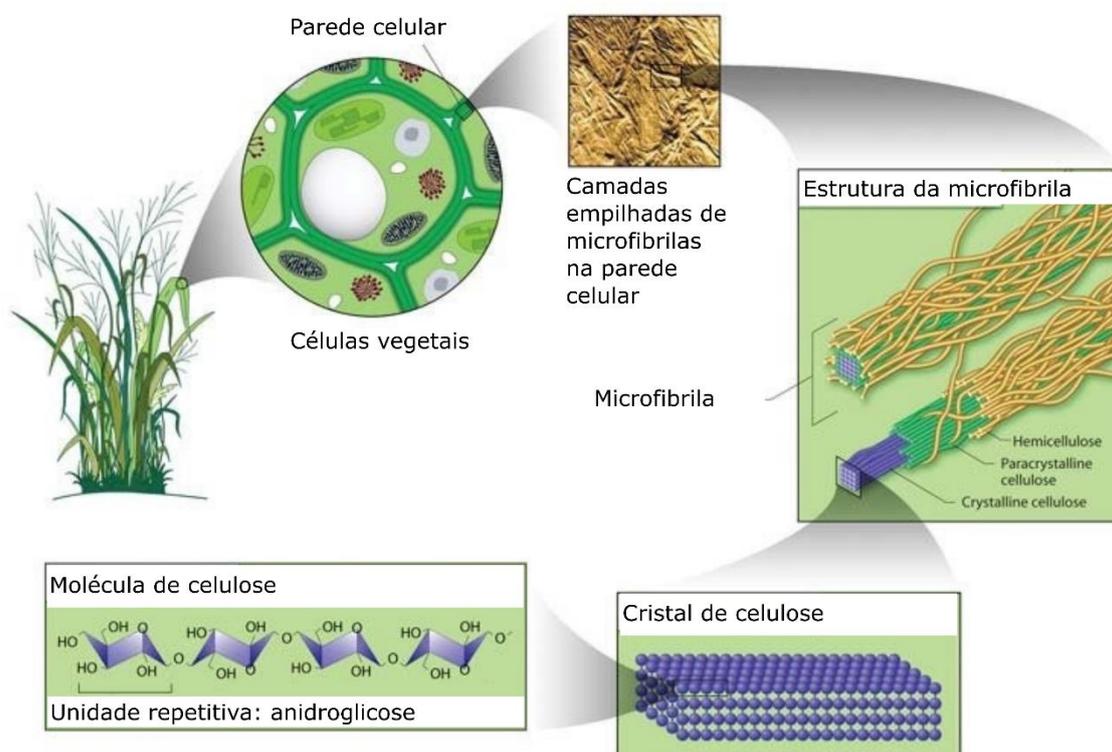


Figura 2.1 – Estrutura hierárquica da madeira, partindo da árvore até a molécula de celulose (adaptado de [13]).

A macromolécula de celulose deve ser descrita em três níveis estruturais: molecular, supramolecular e morfologia. Com um único mero, a celulose é um dos polissacarídeos de estrutura mais simples, formado por unidades de anidroglicose (AGU), na forma  $\beta$ -D-Glicose. Os anéis são unidos entre si por meio de ligação acetal entre os grupos hidroxilas equatoriais dos carbonos  $C_1$  e  $C_4$  de cada anel (chamada de ligação  $\beta$ -1,4), de forma que a cadeia assume

configuração sindiotática. Assim, o número de unidades de anidroglicose ao longo da cadeia dá o grau de polimerização (PD) da celulose, que pode variar de 300 a 10.000. Vale pontar que, por vezes, o dissacarídeo celobiose, formado por duas AGUs, é, equivocadamente, tratado como sendo a unidade de repetição da macromolécula [7], [14]–[16].

A presença de diversos grupos hidroxila na cadeia polimérica (três por mero, nos carbonos C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> e C<sub>6</sub>) e sua configuração sindiotática, favorece a existência de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, o que faz com que a macromolécula de celulose assumira conformação linear e permita aproximação e empacotamento das cadeias [15].

Por consequência, uma vez que a estrutura supramolecular da celulose depende grandemente da maneira com que as das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares são formadas, a celulose possui diversos alomorfos. Os cristais de celulose nativa podem ser encontrados em dois tipos de empacotamento do tipo paralelo: I<sub>α</sub>, que possui estrutura triclínica e é comum aos organismos mais primitivos (algas e bactérias), e I<sub>β</sub>, de estrutura termodinamicamente mais estável, monoclínica e presente nos vegetais [15]. Outros alomorfos da celulose (II, III<sub>1</sub>, III<sub>2</sub>, IV<sub>1</sub> e IV<sub>2</sub>) podem ser obtidos a partir da celulose nativa através de transformações físico-químicas, como indicado pelo esquema na Figura 2.2.

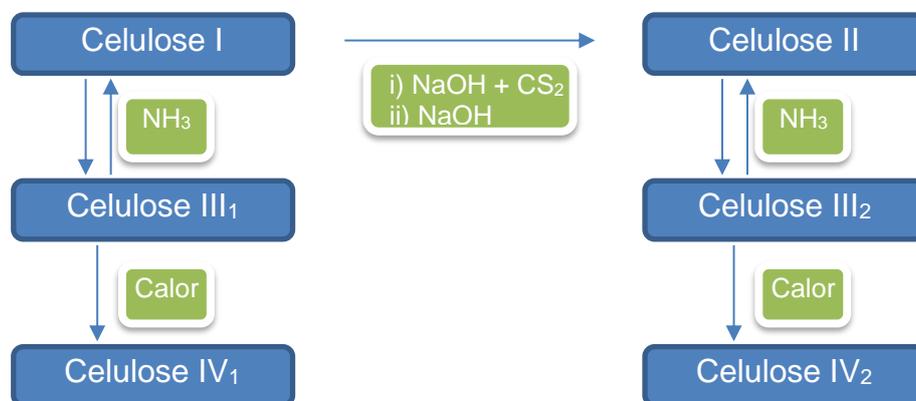


Figura 2.2 – Esquematização das transformações alomórficas da celulose.

A estrutura celulósica é muito estável devido à disposição das ligações de hidrogênio intermoleculares. Na Figura 2.3 a seguir está esquematizada a

diferença de geometrias das ligações de hidrogênio entre o empacotamento paralelo da celulose I e antiparalelo da celulose II, das quais a segunda é a mais termodinamicamente estável dentre todos os alomorfos [15], [16].

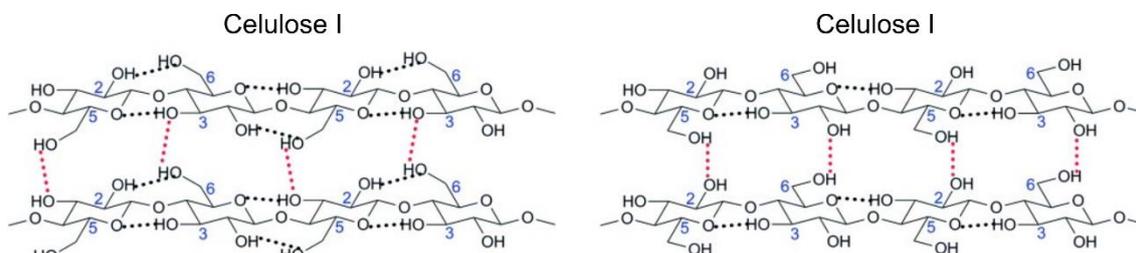


Figura 2.3 – Representação da molécula de celulose e das ligações de hidrogênio intramoleculares (destacadas em pontilhado azul) e intermoleculares (destacadas em pontilhado vermelho) nas conformações celulose I e celulose II.

Por fim, a morfologia da celulose pode ser descrita como consequência da sua estrutura molecular e supramolecular. A rigidez e configuração linear das cadeias juntamente com o forte empacotamento devido à concentração de ligações de hidrogênio intermoleculares permite a formação de longas (escala micrométrica) fibrilas de celulose. Estas por sua vez, também são atraídas umas às outras, formando fibras de celulose. Portanto, a celulose apresenta estrutura hierárquica, na qual as moléculas de celulose estão empacotadas por meio das fortes ligações de hidrogênio intermoleculares, em grupos cada vez maiores, até que se formem as fibras de celulose.

Assim, de acordo com sua forma ou origem, a nanocelulose pode ser classificada em três principais grupos: nanocristais, fibrilada e bacteriana. A celulose nanocristalina é composta por nanocristais de celulose (*CNC cellulose nanocrystals*) de diâmetro de 5 a 70 nm e comprimento que varia entre 100 e 250 nm (quando de fonte vegetal). A celulose nanofibrilada (*NFC nanofibrillated cellulose*), por sua vez, é composta geralmente por 10 a 50 nanofibrilas de celulose, cujo diâmetro total varia entre 5 e 60 nm e tem comprimento de vários micrômetros. Finalmente, a celulose bacteriana (*BC bacterial cellulose*) é composta por uma rede tridimensional de fibras de nanocelulose com diâmetros de 20 a 100 nm [1]–[3], [17].

Enquanto a celulose nanocristalina é composta apenas por cristais (com cristalinidade maior que 90%), as nanofibrilas de celulose apresentam regiões

amorfas intercaladas às regiões cristalinas ao longo das fibrilas e podem conter 50% de volume desordenado. Devido às diferenças na microestrutura, CNCs apresentam módulo elástico entre 130 e 250 GPa enquanto NFCs tem módulo de 10 a 17 GPa, dependendo da orientação e porosidade do material [2], [17]. A Figura 2.4 apresenta uma comparação das propriedades mecânicas dos materiais de nanocelulose com outros grupos de materiais.

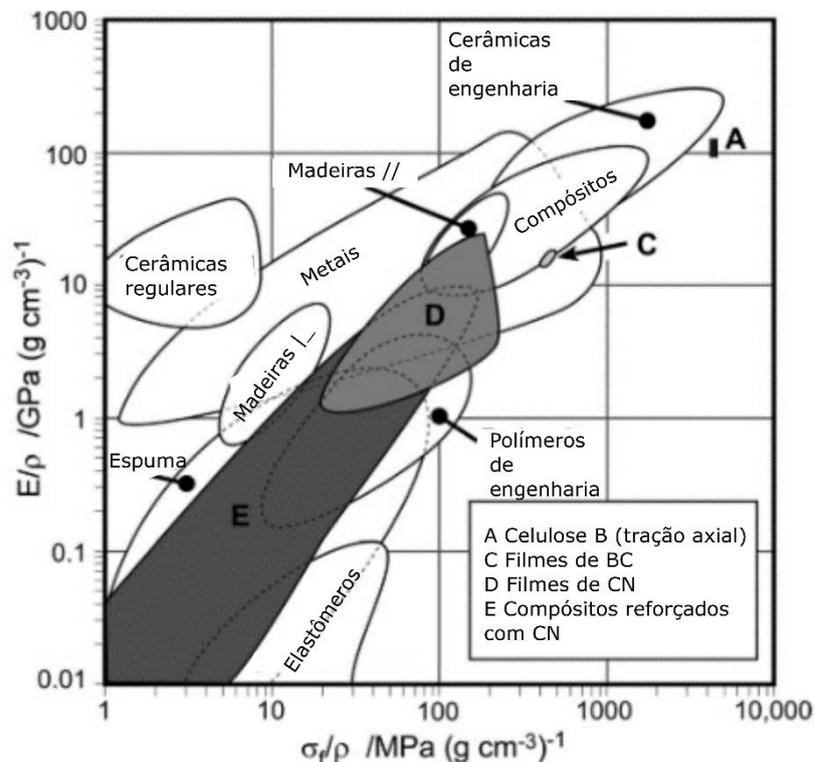


Figura 2.4 – Diagrama de Ashby de módulo elástico específico *versus* resistência à tração específica de diversos grupos de materiais. São destacados a celulose cristalina (tipo I $\beta$ ), filmes de celulose bacteriana (BC) e de nanopartículas de nanocelulose (CN) e compósitos reforçados com nanopartículas de celulose (CNC e CNF) (adaptado de [14]).

### 2.1.2 Extração de Celulose e Obtenção de Nanocelulose

A obtenção da celulose ocorre em duas etapas. A primeira é a purificação da componente celulose, isto é, separação da celulose dos demais elementos constituintes da estrutura da matéria-prima. O segundo passo é a separação material celulósico no formato fibrilar ou cristalino.

Diversas rotas de extração de celulose por meio de rota química ou enzimática foram desenvolvidas. Especificamente, na extração da celulose de matéria-prima vegetal por meio da reação de polpação Organosolv, a celulose é

separada dos demais materiais constituintes da estrutura vegetal sem danificação de sua estrutura química. Em um reator, uma mistura de bagaço vegetal, água e álcool etílico é aquecida e submetida a pressão elevada, o que leva ao cozimento da biomassa em meio ao solvente. Assim, ocorre a remoção dos componentes que se encontram entre as fibras de celulose. O material removido, rico em lignina e hemicelulose pode ser tratado para obtenção de lignina e recuperação de solvente [18].

Após a reação de polpação, a polpa de celulose ainda passa pelo processo de branqueamento com hidróxido de sódio para remoção de lignina residual, que lhe confere cor. A polpa de celulose resultante é um material utilizado na produção de papéis.

Porém, o interesse tecnológico está no próximo degrau da escala hierárquica do material vegetal, na escala nanométrica da celulose. Assim, a polpa é submetida a processos químicos e físicos para obtenção dos diferentes tipos nanocelulose.

Os desafios na obtenção da celulose na escala nanométrica estão no elevado consumo energético, geração de resíduos químicos e perda de propriedades da nanocelulose, seja por diminuição na cristalinidade ou no comprimento das nanopartículas. Algumas rotas de transformação química foram desenvolvidas para alterar a superfície da molécula de celulose com objetivo de criar repulsão eletroquímica entre as fibrilas de celulose para, assim, facilitar a obtenção de nanocelulose. Em geral, reações de substituição de grupos hidroxilas disponíveis na superfície das moléculas de celulose por grupos funcionais aniônicos são realizadas, com dois efeitos principais: primeiramente as forças de atração entre as cadeias são diminuídas, pois há menor concentração de hidroxilas disponíveis para ligação de hidrogênio intermolecular; em segundo lugar, em meio aquoso, a superfície das moléculas adquire caráter aniônico que gera forças repulsivas entre as cadeias. Esses efeitos facilitam a desfibrilação mecânica da celulose, contudo, se não forem limitados à superfície das nanofibrilas e nanocristais, podem implicar em alteração da estrutura da nanocelulose e perda em propriedades mecânicas [4], [17].

Diversos tratamentos químicos também podem ser aplicados aos nanocristais de celulose após sua obtenção com intuito de melhorar a qualidade da dispersão de partículas no solvente ou atribuir novas propriedades ao material, como ao funcionalizar a superfície de nanocelulose com eletrólitos ou polímeros [4].

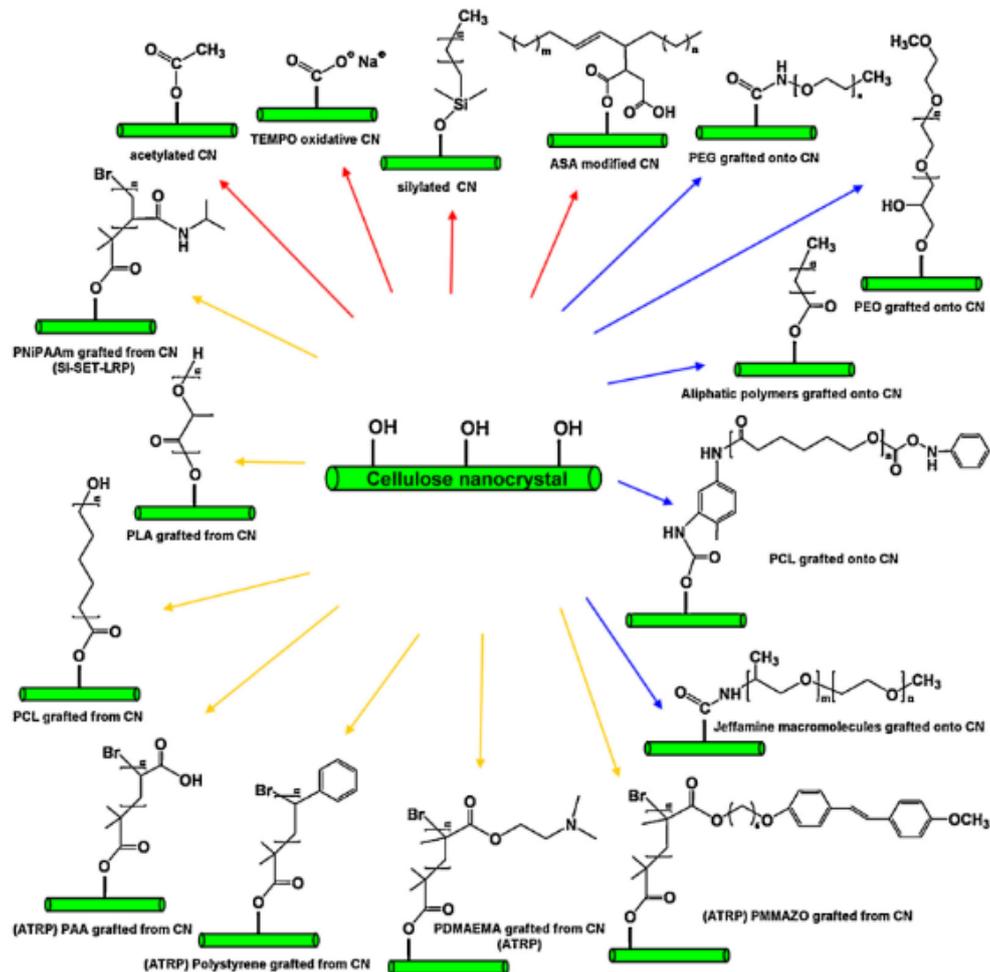


Figura 2.5 – Modificações químicas comuns da superfície de nanocelulose. As setas em vermelho indicam reações de substituição dos grupos hidroxila, em azul, as reações de funcionalização de polímeros sobre a celulose e em amarelo, reações de funcionalização a partir de polimerização (adaptado de [1]).

Rotas de processamento mecânico, por sua vez, buscam quebrar as fibras de celulose através de força mecânica, almejando obter fibrilas de nanocelulose individualizadas. A polpa de celulose é submetida a vários ciclos em equipamentos mecânicos como moinhos, homogeneizadores de alta pressão ou microfluidizadores, sonda ultrasônica e moinhos criogênicos. Assim, a cada

ciclo, as partículas têm seu tamanho reduzido e apresentam distribuição diâmetro mais uniforme, porém pode ocorrer diminuição na cristalinidade e comprimento do material [1], [4], [19]–[25].

Atualmente, a celulose nanocristalina é obtida através da reação de hidrólise ácida, que envolve a remoção das regiões amorfas das fibrilas de celulose, resultando em cristais de nanocelulose após filtração e remoção do solvente ácido. Por outro lado, a celulose micro ou nanofibrilada é obtida por meio de processamentos mecânicos, tratamentos químicos ou uma combinação de ambos[3].

### **2.1.3 Aplicações para a nanocelulose**

O potencial para aplicações da nanocelulose é vasto e vai além da indústria papelreira. Primeiramente, a elevada resistência mecânica específica despertou o interesse de diversos pesquisadores que estudam a atuação da nanocelulose (NFC ou CNC) como nanoreforço em compósitos de matrizes poliméricas. A transparência dos filmes celulósicos aliada às suas propriedades mecânicas também atraiu pesquisas para aplicações em embalagens, recobrimento de filmes e papéis para impermeabilização e barreira a vapores d'água e substrato para optoeletrônica flexível e sensores [1]–[3].

A biocompatibilidade e atoxicidade do material celulósico permite aplicações na área alimentícia, cosmética, farmacêutica e médica. É comumente usado como espessante e estabilizante em alimentos e cosméticos. Hidrogéis de celulose servem como meio de cultura celular, tanto para estudos de citotoxicologia quanto para cultivo de tecidos para implantes, próteses de vasos sanguíneos e curativos respiráveis. Além do suporte mecânico, as estruturas de celulose também podem atuar com liberação controlada de fármacos ou plataforma bioabsorvível para o crescimento celular *in situ* de tecidos [2], [5], [26].

Uma aplicação da nanocelulose que atrai atenção de pesquisadores é de suporte para nanopartículas inorgânicas em dispersões [3]. Sabe-se que as nanopartículas apresentam elevada tensão superficial e, portanto, a tendência de formar aglomerados. Foi mostrado que dispersões de nanocelulose podem sustentar grandes concentrações de nanopartículas inorgânicas (a base de

carbono, como grafite e nanotubos de carbono, e argilas) formando suspensões estáveis. Essas dispersões podem ser usadas para fabricar tintas eletrônicas ou filmes multifuncionais de celulose [27]–[30].

Outra área de pesquisa é a orientação de filmes celulósicos, uma vez que a orientação dos nanocristais e nanofibras traz anisotropia ao material, o que resulta em melhores propriedades mecânicas para os filamentos/filmes [3], [31]–[33].

#### **2.1.4 Nanocompósitos de Celulose**

Classicamente, compósitos são materiais multifásicos, compostos por ao menos dois materiais que diferem na natureza de sua composição química e/ou em sua forma, essencialmente insolúveis entre si, unidos para obter propriedades que não seriam possíveis de serem atingidas pelos componentes de forma individual. Os nanocompósitos são uma classe especial de materiais compósitos na qual as cargas dispersas na matriz apresentam ao menos uma dimensão na escala nanométrica. Essa particularidade é responsável pela dependência não linear na melhoria das propriedades do nanocompósito com o aumento da fração volumétrica do reforço na matriz [34], [35].

O exemplo mais básico de compósitos (ou nanocompósitos) são os de matriz polimérica com dispersão de partículas inorgânicas. Nesse caso os dois componentes diferem quanto à classe de material – orgânico e inorgânico, respectivamente. Porém existem compósitos em que os componentes são da mesma classe de materiais, como é o caso de compósitos poliméricos reforçados com fibras de celulose. Apesar de ambos serem materiais orgânicos, a estrutura da celulose faz com que seja possível diferenciá-la da matriz, seja devido ao formato fibrilar ou à elevada rigidez.

Nanocompósitos de matriz celulósica, por outro lado, são estudados para aumento de resistência mecânica dos chamados nanopapéis, para aumento de barreira a gases em embalagens e para formação de estruturas funcionais em sinergia com a matriz celulósica, atribuindo, por exemplo, condutividade elétrica ou térmica ao material compósito. Exemplos de nanopartículas estudadas pela comunidade são talco, gibsita hexagonal, carbono grafite, nanotubos de

carbono, argila montmorilonita, ZnO e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , com concentrações variando de menos de 1% até 75% em massa [24], [29], [36]–[42].

### **2.1.5 Partículas Inorgânicas Lamelares e Bidimensionais**

O interesse atual nos materiais lamelares e bidimensionais (2D) reside na anisotropia e nas propriedades multifuncionais, resultantes da combinação da geometria, composição e escala nanométrica, que possibilitam aplicações em condução e armazenamento de energia, produção de energia limpa, sensores, embalagens inteligentes, entre outros [9]–[12].

Enquanto os materiais lamelares são compostos pelo empilhamento organizado de diversas camadas de materiais 2D, a organização atômica dos materiais bidimensionais é homogênea ao longo de duas dimensões e as forças de ligações ao longo da dimensão disponível para empilhamento é significativamente inferior.

Como exemplo clássico de material 2D temos o grafeno, enquanto o nanoplaquetas de grafite são materiais lamelares compostos por camadas de grafeno empilhadas. Apesar de terem estrutura semelhante, o fato do grafeno ser (idealmente) composto por uma camada atômica faz com que as propriedades do material sejam dominadas pela estrutura eletrônica do material [8].

Argilominerais são outro exemplo de materiais lamelares, caracterizados pelo empilhamento alternado de estruturas iônicas octaédricas e tetraédricas. As argilas montmorilonita e laponita apresentam estruturas tetraédricas de sílica que se intercalam a uma estrutura octaédrica de alumina ou magnésia, respectivamente. Por se tratar de um material natural, a composição das argilas pode variar de acordo com a sua origem. Por isso há grande vantagem em se trabalhar com a Laponita, pois sendo um material sintético, há menor variabilidade na composição e estrutura do material [43].

Em particular, a laponita é um material interessante para ser utilizado em composições de dispersões aquosas. Primeiramente, porque se trata de um material sintético, o que elimina variações de composição atreladas à origem de coleta da argila. Além disso, a laponita forma uma estrutura auto-ordenada

quando dispersa em água. O empilhamento dos tetraedros e octaedros forma partículas lamelares que apresentam carga negativa em sua face e cargas positivas nas bordas. Com isso, a dispersão de laponita é capaz de formar uma dispersão tipo gel bastante estável, sustentada pela estrutura de “castelo de cartas”, apresentada na Figura 2.6[44].

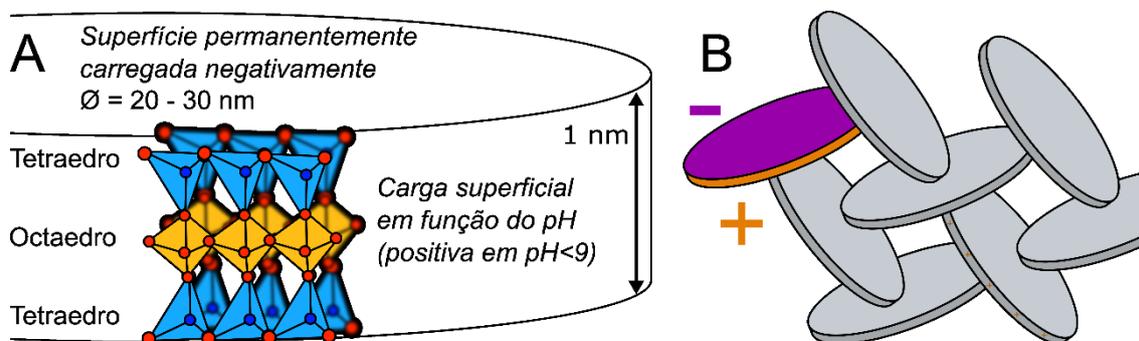


Figura 2.6 – (A) Esquemática da partícula de laponita e (B) estrutura de castelo de cartas.

## 2.2 Revisão da Literatura

### 2.2.1 Obtenção da dispersão de nanocelulose e nanopartículas

#### 2.2.2 Oxidação TEMPO

Esta rota química foi desenvolvida para facilitar a obtenção de NFC por desfibrilação mecânica. A polpa de celulose branqueada passa pelo processo de oxidação auxiliada por TEMPO (oxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina) para a adição de grupos carboxilatos na superfície das fibras. Como indicado na Figura 2.7 a seguir, apenas grupos hidroxilas estericamente disponíveis podem ser oxidados, de modo que a estrutura da fibrila de celulose se mantenha inalterada.

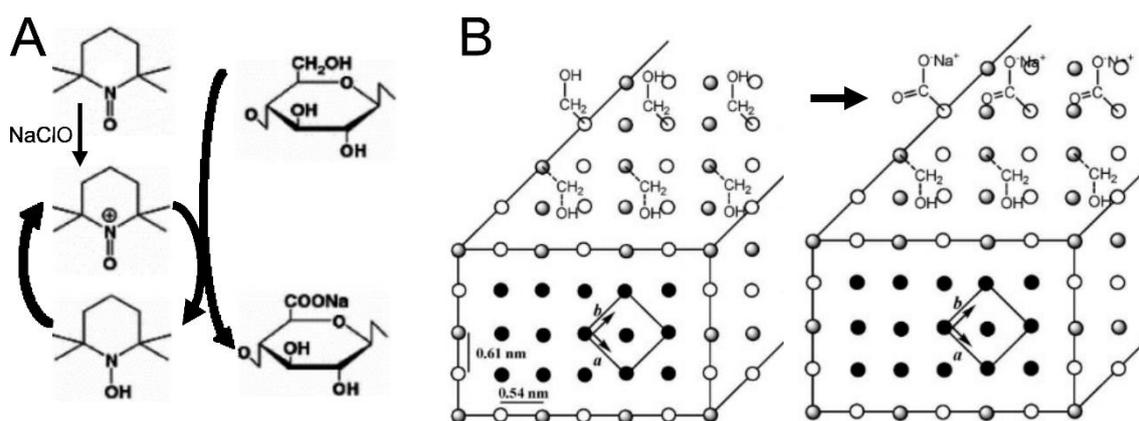


Figura 2.7 – (A) Esquemática da reação de oxidação assistida por TEMPO em presença de NaClO; (B) Superfície da celulose antes e depois da oxidação: apenas algumas unidades hidroxila da superfície são acessíveis à reação de oxidação (indicadas pelos círculos brancos), enquanto outras unidades superficiais e do interior da fibrila (círculos cinzas e pretos, respectivamente) estão estericamente indisponíveis (adaptado de [4] e [45]).

A reação química foi aprimorada pelos pesquisadores e foi demonstrado que a substituição da hidroxila (O-H) pelo grupo funcional carboxilato ( $\text{C}=\text{OO}^- \text{Na}^+$ ) reduz as forças intermoleculares que sustentam os aglomerados de fibrilas, possibilitando a separação de fibrilas individualizadas com subseqüentes tratamentos mecânicos brandos [4], [46], [47].

### 2.2.3 Microfluidização

Após o tratamento de modificação superficial da polpa celulósica, tratamentos mecânicos são utilizados quebra dos aglomerados e desfibrilação da estrutura hierárquica da celulose. O equipamento chamado microfluidizador trata-se de um tipo homogeneizador de alta pressão, em que a tecnologia *Microfluidizer*<sup>TM</sup> garante redução de tamanho de partículas e distribuição de tamanho mais estreita. Nos homogeneizadores de alta pressão (Figura 2.8), o material em suspensão é bombeado até uma válvula de largura regulável através da qual deve fluir. O choque com o fundo da válvula e as forças cisalhantes para passar pela pequena abertura fazem com que os materiais sejam quebrados em unidades menores. No caso do microfluidizador, a separação e/ou quebra das partículas ocorre na câmara de interação: a suspensão é bombeada através de

canais de geometria fixa que garante elevadas taxas de cisalhamento, impacto e cavitação. A pressão interna no equipamento pode chegar a 30000 psi.

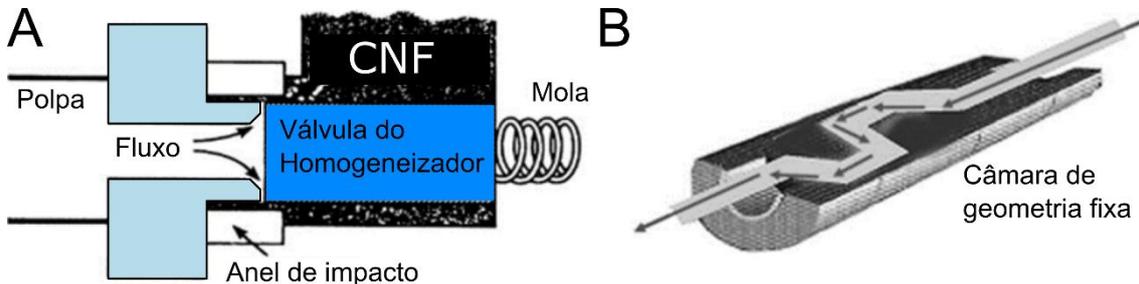


Figura 2.8 – Esquematização de processamentos mecânicos para delaminação das paredes celulares vegetais e obtenção de MFC. (A) Válvula de pressão de homogeneizador de alta pressão; (B) Câmara de interação do homogeneizador de alta pressão tipo microfluidizador (adaptado de [2]).

O tratamento mecânico da celulose permite a obtenção de estruturas mais finas à medida que o material é processado repetidas vezes. Porém também ocorre quebra do comprimento das fibras devido à agressividade do processamento, o que por sua vez prejudica as propriedades mecânicas do material. Assim, há uma condição ótima de processamento na qual a estrutura mais fina é obtida (nanofibrilas) com a menor quebra de comprimento de cadeia [1], [2], [4], [17], [19]–[25], [27], [39], [42], [48], [49].

De maneira semelhante, o processo de microfluidização também pode ser aplicado para separação de aglomerados e redução de tamanho de partículas inorgânicas. Em outro estudo, pesquisadores reportaram a esfoliação de partículas de grafite em dispersão aquosa para fabricação de tintas condutivas. O fluxo turbulento e cisalhante foi capaz de esfoliar as camadas de grafite até a obtenção de nanopartículas lamelares finas (espessura inferior a 4 nm), chamadas de grafeno com poucas camadas (FLG *few layer graphene*). Após a esfoliação, a dispersão de FLG foi estabilizada com material celulósico para produção de tintas e pastas condutoras [41], [42].

#### 2.2.4 Produção e dispersão de nanocompósitos de matriz celulósica

A celulose é muito utilizada como reforço em compósitos poliméricos, porém também pode ser utilizada como matriz. Neste caso, as partículas adicionadas à celulose podem atuar para um reforço mecânico, porém há

oportunidades de conferir novas funcionalidades para o material celulósico, como por exemplo, condução elétrica.

Para que as propriedades alvo do material compósito sejam alcançadas, é essencial ter uma boa distribuição das partículas na matriz. Como em muitos casos a conformação de materiais celulósicos se dá pela manipulação de dispersões aquosas, a escolha das partículas deve levar em consideração a interação com a água e a celulose. Uma das aplicações comerciais de dispersões de celulose é a modificação reológica de produtos cosméticos ou alimentícios, devido à rede tridimensional que as cadeias de celulose formam em dispersão. Então as partículas a serem adicionadas à dispersão devem ter boa interação com a celulose, para que possam ser bem distribuídas e manter-se estáveis na dispersão sustentada.

Em alguns casos, a orientação das partículas presentes na dispersão (celulose e carga) é interessante para conferir propriedades anisotrópicas ao material resultante. Ao orientar os nanocristais e nanofibrilas, o material torna-se mais resistente uma vez que permite o empilhamento das cadeias de forma mais ordenada e aumenta as forças intermoleculares. Outra possibilidade é a orientação dos materiais lamelares que além de contribuir para a anisotropia de propriedades mecânicas, pode também aumentar a eficiência de outras funcionalidades, como barreira a permeação de gases e condutividade elétrica.

Há diversos estudos envolvendo a orientação de filamentos e filmes celulósicos através de campos magnéticos e elétricos, fluxos cisalhantes e elongacional de dispersões e deformação plástica de filmes úmidos (antes da secagem total ou cura do material) [25], [31]–[33], [50], [51]. A Figura 2.9, a seguir, apresenta alguns exemplos de estudos de orientação de nanocelulose.

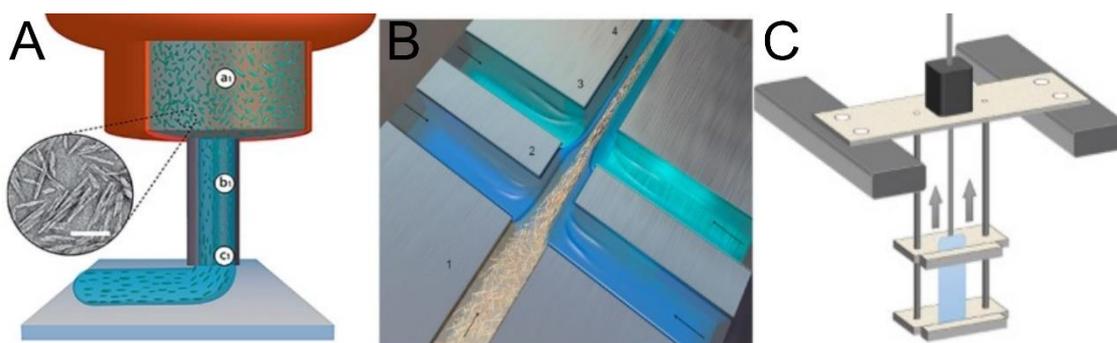


Figura 2.9 – Esquemática de processamentos utilizados para conferir orientação a materiais de nanocelulose. (A) alinhamento de nanocristais de celulose (CNC) por fluxo cisalhante em impressão 3D (Imagem de MET com escala de 100 nm) (adaptado de [51]); (B) orientação de nanofibrilas de celulose (CNF) em fluxo elongacional causado pelo fluxo de água deionizada (azul) e ácido (verde) (adaptado de [25]); (C) alinhamento de nanocristais de celulose em filme úmido de matriz carboximetilcelulose (adaptado de [33]).

Foi demonstrado que, com diferentes tipos de estímulo externo, é possível orientar as nanopartículas de celulose, contudo, após a orientação das dispersões, é necessário impedir que as nanopartículas retornem ao estado desorientado durante a remoção do solvente.

No caso do método evaporação de solvente, por meio de aplicação de campo magnético forte, pesquisadores foram capazes de induzir e manter o alinhamento de cristais de nanocelulose até completa evaporação de solvente da dispersão de PVA/CNC estudada. Em outros estudos, o alinhamento da estrutura de filmes de celulose se deu através do inchamento dos filmes por solvente seguido de secagem dos filmes sob deformação mecânica [14], [33].

Também foi demonstrado que é possível obter compósitos de matriz nanocelulose com nanopartículas com controle da orientação ao alterar fatores como compatibilidade entre carga e matriz e condições de processamento, contudo ainda em pequena escala e de maneira lenta, como pelo processo de *dip coating* [29].

Por outro lado, métodos de orientação sob fluxo também foram estudados. Orientação por fluxo cisalhante ocorre quando um líquido flui por canais estreitos, semelhante ao processo de impressão 3D de filamentos. Os estudos observam que o tempo de aplicação de uma força para orientar as nanopartículas de celulose varia inversamente com a magnitude do cisalhamento aplicado e diretamente com a concentração de nanopartículas

presentes na dispersão. Além disso, maiores concentrações de celulose resultaram em uma dispersão mais viscosa, necessitando maior força para fluir [51]. Em outro estudo, foi desenvolvido um dispositivo no qual fibrilas de celulose são orientadas por meio de fluxo elongacional, causado pelo encontro de frentes de fluxo perpendiculares ao fluxo principal. Neste caso, o encontro de fluxos aproxima a fibrilas entre si no centro do canal de fluxo [25].

No caso dos processos de orientação sob fluxo, diversos métodos para impedir que as nanopartículas retornem ao estado desorientado durante remoção do solvente foram utilizados, como secagem acelerada da dispersão, por meio de liofilização por exemplo, ou coagulação das nanopartículas de celulose por alteração do pH da dispersão ou por reação com os grupos funcionais na superfície da nanocelulose [14], [29].

Foi observado que o maior grau de orientação das nanopartículas gerou maior resistência à tração e maior módulo elástico, como previsto por cálculos teóricos. Por exemplo, o modelo de Halpin-Tsai prevê como se dá a contribuição na resistência mecânica de um material compósito de acordo com a orientação das partículas de reforço. Um material não orientado (partículas dispostas de modo 100% aleatório) será reforçado, porém a contribuição é isotrópica. Por outro lado, um material 100% orientado será mais resistente que o material não-orientado, quando for solicitado na direção de orientação das partículas [14], [25], [51].

É de interesse tecnológico incorporar anisotropia de forma controlada no material usando materiais intrinsecamente anisotrópicos, como são as nanofibras de celulose e os materiais lamelares. Além do ganho em propriedades mecânicas, também pode conferir ao material celulósico novas características como, por exemplo, barreira a gases. Portanto, o presente projeto propõe a obtenção dispersões celulósicas e, a partir delas, produção de filmes e filamentos compósitos com nível de orientação variada em processos de escala laboratorial que permitam ser escaláveis no futuro.



### **3 OBJETIVOS**

O objetivo principal deste trabalho de doutorado é o estudo do comportamento de materiais celulósicos frente a diferentes condições de processamento e de composição.

Como objetivos específicos tem-se:

i) Determinação do melhor parâmetro de processo de microfluidização para obtenção das dispersões de CNF e consequências do processamento em excesso;

ii) A produção de filmes e filamentos de compósitos de matriz celulósica para estudo da orientação;

iii) Caracterização dos filmes e filamentos produzidos para avaliação dos efeitos dos parâmetros dos processos de produção sobre as propriedades dos materiais.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para atingir os objetivos descritos anteriormente, este trabalho foi dividido em quatro etapas que apresentam metas específicas bem definidas.

A primeira etapa do projeto se dedicou à produção de dispersões de nanocelulose em água. Buscou-se (i) acompanhar a evolução do tamanho das fibras de celulose ao longo das etapas de tratamento químico e mecânico, (ii) compreender como o número de ciclos de microfluidização afeta as propriedades químicas e estruturais das fibras de celulose e (iii) avaliar o comportamento das dispersões de celulose em água. Dessa forma foi possível definir os melhores parâmetros para produção das CNFs e os compósitos de interesse deste trabalho.

Em seguida, após a definição do parâmetro de processo de microfluidização mais adequado para produção das dispersões de celulose, a segunda etapa do projeto se dedicou à produção de dispersões de compósitos de celulose, variando-se o tipo e teor de partículas inorgânicas. Objetivo foi avaliar os efeitos dos diferentes tipos de nanopartículas sobre a reologia das dispersões.

A terceira etapa focou na produção de filmes de matriz celulósica (com e sem a incorporação de nanopartículas lamelares). O intuito foi produzir filmes autossustentados e investigar (i) a indução de orientação por cisalhamento na estrutura dos filmes e (ii) os efeitos dos diferentes tipos de nanopartículas sobre as propriedades mecânicas dos filmes.

Finalmente, a última etapa se debruçou sobre a produção de filamentos de matriz celulósica (com e sem a incorporação de nanopartículas lamelares). Nesta etapa, buscou-se avaliar (i) os efeitos dos diferentes tipos de nanopartículas sobre as propriedades mecânicas dos filamentos, (ii) os efeitos dos diferentes parâmetros de processamento sobre as propriedades mecânicas dos filamentos e (iii) a indução de orientação das partículas devido ao fluxo cisalhante e elongacional.

A descrição da metodologia experimental e caracterização dos materiais produzidos em cada etapa estão descritas nas seções a seguir.

## 4.1 Produção de Polpas e Dispersões Celulósicas

A produção das dispersões de celulose seguiu a sequência de procedimentos ilustrada no fluxograma apresentado na Figura 4.1. Os procedimentos experimentais estão descritos nas seções a seguir.

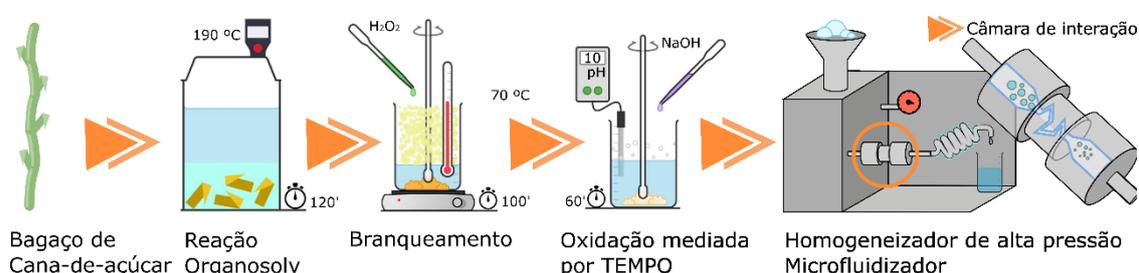


Figura 4.1 – Fluxograma experimental para produção de dispersões de celulose.

### 4.1.1 Materiais Utilizados

O bagaço de cana-açúcar foi fornecido pelo Laboratório Nacional de Biorrenováveis (LNBR) do centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais (LNBR – CNPEM), Campinas – SP – Brasil, que recebe bagaço de diversas indústrias alcooleiras da região. Os reagentes químicos foram adquiridos na Sigma-Aldrich/Merk e Synth caso não seja informado diferentemente. Informações detalhadas sobre pureza e fornecedores podem ser encontradas na disponível no APÊNDICE A.

### 4.1.2 Reação de polpação Organosolv

Inicialmente a celulose foi extraída do bagaço de cana-de-açúcar por meio da reação de polpação Organosolv, de acordo com procedimento descrito na literatura [52]. Após lavar as folhas do bagaço de cana-de-açúcar e remover resíduos de terra e pedras, o material (300 g) foi colocado em um reator Paar junto com uma mistura de água e etanol (3 L em partes iguais) e foi aquecido a 190 °C e 30 bar por 120 minutos. Depois do resfriamento do reator, a polpa de celulose foi separada do licor rico em lignina e açúcares por filtração e então foi tratada em um desintegrador em meio a uma solução de NaOH (5 L, 1 % m/m). Após a desintegração, a polpa foi lavada com auxílio de uma malha filtrante até que o pH neutro fosse atingido. Finalmente, a polpa úmida foi levemente centrifugada para remoção do excesso de água.

#### **4.1.3 Reação de branqueamento**

A reação de branqueamento da polpa de celulose seguiu metodologia descrita em literatura [53]. A polpa de celulose foi colocada em um béquer (5 L) onde foi adicionada uma solução de NaOH (500 mL, 5 % m/v). Esta mistura foi mantida a 70 °C e sob agitação mecânica enquanto uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (500 mL, 24% v/v) foi gotejada lenta e constantemente. Após o resfriamento da mistura (30 minutos), a dispersão foi lavada com auxílio de uma peneira até atingir pH neutro.

#### **4.1.4 Reação de oxidação mediada por TEMPO**

A reação de oxidação mediada pelo reagente TEMPO foi realizada de acordo com metodologia descrita na literatura [54]. A polpa de celulose branqueada foi dispersa em um béquer (5 L) em água deionizada (100 ml/g de celulose) na presença de TEMPO (0,016 g/g de celulose), NaBr (0,1 g/grama de celulose) e NaClO (5 mmol/grama de celulose). Sob agitação mecânica constante, a reação ocorreu em pH 10 (controlado pela adição de solução de NaOH) durante 130 minutos. Após o término da reação, o pH foi neutralizado com HCl para interromper a reação e a mistura foi deixada em repouso por 30 minutos. Então, a dispersão foi lavada com o auxílio de centrifugação, até obtenção de pH neutro. A dispersão final apresentou um teor de sólidos de 1 % em massa.

#### **4.1.5 Homogeneização de alta pressão (microfluidização)**

A polpa de celulose branqueada e oxidada (TOC) foi tratada mecanicamente para produção das dispersões de nanofibras de celulose (CNF). O equipamento utilizado foi o Microfluidizador MP110 da Microfluidics, com câmaras de interação em forma de Z – H30Z e G10Z, com diâmetros internos de 200 µm e 87 µm, respectivamente. As dispersões de polpa celulósica foram, inicialmente, homogeneizadas com agitador mecânico Turrax por dois minutos e, então, foram cicladas a uma concentração de 1 % em massa no equipamento com uma ou ambas as câmaras acopladas.

Por se tratar de um processo que envolveu vários ciclos, foi feita uma adaptação do equipamento para reciclar o material, eliminando a necessidade de separar e realimentar o material a cada ciclo completo. A Figura 4.2 apresenta o equipamento e a alteração que permitiu transformar processo de bateladas em um processo contínuo. Detalhes de todas as dispersões de celulose preparadas estão disponíveis na Tabela 5.1 Tabela 5.2



Figura 4.2 – Microfluidizador de bancada e adaptação utilizada para otimizar o processo de múltiplos ciclos.

As dispersões foram, então, caracterizadas quanto à estrutura química, morfologia e comportamento reológico. A hipótese de que o número de ciclos na produção das dispersões afetaria a morfologia do material também foi investigada. Os procedimentos de caracterização das dispersões celulósicas estão descritos nos itens a seguir.

#### **4.1.6 Caracterização química: conteúdo de grupos carboxilatos**

O teor de grupos carboxilato na superfície da celulose foi obtido por titulação condutométrica das dispersões antes e depois do processo de tratamento mecânico, de acordo com uma adaptação das metodologias relatadas na literatura [55], [56]. As medidas, executadas em duplicata, tiveram como objetivos caracterizar a quantidade de grupos carboxilatos adicionados

pelo processo de oxidação mediada por TEMPO e determinar se o tratamento mecânico de microfluidização influenciou neste valor. A polpa branqueada e oxidada de celulose e a dispersão de CNF foram dispersas em água deionizada, à qual uma solução de NaCl foi adicionada (resultando em uma solução de NaCl 1 mM). Antes da titulação, uma solução de HCl foi adicionada à mistura sob agitação até que o valor do pH fosse de aproximadamente 3. A dispersão foi então titulada com uma solução de NaOH (passos de 0,1 mL) sob agitação contínua. Os valores de temperatura e pH foram medidos com um medidor de pH da Hanna Edge e a condutividade com um medidor de condutividade FiveEasy da Mettler Toledo a cada 10-30 segundos. Detalhamento específico sobre o cálculo aplicado pode ser encontrado no APÊNDICE A.

#### **4.1.7 Caracterização química e estrutural: infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Análises de infravermelho foram realizadas em filmes autossustentados produzidos pelo método de evaporação de solvente. Medidas de FTIR foram realizadas em um espectrômetro Nicolet 6700 FT-IR da Thermo Scientific, na faixa de comprimentos de onda de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , no modo de transmitância, com 64 varreduras em resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.1.8 Caracterização química e estrutural: Difração de raios-X**

Análise de difração de raios-X foi realizada em filmes autossustentados produzidos pelo método de evaporação de solvente. As medidas foram realizadas no equipamento D8 Advance Eco da Bruker operando em 40 kV e 25 mA no modo Bragg-Brentano, com uma radiação Cu  $K\alpha$  de 1,5418 Å, na faixa de ângulos de 5 a 90° (2 $\theta$ ), com um passo de 0,02°, a uma taxa de aquisição de 0,5 s.passo<sup>-1</sup>.

#### **4.1.9 Caracterização morfológica: MorFi**

A evolução das alterações no comprimento e diâmetro das fibras de celulose após os processos de polpação Organosolv, branqueamento e oxidação mediada por TEMPO foi medida usando um analisador de fibra MorFi

LB-01 da Techpap (do laboratório LGP2). As polpas de celulose foram dispersas em água (40 mg em 1 L H<sub>2</sub>O) e agitadas com um agitador T25 ULTRA Turrrax da IKA por 5 minutos a 3000 rpm.

#### 4.1.10 Caracterização morfológica: Microscópio de força atômica (AFM)

Após o processo de microfluidização, o comprimento e o diâmetro das nanofibras de celulose (CNF) foram medidos por técnica de AFM. A dispersão foi diluída e gotejada sobre uma placa de mica, deixada para secar ao ar por 24 horas antes do ensaio. Foi usado o equipamento Multimode8 AFM da Bruker, no modo de topografia. A análise e tratamento de imagens foram realizados com os softwares Gwyddion e FIJI.

#### 4.1.11 Caracterização reológica das dispersões celulósicas

O comportamento reológico das dispersões foi caracterizado usando um reômetro ARES da TA Instruments, com acessório de geometria cilíndrica concêntrica (um cilindro interno com 31,9 mm e 25 mm de comprimento e diâmetro, respectivamente, e um copo de 27 mm de diâmetro). A varredura de deformação em modo oscilatório (de 10<sup>-1</sup> a 10<sup>1</sup> % de deformação e frequência de 1 rad.s<sup>-1</sup>) foi realizada para determinar a região viscoelástica linear da dispersão; e uma varredura de frequência em modo oscilatório (de 10<sup>-2</sup> a 10<sup>2</sup> rad.s<sup>-1</sup> e 1 % de deformação) foi realizada para avaliar o comportamento reológico das dispersões. Ensaio reológico em regime permanente foram realizados em taxas crescentes e decrescentes (*loop* tixotrópico) na faixa de taxa de deformação de 0 a 1000 s<sup>-1</sup>, ida e volta. A histerese das curvas foi calculada a partir da diferença entre as áreas obtidas a partir da integração das curvas de fluxo, variando de 200 a 1000 s<sup>-1</sup> (intervalo escolhido para evitar a região inicial até 200 s<sup>-1</sup>). Os valores de histerese foram calculados pelas seguintes equações:

$$\text{Histerese [Pa.s}^{-1}] = U - D$$

$$\text{Histerese [%]} = 100 \% \times (U - D) / U$$

Onde:

$$U = \text{Area}_{\int_{200}^{1000}}^{\text{crescente}} = \int_{200}^{1000} \text{Tensão Cisalhante}_{\text{crescente}} d\text{Taxa Cisalhante} \quad (4.1)$$

$$D = Area_{\int_{200}^{1000} decrescente} = \int_{200}^{1000} Tensão\ Cisalhante_{decrescente} dTaxa\ Cisalhante \quad (4.2)$$

Todas as medições foram realizadas em triplicata, em temperatura ambiente (23 °C), com amostras em repouso por pelo menos 8 horas. Isso foi feito para que nenhum histórico de manipulação interferisse nas medidas.

## 4.2 Produção de dispersões de compósitos de celulose

### 4.2.1 Materiais Utilizados

As diversas dispersões de compósitos de celulose foram produzidas com dois tipos de celulose: (i) a celulose proveniente do bagaço de cana-de-açúcar, cuja origem e preparação foi descrita anteriormente, na seção 4.1; e (ii) dispersão de celulose MFC fornecida pelo laboratório CTP – PAGORA de Grenoble – França. Trata-se de celulose de origem de madeira (mistura de *hard* e *softwood*), extraída pelo processo Kraft, oxidada pelo processo TEMPO e microfibrilada pelo processo mecânico de microfluidização. A lista das composições das dispersões de compósito são apresentadas na Tabela 5.2.

As partículas inorgânicas que foram utilizadas na preparação dos compósitos foram flocos de grafite, óxido de grafeno (sintetizado a partir dos flocos de grafite) e argila Laponita. Informações detalhadas dos reagentes estão disponíveis no APÊNDICE A.

### 4.2.2 Síntese de óxido de grafeno – método de Hummer

A reação de oxidação do grafite foi realizada baseada na modificação do método de Hummer descrita na literatura [57]. Uma mistura de flocos de grafite (3 g) e  $KMnO_4$  (18 g) foi adicionado lentamente a uma mistura de  $H_2SO_4$  (360 ml) e  $H_3PO_4$  (40 ml), sob agitação constante em banho gelado. Em seguida, a mistura foi mantida entre 40 e 45 °C, sob agitação constante, por 15 horas. A reação foi novamente levada a banho gelado e uma solução de  $H_2O_2$  (3 ml) em água deionizada (400 ml) foi adicionada lentamente. O material gelatinoso foi, então, centrifugado a 4500 rpm por 4 horas em equipamento 5804R da fabricante Eppendorf. O sobrenadante foi descartado e o material sólido restante foi lavado sucessivamente com auxílio da centrífuga. A cada centrifugação (15 minutos a 4500 rpm), o sobrenadante foi descartado e o material sólido foi filtrado em

peneira (mesh 325). A sequência de lavagens (H<sub>2</sub>O deionizada, solução 30% de HCl e etanol) foi realizada duas vezes, finalizando com lavagem em água deionizada até estabilização do pH entre 6 e 7. Finalmente, a dispersão foi dialisada para remoção de sais residuais do processo de oxidação. Ao final, foi obtida uma dispersão com 0,3 % em massa de óxido de grafeno em água.

#### **4.2.3 Homogeneização de alta pressão (microfluidização)**

As dispersões de compósitos de celulose de bagaço de cana-de-açúcar foram produzidas por microfluidização, nas condições descritas anteriormente na seção 4.1.5. As partículas inorgânicas foram adicionados à polpa celulósica para uma homogeneização inicial com o agitador T25 Ultra Turrax da fabricante IKA a 3000 rpm por dois minutos e, em seguida, o conjunto foi ciclado no microfluidizador.

Para o caso dos materiais preparados durante estágio no exterior, as partículas foram adicionadas à dispersão de celulose já microfluidizada e, então, foi realizada homogeneização com agitador mecânico Turrax, a 3000 rpm por 5 minutos.

Detalhes de todas as dispersões de celulose preparadas estão reunidos na Tabela 5.2.

As dispersões de compósito de celulose foram, então, caracterizadas quanto à estrutura química, morfologia e comportamento reológico. A hipótese de que a presença de partículas inorgânicas afetaria o comportamento reológico das dispersões também foi investigada. Os procedimentos de caracterização das dispersões celulósicas estão descritos nos itens a seguir.

#### **4.2.4 Caracterização química: conteúdo de grupos carboxilatos**

O teor de oxidação superficial das fibras de celulose em dispersão de compósito foi determinada pelo mesmo procedimento descrito anteriormente, na seção 4.1.6. As medidas foram executadas em duplicata, com formulação contendo óxido de grafeno, com intuito de verificar se a presença de partículas durante a microfluidização afetaria a oxidação das CNFs.

#### **4.2.5 Caracterização reológica**

O comportamento reológico das dispersões de compósito de celulose foi caracterizado usando a mesma metodologia e equipamento descritos anteriormente, na seção 4.1.11.

#### **4.2.6 Caracterização morfológica: Microscópio eletrônico de transmissão em modo criogênico (MET-Crio)**

As dispersões contendo grafite foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão Criogênica (MET-Crio), no microscópio JEM 1400 Plus da JEOL (120 kV). As amostras foram preparadas usando equipamento Vitrobot da fabricante ThermoFischer Scientific, variando-se o tamanho de gota, força de absorção e tempo de absorção.

### **4.3 Produção de filmes celulósicos autossustentados e de compósitos de celulose**

#### **4.3.1 Materiais Utilizados**

Os filmes celulósicos e de compósitos de celulose foram produzidos com a celulose proveniente do bagaço de cana-de-açúcar (seção 4.1) e as respectivas dispersões de compósitos, cuja preparação foi descrita anteriormente, na seção 4.2.

#### **4.3.2 Produção de filmes pelo método de evaporação de solvente**

Filmes celulósicos autossustentados foram produzidos pelo método de evaporação de solvente (água) com dois procedimentos. No primeiro procedimento, aproximadamente 6 ml de dispersão de celulose a 1% em massa foram espalhados em uma placa de Petri de 60 mm de diâmetro. No segundo, a dispersão foi espalhada manualmente sobre uma superfície de vidro – de área de 5 x 23 mm delimitada por paredes de altura de 1 mm – com auxílio de uma lâmina a uma velocidade aproximada de 4,5 mm.s<sup>-1</sup>. Neste caso a quantidade de material é determinada pelas dimensões do volume de aplicação e densidade da dispersão de celulose. Imagens desse procedimento são apresentadas na Figura 4.3, a seguir.

Em seguida, os materiais foram secos em estufa a vácuo a 45 °C por 8 horas e depois liberados manualmente da superfície de secagem.

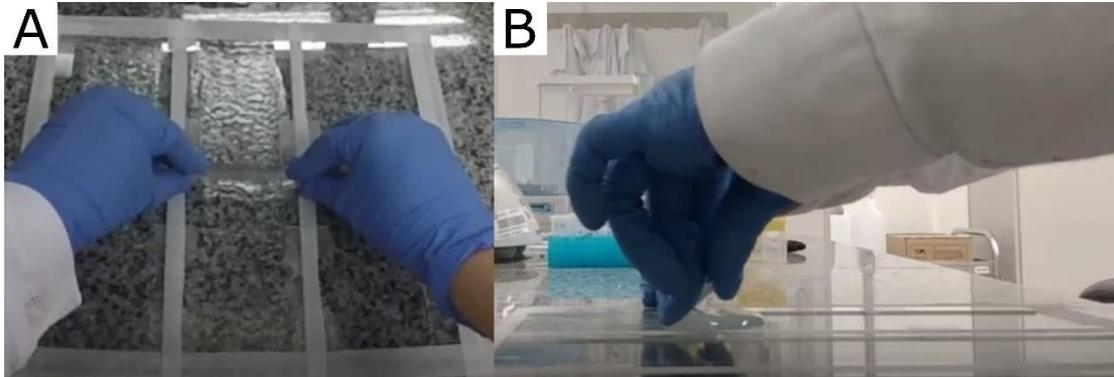


Figura 4.3 – Imagens da (A) visão superior e (B) visão lateral do método de produção de filmes por espalhamento com lâmina.

A diferença entre os dois procedimentos é a intenção de induzir orientação aos filmes preparados. O primeiro método tem o objetivo de produzir filmes sem orientação. Por outro lado, o segundo procedimento, ao aplicar uma taxa de cisalhamento em uma direção para espalhar a dispersão sobre o substrato, induz uma orientação ao material naquele momento.

Os filmes foram, então, caracterizados quanto a suas propriedades mecânicas, morfológicas e de resistência à permeação de vapor de água. A hipótese de que o método de produção de filmes seria capaz de induzir orientação no material também foi investigada. Os procedimentos de caracterização dos filmes celulósicos estão descritos nos itens a seguir.

#### **4.3.3 Caracterização mecânica: ensaios de tração**

O teste de tração dos filmes foi baseado na norma ASTM D88220. Seções retangulares de 10 mm x 50 mm foram cortadas dos filmes produzidos por evaporação de solvente (variando-se a orientação da direção de espalhamento da dispersão em relação à orientação de teste em casos aplicáveis). O equipamento utilizado no teste foi a máquina universal de ensaios DL 2000 da fabricante EMIC, com célula de carga de 5N, comprimento inicial de 30 e 40 mm e velocidade de ensaio variando de 12,5 a 60 mm.min<sup>-1</sup>. As amostras foram condicionadas a temperatura ambiente (23 °C) e umidade relativa 50 % por 24

horas antes do ensaio. A Tabela 4.1 apresenta um resumo das condições de teste para grupos amostrais.

Tabela 4.1 – Tabela com condições de ensaio para cada conjunto de amostras.

Amostras	Largura (mm)	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Distância inicial (mm)	Velocidade de teste ( $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ )	Orientação
CNF CNF-1Cg CNF-5Cg	10	10 a 15	40	60	NA
CNF	10	15	30	12,5	Paralelo e Perpendicular
CNF CNF-1GO CNF-5GO	10	5 a 10	30	12,5	Paralelo

#### 4.3.4 Caracterização barreira a gases WVTR

O teste de taxa de transmissão de vapor de água (WVT) foi realizado com base na norma ASTM D165318, método de teste A – método de copo seco. Filmes pré-condicionados (24h a 23 °C e 50% UR) foram colocados em uma máscara de alumínio com área de teste de 3 mm de diâmetro e selados em copos de vidro contendo cloreto de cálcio seco (24 h a 200 °C). Os copos de teste foram colocados em uma câmara de ambiente controlado, a  $19 \pm 5$  °C e 75% de umidade relativa, controlada por solução saturada de sal de cloreto de sódio (NaCl), de acordo com a norma de teste ASTM E10419. O peso de cada copo de teste foi medido a cada 24 horas por, pelo menos, 4 dias. O valor WVT foi calculado a partir da média de pelo menos 3 inclinações da curva de ganho de massa e a permeabilidade dos materiais foi calculada da seguinte forma:

$$WVT = \frac{\Delta G}{\Delta t} \times \frac{1}{A} \quad (4.3)$$

$$Permeabilidade = \frac{WVT \times T}{S \times (R_1 - R_2)} \quad (4.4)$$

Onde:

$\Delta G/\Delta t$  é a inclinação da curva de ganho de massa;

A é a área exposta do filme;

T é a espessura do filme;

S é a pressão de vapor de saturação na temperatura de ensaio;

R1 é a umidade relativa na fonte de vapor;

R2 é a umidade relativa no dissipador de vapor.

#### **4.3.5 Caracterização morfológica: Microscópio eletrônico de varredura (MEV)**

A superfície e a seção transversal dos filmes autossustentados foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), no equipamento Scios 2 da fabricante ThermoFischer Scientific, sob vácuo, com feixe de 50 pA e tensão de 1 kV.

#### **4.4 Produção de filamentos celulósicos e de compósitos de celulose**

Os diversos filamentos celulósicos e de compósitos de celulose foram produzidos com os dois tipos de celulose descritos anteriormente, na seção 4.1, e as respectivas dispersões, cuja preparação foi descrita anteriormente, na seção 4.2.

##### **4.4.1 Produção de filamentos pelo método de complexação iônica**

Filamentos celulósicos foram produzidos por fiação contínua, na qual o filamento entra em contato com a solução do banho de complexação iônica assim que sai da seringa ( $\text{CaCl}_2$  à 0,1 M). Foram variadas as taxas de cisalhamento de 1 a  $10.000 \text{ s}^{-1}$  e os diâmetros das seringas utilizadas (0,58 e 1,6 mm). Após a fiação, os filamentos foram dispostos em varal para secagem ao ar por 12 horas, com um peso de 0,0385 gramas na extremidade para garantir que os filamentos se mantivessem esticados. Após secagem, os filamentos foram lavados (por meio de imersão do filamento em água destilada), para remoção do excesso dos sais do banho de complexação presentes na superfície e colocados para secar novamente, por 6 horas. A Figura 4.4, a seguir, apresenta o equipamento utilizado para produção dos filamentos de celulose.

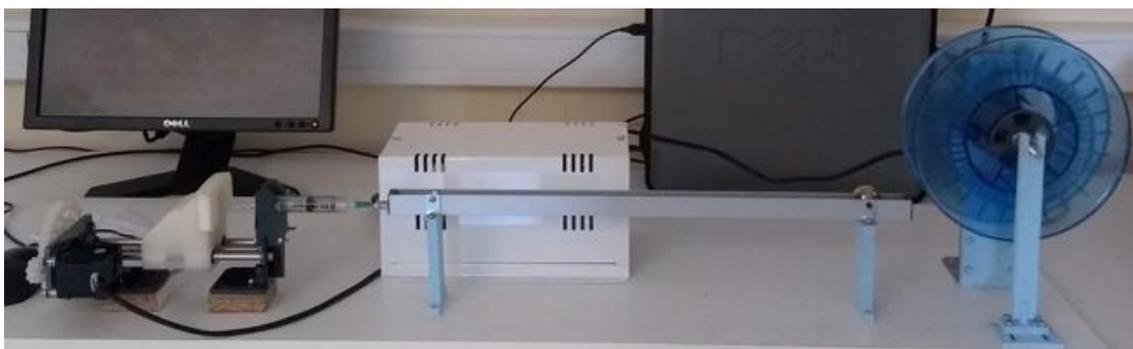


Figura 4.4 – Sistema de fiação contínua, controlado por Arduino, disponível no laboratório *Laboratoire Génie des Procédés Papetiers (LGP2)* da *Université Grenoble Alpes (UGA)* na cidade de Grenoble – França, com banho de complexação iônica e roleta de coleta de material.

Os cálculos utilizados para determinação dos parâmetros de processo para obtenção da faixa de taxas de cisalhamento desejadas está apresentado no APÊNDICE D.

Os filamentos foram, então, caracterizados quanto a suas propriedades mecânicas e morfológicas. A hipótese de que utilizar diferentes taxas de cisalhamento na produção de filamentos alteraria o nível orientação no material, e por consequência as propriedades mecânicas, também foi investigada. Os procedimentos de caracterização dos filamentos celulósicos estão descritos nos itens a seguir.

#### **4.4.2 Caracterização mecânica: ensaios de tração**

O teste de tração dos filamentos foi baseado na norma ASTM D88220. O equipamento utilizado foi a máquina universal de ensaios DL 2000 da fabricante EMIC, com célula de carga de 5N, comprimento inicial de 10 mm e velocidade de ensaio de 1 mm.min<sup>-1</sup>. As amostras foram condicionadas a temperatura ambiente (23 °C) e umidade relativa 50 % por 24 horas antes do ensaio.

#### **4.4.3 Caracterização morfológica: Microscópio eletrônico de varredura (MEV)**

A superfície e a seção transversal dos filamentos foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), no equipamento Scios 2 da fabricante Thermo Fischer Scientific, sob vácuo, feixe de 50 pA e tensão de 1Kv.

Também foi realizada análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) na superfície e a seção transversal dos filamentos. O objetivo foi analisar a distribuição e dispersão de partículas inorgânicas e de sal proveniente do banho de complexação ao longo do diâmetro do filamento. O equipamento utilizado foi Helios da fabricante Thermo Fischer Scientific.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Polpas e Dispersões Celulósicas

#### 5.1.1 Resumo da Seção

O objetivo desta primeira etapa foi de determinar o melhor parâmetro de microfluidização para produzir as dispersões de celulose. A hipótese levantada foi que haveria um número ótimo de ciclos de microfluidização ao qual a polpa de celulose poderia ser submetida para que fossem obtidas nanofibrilas de celulose, sem comprometer demasiadamente seu comprimento. Uma vez que as propriedades reológicas estão relacionadas com a morfologia das fibrilas, o dano excessivo ao comprimento deveria impactar o comportamento reológico das dispersões. Assim, nesta seção serão apresentadas propriedades da celulose após os procedimentos para obtenção da dispersão de celulose oxidada. Os resultados da caracterização estrutural e morfológica corroboram com o comportamento reológico observado para as amostras que foram submetidas a diferentes ciclos de microfluidização.

#### 5.1.2 Amostras

O bagaço da cana-de-açúcar foi tratado para extração da celulose, branqueamento e oxidação. A Figura 5.1 mostra o aspecto das polpas de celulose após cada processo químico.



Figura 5.1 – Da esquerda para direita: imagens das polpas de celulose após os processos de polpação Organosolv, branqueamento e oxidação mediada por TEMPO.

Em seguida, as dispersões aquosas de TOC foram preparadas à concentração de 1%, em peso, por microfluidização. A nomenclatura das amostras de dispersões de celulose é apresentada em função dos parâmetros do processo de microfluidização, como exibido na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Denominação das amostras de dispersão de celulose e descrição dos parâmetros do processo de microfluidização.

Denominação de Amostra	Descrição de Parâmetros de Processo
Família: amostras celulose	
CeH50	50 ciclos com câmara de interação H30Z
CeHG2	2 ciclos com câmaras de interação H30Z e G10Z
CeHG10	10 ciclos com câmaras de interação H30Z e G10Z
CeHG25	25 ciclos com câmaras de interação H30Z e G10Z
CeHG50	50 ciclos com câmaras de interação H30Z e G10Z
CeHG100	100 ciclos com câmaras de interação H30Z e G10Z

### 5.1.3 Teor de oxidação superficial por titulação condutométrica

A titulação condutométrica foi realizada nas dispersões de celulose oxidadas antes e depois da homogeneização de alta pressão, para determinação do teor de oxidação na superfície das fibras de celulose.

Os resultados revelam que o tratamento mecânico não alterou a densidade de carga superficial, que permaneceu em torno de  $0,9 \text{ mmol.g}^{-1}$  de celulose oxidada antes e após o processo de microfluidização (amostra HG25).

### 5.1.4 Morfologia das dispersões celulósicas

A evolução da distribuição de tamanho de partícula durante as etapas para obter nanofibras CNF foi documentada usando técnicas de microscopia ótica e atômica. As dispersões de celulose foram analisadas usando o equipamento MorFi e microscópio óptico após os processos de polpação Organosolv, branqueamento da polpa, oxidação mediada por TEMPO e microfluidização. Conforme mostrado na Figura 5.2, os tratamentos químicos atuam sobre a estrutura hierárquica da celulose e auxiliam na separação das

fibras macroscópicas, expondo assim fibras na escala micrométrica. No entanto, foi insuficiente para a obtenção de nanofibrilas isoladas.

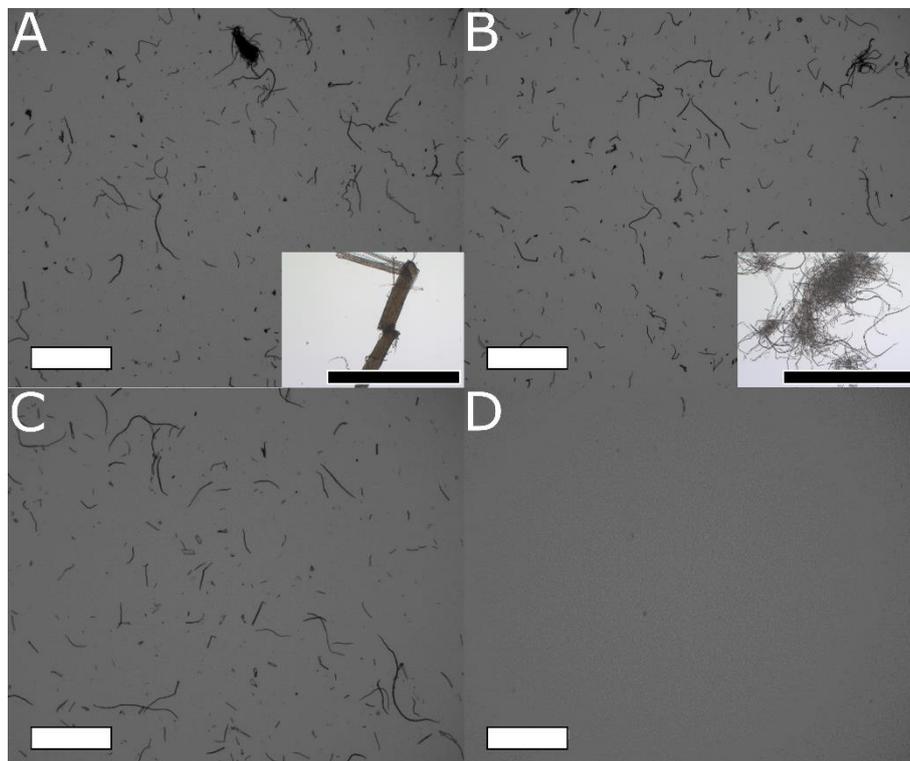


Figura 5.2 – Imagens da análise MorFi das dispersões de celulose depois de (A) reação Organosolv, (B) branqueamento, (C) oxidação mediada por TEMPO e (D) microfluidização. Microscopia óptica em (A) e (B) fornecem mais detalhes na aparência das fibras. Todas as barras de escala são de 2 mm.

Continuando a acompanhar a evolução do tamanho das partículas ao longo das próximas etapas de processamento, análise de AFM foi realizada nas dispersões de celulose após 2, 10, 25, 50 e 100 ciclos de microfluidização. As imagens resultantes, apresentadas na Figura 5.3 A-D, permitiram as medições das larguras e comprimentos das nanofibrilas. Como mostrado na Figura 5.3 F, a distribuição de diâmetro tornou-se mais estreita com um número crescente de ciclos até a exposição de fibrilas isoladas em 25 ciclos (o diâmetro médio e a distribuição de diâmetro das amostras HG25, HG50 e HG100 foram semelhantes). Em contraste, os valores de comprimento de fibrila (Figura 5.3 E) continuaram a diminuir, devido a uma exposição mais longa a altas tensões de cisalhamento.

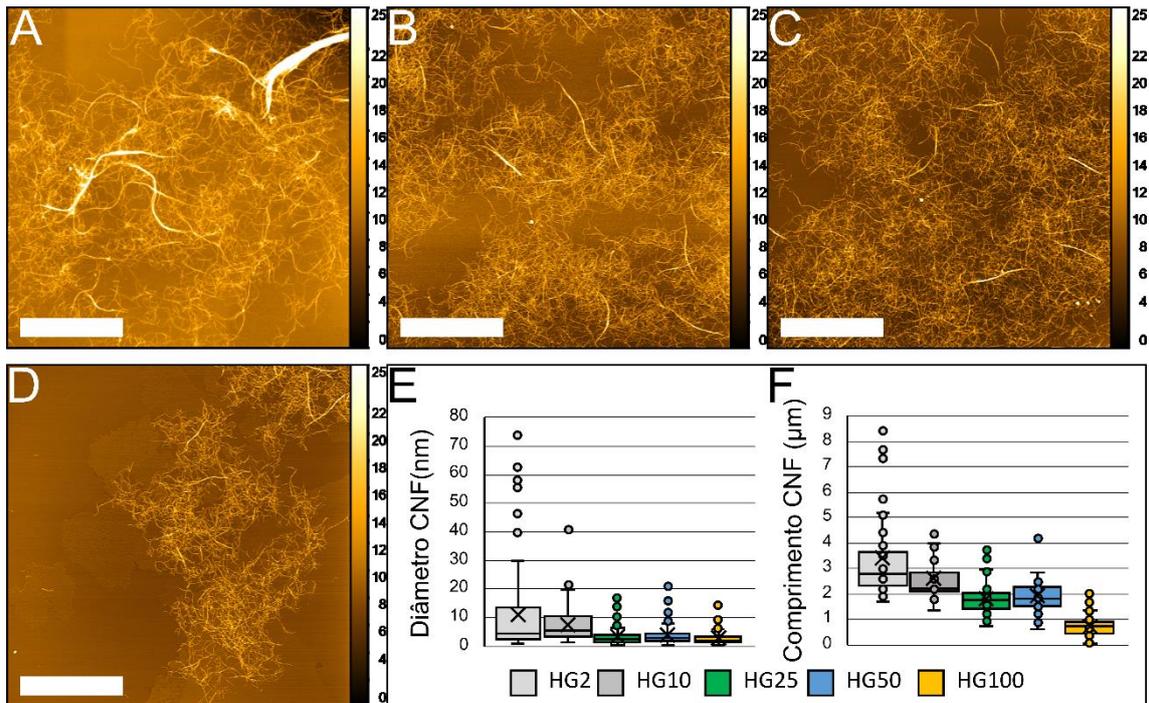


Figura 5.3 – Topografias de AFM das amostras (A) HG2, (B) HG25, (C) HG50 e (D) HG100 (todas as barras de escala são de 3  $\mu\text{m}$ ) e gráfico tipo boxplot da distribuição de (E) diâmetros (nm) e (F) comprimentos ( $\mu\text{m}$ ) das fibrilas.

### 5.1.5 Caracterização química e estrutural: FTIR e DRX

Com o objetivo de verificar a ocorrência de alterações estruturais decorrentes do processo de microfluidização, análises de FTIR e DRX foram realizadas em filmes das amostras H50, HG25, HG50 e HG100. Os resultados são apresentados na Figura 5.4A, na qual as bandas de absorção de interesse são destacadas. As localizações das ligações químicas mais importantes para o material celulósico são destacadas no modelo molecular na Figura 5.4B, que é descrito em detalhes na Figura 5.4C.

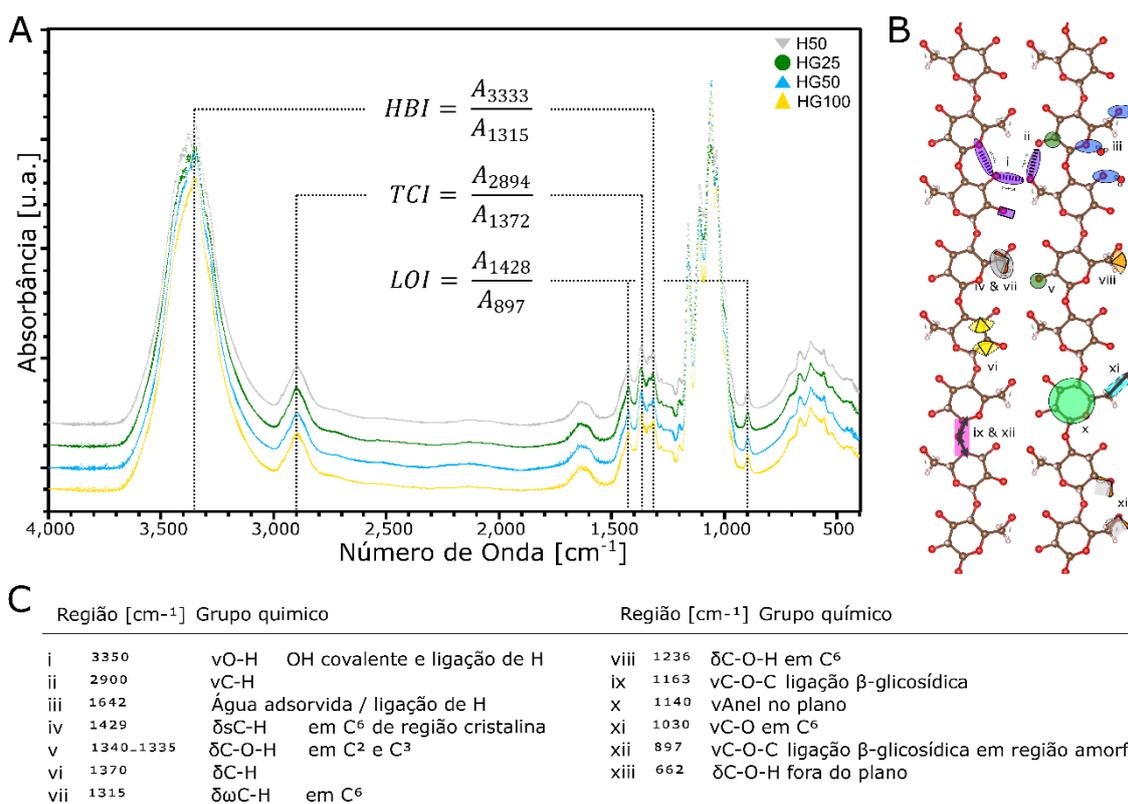


Figura 5.4 – (A) Curvas do espectro de FTIR para os filmes de celulose oxidada (TOC) H50, HG25, HG50 e HG100; (B) Localização ilustrativa de grupos químicos de interesse responsáveis pelas bandas de absorção listadas em (C).

Inicialmente, uma análise qualitativa das regiões de impressão digital dos espectros permitiu verificar qual o tipo de celulose do bagaço de cana-de-açúcar. O estiramento no plano da ligação β-glicosídica (vC-O-C) se manifesta entre 1250-1050 cm<sup>-1</sup> e 900-890 cm<sup>-1</sup>, mas devido à ordem diferente no empacotamento molecular, pequenos deslocamentos ocorrem para cada tipo de celulose: picos v<sub>as</sub>C-O-C em 1163 cm<sup>-1</sup> para celulose I e em 1156 cm<sup>-1</sup> para celulose III, e picos de vC-O-C como 897 cm<sup>-1</sup> para celulose I enquanto em 893 cm<sup>-1</sup> para celulose II [58].

Da mesma forma, as bandas de absorção do grupo CH<sub>2</sub> são vistas em uma ampla faixa da região da impressão digital (1500 a 500 cm<sup>-1</sup>), especificamente a deformação angular simétrica (δ<sub>s</sub>CH<sub>2</sub>) aparece em 1429 cm<sup>-1</sup> para celulose I, enquanto em 1420 cm<sup>-1</sup> para celulose II.

Embora essas diferenças nos valores de picos sejam pequenas, a consistência das mudanças para os grupos-alvo indica que todas as amostras são compostas principalmente por celulose I.

Analogamente, uma análise qualitativa dos difratogramas de DRX, mostrados na Figura 5.5A, confirma que todas as amostras de filmes são compostas por celulose I (pico em  $17^\circ$  relativo ao plano (101) e pico em  $22^\circ$ , ao plano (002)). É difícil, porém, diferenciar entre celulose I tipos  $\alpha$  e  $\beta$ , pois os picos são muito amplos. Autores indicam que plantas de ordem superior apresentam celulose I  $\alpha$ , enquanto as de ordem inferior apresentam celulose I  $\beta$ , como é o caso da cana-de-açúcar [55].

Com o objetivo de avaliar se a cristalinidade seria alterada pelos vários processos químicos e mecânicos, aos quais a celulose foi submetida, índices relacionados à cristalinidade e mobilidade, obtidos por FTIR, foram calculados. Análises quantitativas, como o Índice de Ordem Lateral de FTIR (LOI – proposto por Hurtubise & Krässig, 1960, também chamado Índice Cristalino por Nelson & O'Connor, 1964), Índice de Cristalinidade Total (TCI – proposto por Nelson & O'Connor, 1964), e Intensidade de Ligação de Hidrogênio (HBI), são ferramentas úteis para comparar a cristalinidade e a ordem supramolecular das amostras [58]–[60].

O HBI está relacionado com a mobilidade e regularidade da cadeia. É dado pela razão entre as intensidades de absorção dos picos relacionados às vibrações de estiramento de  $\nu\text{OH}$  e a vibração de deformação angular no plano de  $\delta\text{CH}$  em  $\text{C}_6$  em  $3400\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  e  $1320\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Valores mais altos de HBI podem indicar um maior teor de água e/ou maior desordem de empacotamento [61]. O LOI foi calculado a partir da razão entre os picos relacionados ao movimento de deformação angular simétrica  $\delta\text{sCH}_2$  e vibração de estiramento  $\nu\text{C-O-C}$ , dada por  $A_{1429}/A_{897}$  [59], [60]. Enquanto a banda  $A_{1429}$  é atribuída a regiões mais cristalinas, a região  $A_{897}$  está relacionada à maior mobilidade da região molecular, o que indicaria menor eficiência de empacotamento [61]. O TCI foi proposto como a razão de  $A_{1372}/A_{2900}$  [58]. Os autores relacionaram  $A_{1370}$  às vibrações de deformação angular  $\delta\text{CH}$  de regiões mais cristalinas e  $A_{2900}$  à vibração de alongamento  $\nu\text{CH}$  de regiões menos ordenadas.

Uma vez que esses índices FTIR podem estar relacionados aos valores de cristalinidade calculados a partir da análise de DRX [62], [63], as

crystalinidades das amostras foram calculadas usando os métodos de Segal e de deconvolução de pico [55], [64], [65]. A Figura 5.5B apresenta os índices FTIR (LOI, TCI e HBI) e os valores de cristalinidade de DRX Segal para amostras de filme H50, HG25, HG50 e HG100.

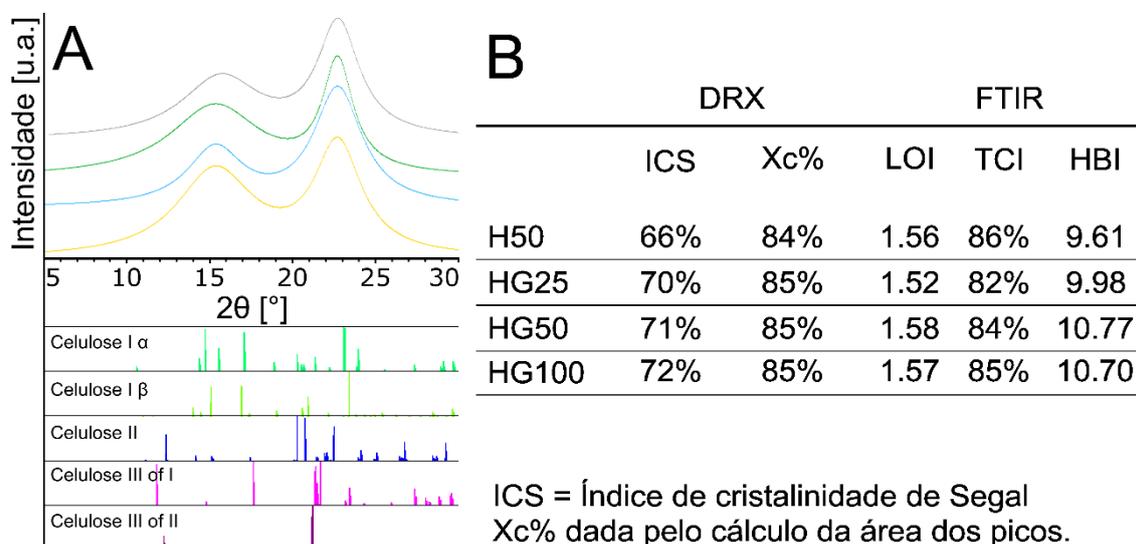


Figura 5.5 – (A) Difratomogramas da análise de DRX e picos correspondentes das fases alomorfas da celulose e (B) resultados dos índices calculados para as amostras H50, HG25, HG50 e HG100.

Foi relatado que o tratamento mecânico pode resultar em menor cristalinidade, pois poderia ocorrer quebra das partículas de celulose na região cristalina das fibrilas [66]. No entanto, todas as amostras apresentaram valores semelhantes para os índices FTIR LOI, TCI e HBI e cristalinidades calculadas por DRX, indicando que o tratamento mecânico, apesar de altamente agressivo, não alterou significativamente a proporção de cristalinidade e que a quebra provavelmente ocorreu na região amorfa das fibrilas.

### 5.1.6 Comportamento reológico das dispersões celulósicas

Como os CNFs são partículas alongadas que são abundantes em grupos superficiais hidrofílicos, suas interações com a água são mais complexas do que as de partículas esféricas e quimicamente neutras. Considerando seu uso como modificadores reológicos em muitas indústrias e potenciais aplicações em impressão 3D, é importante estudar como os processos empregados para obter dispersões de celulose afetam seu comportamento.

Vale ressaltar que, enquanto o comportamento reológico de dispersões celulósicas é muito influenciado pela concentração da dispersão e funcionalização da superfície, a geometria escolhida para a realização da medida também pode afetar os resultados [55]. Geometrias de placas paralelas, placa-cone e cilindros concêntricos são adequadas para analisar faixas de viscosidade sobrepostas, mas os resultados não podem ser comparados diretamente, devido a efeitos de depleção de parede relacionados à geometria [67]. O fato de ter ocorrido transbordamento da dispersão de celulose para fora da geometria de placas em taxas de cisalhamento mais altas foi a principal razão para a escolha de cilindros concêntricos neste estudo.

Inicialmente, as análises reológicas foram realizadas para as amostras H50, HG25, HG50 e HG100. Primeiro, uma varredura de deformação em modo oscilatório foi realizada para definir a região viscoelástica linear das dispersões, apresentada na Figura 5.9. O valor de 1% de deformação foi escolhido para a varredura de frequência oscilatória análise, pois se encontra dentro da região viscoelástica – inferior ao valor de deformação crítica ( $\gamma_c$ ).

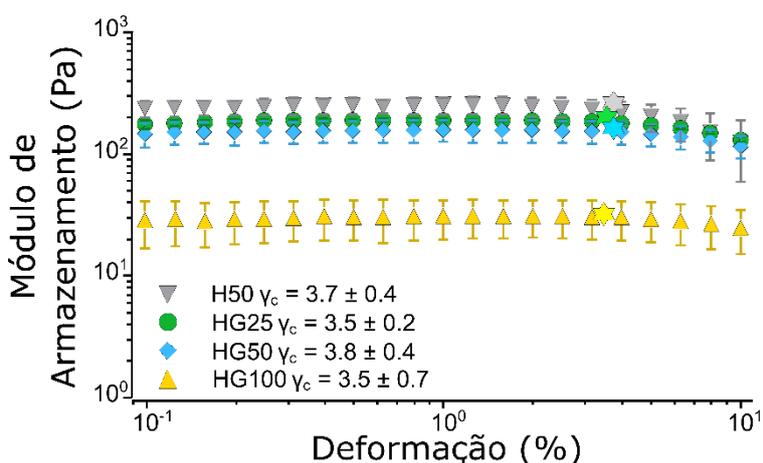


Figura 5.6 – Curva do módulo de armazenamento (Pa) vs deformação (%) em reologia oscilatória das dispersões de celulose com 50 ciclos em câmara de interação amena (H50) e 25, 50 e 100 ciclos em combinação de câmaras de interação (HG25, HG50, HG100).

Uma varredura de frequência no modo oscilatório foi realizada para estudar o comportamento reológico das dispersões, apresentada na Figura 5.7. A forma das curvas e a relação entre o módulo de armazenamento ( $G'$ ) e o

módulo de perda ( $G''$ ) permitiu identificar a natureza das amostras (gel, sólido viscoelástico, ou fluido viscoelástico).

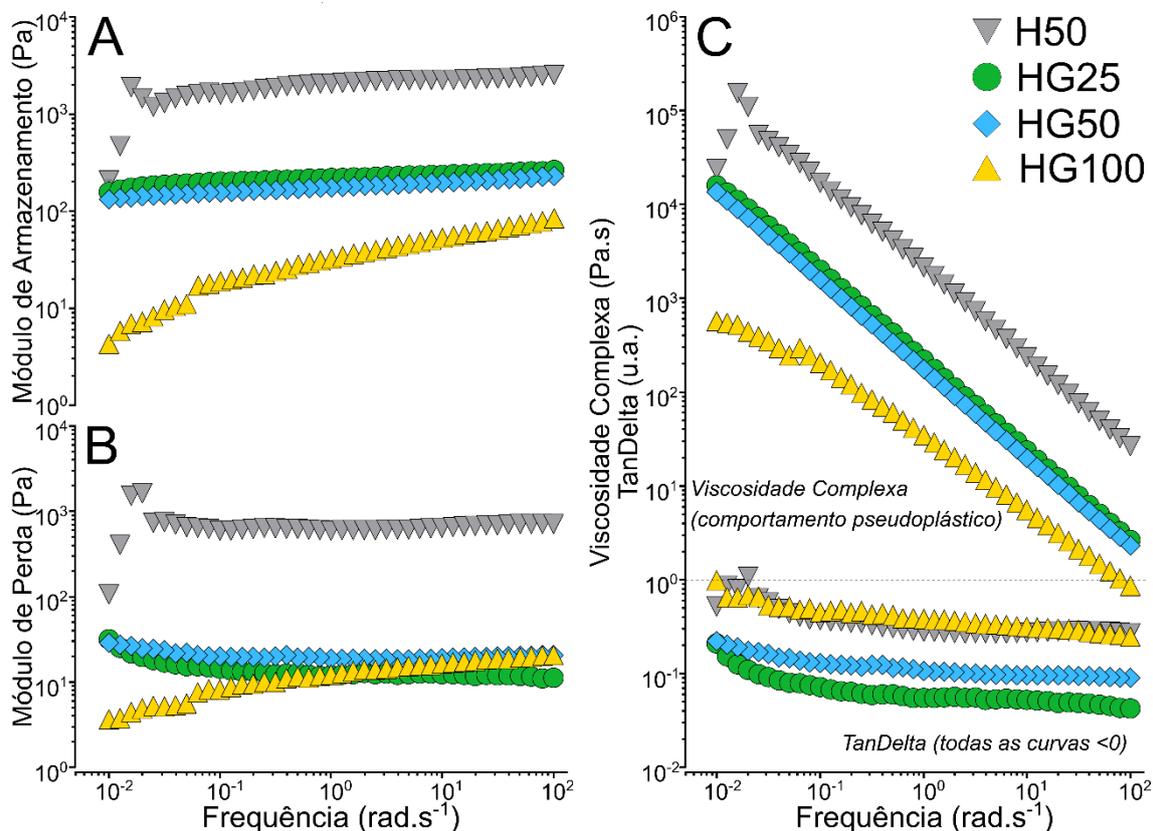


Figura 5.7 – (A) Curva de módulo de armazenamento (PA) vs frequência ( $\text{rad.s}^{-1}$ ), (B) curva de módulo de perda (Pa) vs frequência ( $\text{rad.s}^{-1}$ ) e (C) curva de viscosidade dinâmica (Pa.s) e TanDelta (adimensional) vs frequência ( $\text{rad.s}^{-1}$ ) de reologia em modo oscilatório de dispersões de celulose com 50 ciclos em câmara de interação amena (H50) e 25, 50 e 100 ciclos em combinação de câmaras de interação (HG25, HG50, HG100)

Como visto na Figura 5.7, a maioria das amostras exibe um comportamento típico de gel para a varredura de frequência em modo oscilatório: i) tanto o módulo de armazenamento ( $G'$ ) quanto de perda ( $G''$ ) (Figura 5.7 A e B, respectivamente) são em sua maioria independentes dos valores de frequência; ii) Os valores de Tan Delta (Figura 5.7C) são sempre menores que 1. No entanto, a amostra HG100 desvia do comportamento de gel e começa a exibir comportamento do tipo líquido viscoelástico, onde  $G'$  e  $G''$  variam significativamente com a frequência [67]. Como tal, podemos classificar as amostras H50, HG25 e HG50 como exibindo comportamento típico de gel, enquanto HG100 se aproxima do comportamento de um fluido viscoso. A

dependência da viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) com a frequência também é mostrada na Figura 5.7 C. De acordo com a regra empírica de Cox-Merz (que prevê que a viscosidade complexa e a viscosidade de cisalhamento constante são equivalentes quando a frequência angular e a taxa de cisalhamento constante são iguais) todos as composições exibiram comportamento pseudoplástico, com valores decrescentes da viscosidade à medida que o número de ciclos aumenta.

Análise de regime permanente (resposta ao estresse de cisalhamento sobre taxa de deformação aplicada) foi realizada para observar as propriedades estruturais do amostras ao longo do tempo. O teste de ciclo de tixotropia é apresentado na Figura 5.8.

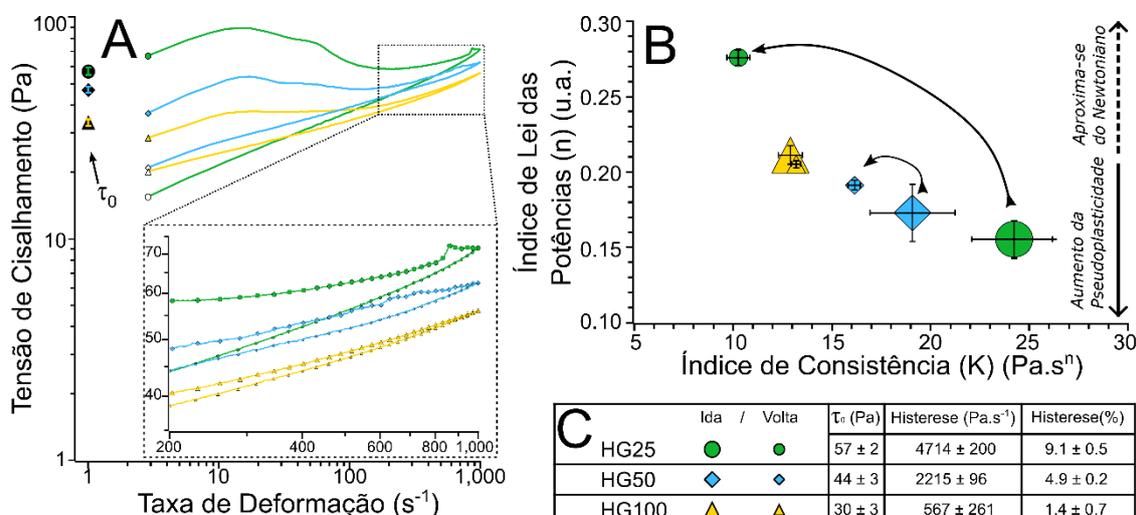


Figura 5.8 – (A) Curvas de teste de tixotropia (tensão de cisalhamento (Pa) vs taxa de deformação ( $s^{-1}$ )) em reologia de regime permanente; (B) gráfico de índice de lei das potências (n) vs consistência (K) e (C) valores calculados para tensão de cisalhamento mínima ( $\tau_0$ ) e histerese das curvas do teste de tixotropia para dispersões de celulose (HG25, HG50, HG100).

É visível que as dispersões exibiram comportamento tixotrópico. Também pôde-se observar que com o aumento do número de ciclos de microfluidização, a dispersão tornou-se menos estruturada, a ponto de não haver mais estrutura de longo alcance para ser desordenada com o aumento de taxa de cisalhamento. Este é o caso da amostra HG100. Isso é indicado pela diminuição da área de histerese das amostras, calculada de acordo com as fórmulas (1) e (2), para o

intervalo de 200 a 1000 s<sup>-1</sup>. Para a amostra HG100 resultou-se difícil diferenciar entre as curvas ascendentes e descendentes.

As curvas de fluxo em regime permanente podem ser descritas por modelos matemáticos, como a lei das potências ou modelo de Herschel-Bulkley. Estes são dois modelos de tensão dependentes da taxa de cisalhamento que podem ser usados para descrever o comportamento do fluxo de CNM. No entanto, estes modelos matemáticos devem ser usados com cautela, pois podem não prever com precisão os efeitos da rede polimérica emaranhada, que é o caso para muitas dispersões de CNF. O modelo da lei das potências descreve a ação da tensão sobre o material ( $\tau$ ) a uma dada taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ), dada por  $\tau = K \times \dot{\gamma}^n$ , onde K é a consistência do material e n é o índice de lei das potências. Em alguns casos, o modelo Herschel-Bulkley (uma combinação do Bingham e modelos de lei de potência), dado por  $\tau = \tau_0 + K \times \dot{\gamma}^n$ , pode ser aplicado. O valor  $\tau_0$  representa a tensão mínima necessária para iniciar o fluxo do material.

As curvas de fluxo foram ajustadas ao modelo de lei das potências, resultando nos índices n e K, que são apresentados na Figura 5.8 B. O modelo de Herschel-Bulkley foi usado para calcular a resistência inicial aproximada ao fluxo do curvas de fluxo ascendente ( $\tau_0$ ).

O gráfico da Figura 5.8 B apresenta os índices de consistência e de lei das potências para as curvas ascendentes e descendentes, ilustrando ainda mais a quebra da estrutura da dispersão. O valor K de consistência refere-se à quantidade de esforço necessário para fazer o material fluir, enquanto o índice n refere-se à pseudoplasticidade do material ( $n < 1$ ), que está relacionado com a taxa de redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento.

Inicialmente, foram apontadas as diferenças entre as curvas ascendentes e descendentes. O material em descanso (curva ascendente) apresenta maior consistência e menor índice n, que se traduz em um material mais estruturado e pseudoplástico. As curvas descendentes apresentaram valores mais baixos de K (menos resistente ao fluxo) e um índice n mais alto, isto é, se aproximando do comportamento puramente viscoso).

Comparando-se as amostras com diferentes números de ciclos entre si, foi observado que a diferença de consistência ( $\Delta K$ ) e do índice  $n$  ( $\Delta n$ ) diminuiu com o aumento número de ciclos até chegar a zero para a amostra HG100. Isso indica que HG25 apresentou uma dispersão mais estruturada que HG50, enquanto HG100 perdeu completamente esta propriedade após 100 ciclos. Como as amostras HG25, HG50 e HG100 apresentam aproximadamente o mesmo diâmetro de fibrila, seria possível relacionar a mudança do comportamento reológico ao comprimento das fibrilas celulósicas, ao invés de seu diâmetro, uma vez que o comportamento tixotrópico em TO-CNFs é atribuído ao emaranhamento físico de fibrilas ([63], [67]). Portanto, a falta de estruturação e diminuição do grau de tixotropia na amostra HG100 estão supostamente relacionados à presença de fibrilas de menor comprimento, o que não permite uma estrutura emaranhada de longo alcance.

Curiosamente, na amostra HG25, a curva de fluxo descendente apresentou um  $K$  mais baixo e índice  $n$  mais alto do que os da amostra HG100. Isso também poderia ser devido a comprimentos de fibrilas mais longos: uma vez que a estrutura semelhante a gel é quebrada e as partículas estão alinhadas umas com as outras, a dispersão pode fluir mais suavemente, comportando-se mais como um fluido viscoso do que o HG100 amostra.

Os resultados observados devem estar relacionados com a diminuição do comprimento de nanofibrilas, que afeta os emaranhamentos mecânicos de longo alcance entre as nanofibrilas, resultando em menores resistências ao fluxo. A Figura 5.9 mostra um esquema de como se daria a deformação durante escoamento da rede emaranhada de CNF e sua recuperação durante descanso, o que não ocorre durante o ensaio em modo oscilatório por ser realizado na região viscoelástica linear.

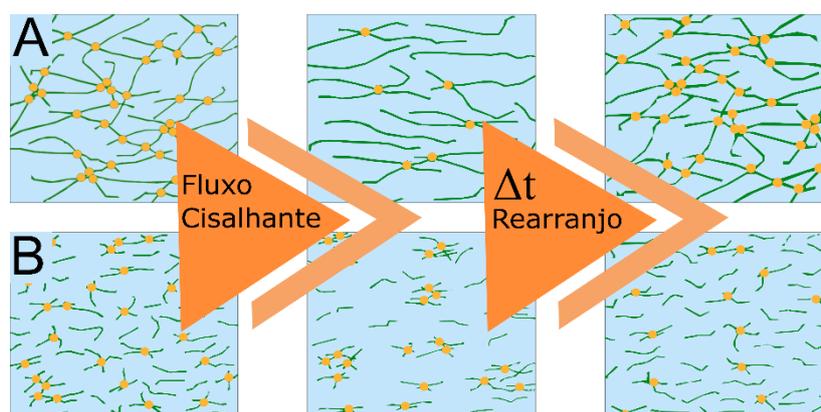


Figura 5.9 – Ilustração de comparação dos comportamentos após aplicação de fluxo cisalhante das dispersões com fibrilas (A) longas e (B) curtas.

Após ação cisalhante, a estrutura tipo gel se deforma e quebra os emaranhados físicos de longo alcance, resultando em uma dispersão menos viscosa. Posteriormente, durante um período de repouso, a estrutura se recompõe, retornando ao seu estado emaranhado. Por outro lado, a dispersão de fibras curtas não exibiu comportamento semelhante a gel, mesmo quando em repouso. Nesse caso, não há rede de longo alcance a ser rompida, o que explica as curvas de fluxo ascendente e descendente coincidentes obtidas para a amostra HG100. Outro detalhe perceptível na Figura 5.8 B é o fato de que a curva de fluxo descendente para a amostra HG25 apresentou uma menor consistência (K) do que a amostra HG100 e um índice de lei das potências mais alto. Em outras palavras, o comportamento reológico da amostra HG25 é mais próximo ao da água do que da amostra HG100. Este resultado poderia ser devido à formação de pequenos agregados de fibrilas de curto alcance na amostra HG100, enquanto a amostra HG25 estaria mais alinhada ao fluxo.

## 5.2 Dispersões de Compósitos de Celulose

### 5.2.1 Resumo da Seção

O objetivo desta etapa foi a obtenção de dispersões de compósitos de celulose e de comparar seu comportamento reológico ao da dispersão referência. A hipótese levantada foi que haveria interação entre as partículas

inorgânicas e as moléculas de celulose, o que impactaria nas propriedades reológicas das dispersões.

### 5.2.1 Amostras

Após a definição dos parâmetros de processo de microfluidização, foram produzidas dispersões de compósito de celulose variando-se o tipo e teor de partículas inorgânicas (grafite, óxido de grafeno e laponita). Durante o estágio no exterior, surgiu também a oportunidade de estudar dispersões de compósitos de celulose provenientes do processo *Kraft* e tratamento mecânico de microfluidização. A nomenclatura e detalhamento das amostras de compósitos de celulose produzidas estão apresentadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Denominação das dispersões de compósito de celulose e descrição da composição e dos parâmetros do processo de preparação.

<b>Dispersão de celulose proveniente de bagaço de cana-de-açúcar</b>		
Nomenclatura	Descrição da amostra	Parâmetro de processo
CNF-1Cg	Teor de 1 % em massa de carbono grafite	Homogeneização e microfluidização conjunta em microfluidizador. Condição de processamento: 25 ciclos com câmaras de interação H30Z e G10Z.
CNF-5Cg	Teor de 5 % em massa de carbono grafite	
CNF-50Cg	Teor de 50 % em massa de carbono grafite	
CNF-1GO	Teor de 1 % em massa de óxido de grafeno	
CNF-5GO	Teor de 5 % em massa de óxido de grafeno	
<b>Dispersão de celulose proveniente de processo <i>Kraft</i> e microfluidização (fornecido pelo laboratório LGP2 – França)</b>		
Nomenclatura	Descrição da amostra	Parâmetro de processo
MFC-1GO	Teor de 1 % em massa de óxido de grafeno	Adicionado e homogeneizado à dispersão após microfluidização da MFC.
MFC-5GO	Teor de 5 % em massa de óxido de grafeno	
MFC-1L	Teor de 1 % em massa de Laponita	Condição de processamento: agitação mecânica por 5 minutos à 3000 rpm.
MFC-5L	Teor de 5 % em massa de Laponita	

### **5.2.2 Caracterização química da dispersão compósita**

Também foi realizada a titulação condutométrica para dispersões compósitas contendo óxido de grafeno (GO) nos teores de 1 e 5 % em massa em relação à massa de celulose. A densidade de carga superficial não sofreu alterações em relação à dispersão 100 % celulose, mantida no mesmo nível, aproximadamente  $0,9 \text{ mmol.g}^{-1}$ . Este resultado indica que a presença de partículas de óxido de grafeno não alterou o processo de microfluidização.

### **5.2.3 Comportamento reológico de dispersões de compósitos de celulose e morfologia**

Em seguida, estudou-se os efeitos da presença de diferentes partículas inorgânicas lamelares nas dispersões celulósicas. Iniciou-se o estudo com partículas de grafite, que foram processadas no microfluidizador juntamente com a polpa de celulose oxidada, assim a exfoliação de grafite se deu ao mesmo tempo que a formação de nanofibrilas de celulose.

A partir das dispersões de CNF e grafite, realizou-se análises de reometria de cilindros concêntricos, em regime oscilatório. Observa-se, pela análise da Figura 5.10, que a presença do grafite e o aumento de sua concentração reduziram o módulo de armazenamento e a viscosidade das dispersões.

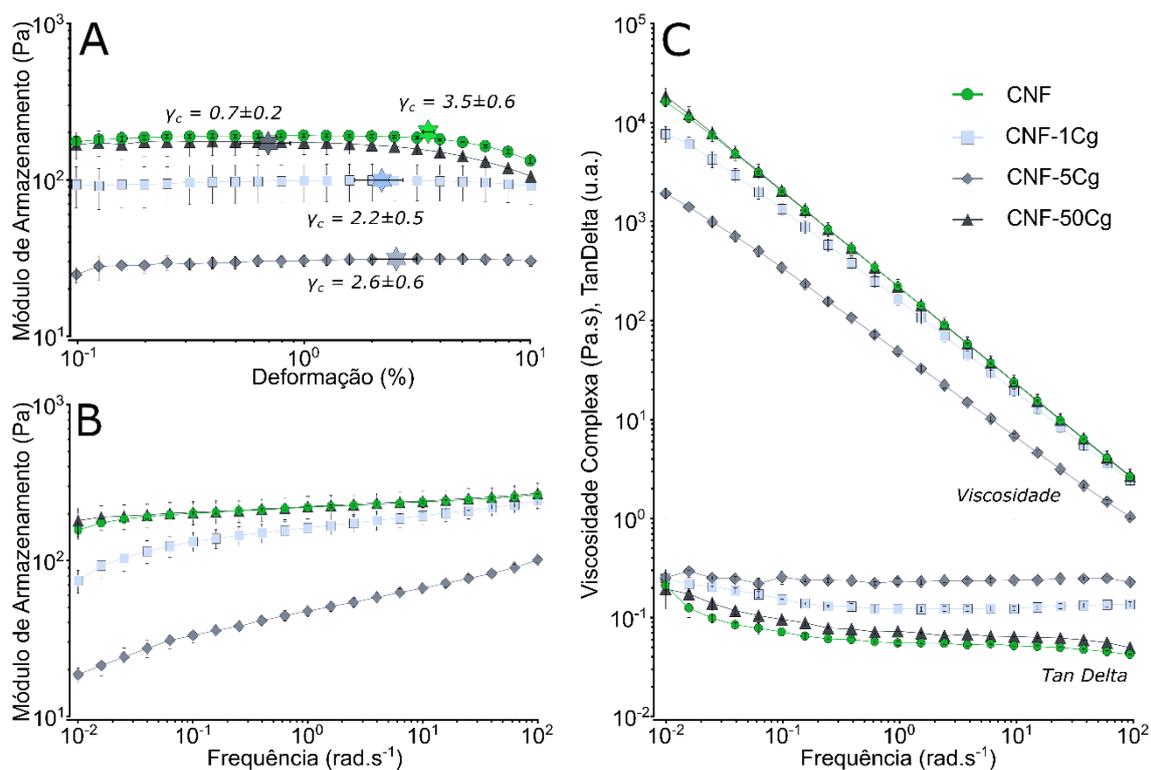


Figura 5.10 – (A) Curva de módulo de armazenamento (PA) vs deformação (%), (B) Curva de módulo de armazenamento (PA) vs frequência (rad.s<sup>-1</sup>) e (C) curva de viscosidade dinâmica (Pa.s) e TanDelta (adimensional) vs frequência (rad.s<sup>-1</sup>) em reologia oscilatória de dispersões de celulose com conteúdo de grafite variando de 0 até 50 % em relação à massa de celulose.

Para entender a razão desse comportamento, foi realizada análise morfológica da dispersão de celulose-grafite por técnicas de microscopia, apresentadas na Figura 5.11.

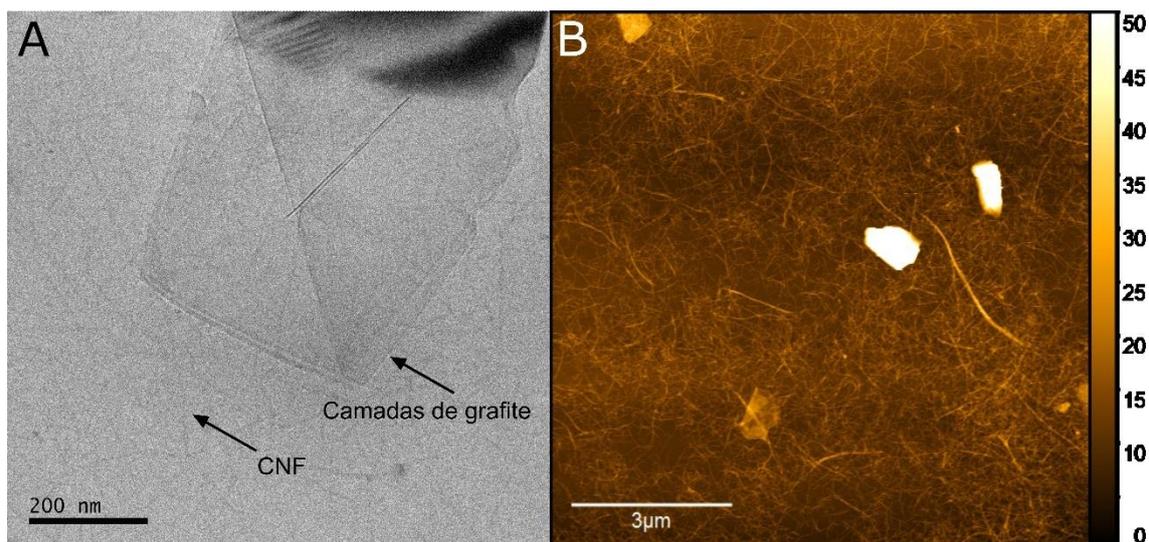


Figura 5.11 – Imagem de (A) microscopia de transmissão em modo criogênico e (B) microscopia de força atômica de dispersão de celulose de grafite (amostra com 1 % em peso de grafite).

A análise de MET-Crio permitiu observar o posicionamento das fibrilas de celulose ao redor do grafite em meio a uma dispersão, pois a técnica congela o volume da dispersão, preservando o volume ocupado pela água. Isto não acontece na análise de AFM, pois a amostra está depositada sobre o substrato para análise.

Foi possível observar que as fibrilas de celulose formam uma rede tridimensional na qual o grafite está disperso. Contudo também se observou que a microfluidização não foi eficiente na exfoliação das partículas de grafite, pois restou uma grande quantidade de partículas micrométricas de grafite. Provavelmente, os resultados reológicos obtidos para as dispersões celulose-grafite foram devidos ao excesso de partículas micrométricas não exfoliadas de grafite presente na dispersão, que fez com que o grafite atuasse como um lubrificante entre as fibras de celulose.

A partir deste resultado, optou-se pela incorporação de partículas com grupos químicos superficiais que pudessem facilitar o processo de exfoliação pelas fibras de celulose. Foi observado que, enquanto a incorporação de grafite reduziu a viscosidade das dispersões, a presença de argila laponita e de óxido de grafeno não alterou significativamente o comportamento reológico das dispersões. O óxido de grafeno e a argila laponita apresentam óxidos na superfície que provavelmente promoveram maior interação com a celulose por

meio de ligações de hidrogênio. A Figura 5.12 apresenta um resumo dos resultados de análise reológica obtidos para as amostras de dispersão de celulose contendo óxido de grafeno. Foi possível ver que a presença das partículas não alterou o comportamento reológico da dispersão.

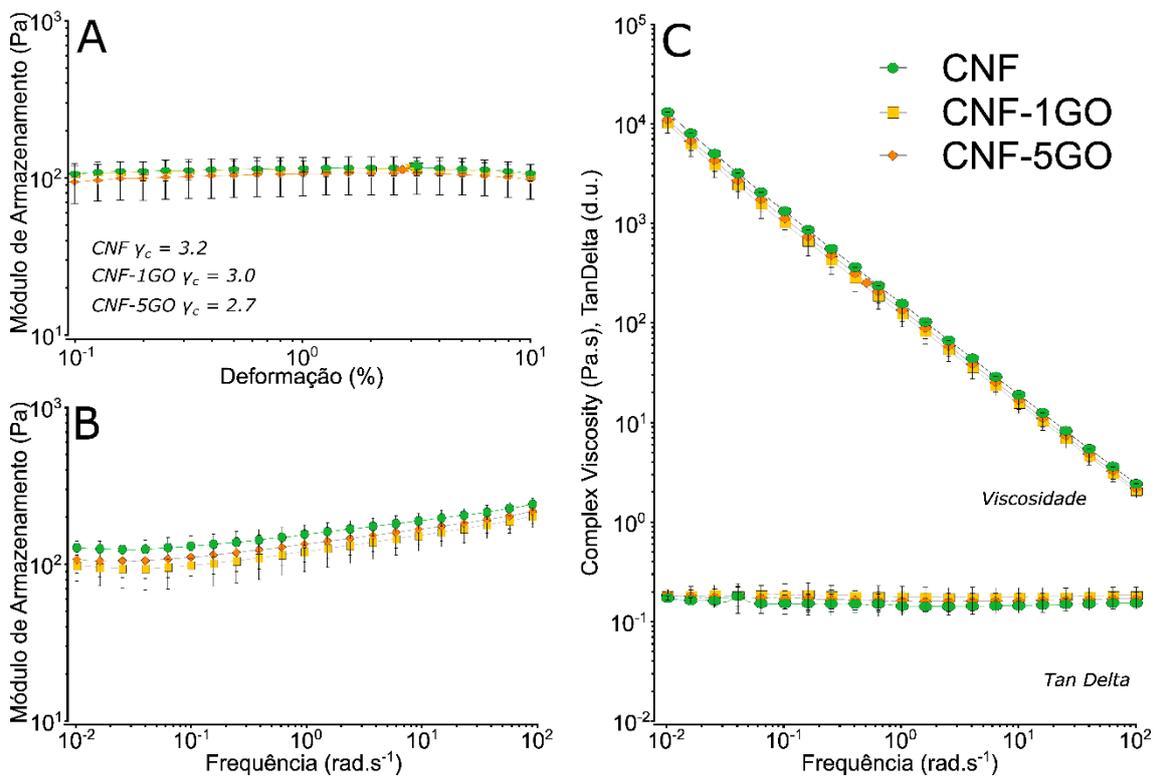


Figura 5.12 – (A) Curva de módulo de armazenamento (PA) vs deformação (%), (B) Curva de módulo de armazenamento (PA) vs frequência ( $\text{rad.s}^{-1}$ ) e (C) curva de viscosidade dinâmica (Pa.s) e TanDelta (adimensional) vs frequência ( $\text{rad.s}^{-1}$ ) em reologia oscilatória de dispersões de celulose com conteúdo de óxido de grafeno variando de 0 até 5 % em relação à massa de celulose.

Também foi analisado se a presença de partículas afetou o comportamento tixotrópico das dispersões. A Figura 5.13 apresenta os resultados obtidos para grupo amostral CNF de bagaço de cana e MFC proveniente do processo *Kraft*, contendo partículas inorgânicas.

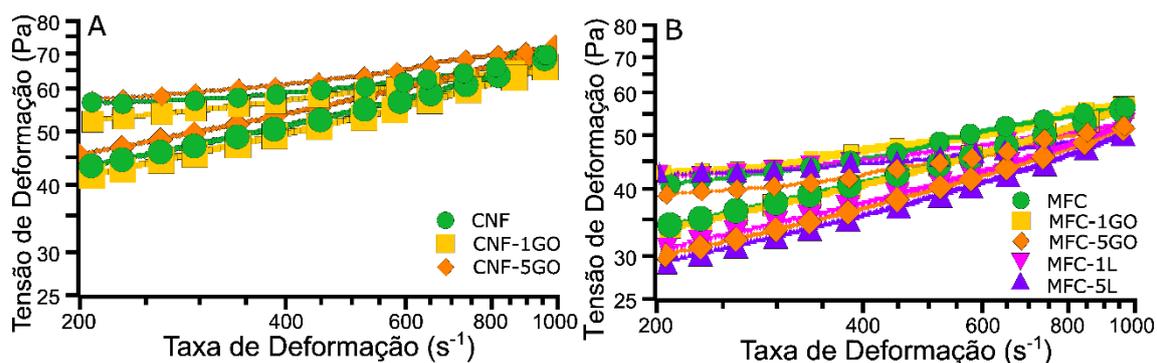


Figura 5.13 – Curvas de teste de tixotropia (tensão de cisalhamento (Pa) vs taxa de deformação (s<sup>-1</sup>)) em reologia de regime permanente para as amostras (A) CNF contendo óxido de grafeno e (B) MFC contendo óxido de grafeno e laponita.

Foi possível observar que as dispersões compósitas mantiveram o comportamento tixotrópico, pois a curva com taxa de cisalhamento decrescente apresentou valores inferiores à curva crescente. A incorporação das partículas de óxido de grafeno não ampliou nem reduziu o comportamento tixotrópico das composições dentro do mesmo grupo amostral. Por outro lado, a incorporação de argila laponita causou leve aumento no valor de histerese do material. Isso indica que as partículas de laponita contribuíram para formação de rede tridimensional organizada nas dispersões de celulose. A Tabela 5.3 complementa os resultados das curvas de tixotropia, pois apresenta os resultados obtidos da modelagem das curvas de tixotropia com o modelo de lei das potências (na faixa de 200 a 1000 s<sup>-1</sup>).

As dispersões contendo GO produzidas com as mesmas condições de processamento apresentaram resultados semelhantes para histerese. Ou seja, a incorporação das partículas de óxido de grafeno não ampliou nem reduziu o comportamento tixotrópico das composições dentro do mesmo grupo amostral. Por outro lado, a incorporação de argila laponita causou leve aumento no valor de histerese do material. Isso indica que as partículas de laponita contribuíram para formação de rede tridimensional organizada nas dispersões de celulose.

Tabela 5.3 – Compilação dos resultados de teste de tixotropia das dispersões celulósicas.

<b>Dispersões de celulose CNF (bagaço de cana-de-açúcar)</b>						
Amostra	Índice de lei das potências (n)		K (Pa.s <sup>n</sup> )		Histerese (Pa.s)	Histerese (%)
	Ida	Volta	Ida	Volta		
HG25 = CNF	0,1553 ± 0,012	0,2758 ± 0,006	24 ± 2	10,2 ± 0,6	4714 ± 200	9,1 ± 0,5
HG50	0,173 ± 0,019	0,191 ± 0,003	19 ± 2	16,1 ± 0,3	2215 ± 96	4,9 ± 0,2
HG100	0,211 ± 0,006	0,2051 ± 0,0024	12,9 ± 0,6	13,2 ± 0,2	567 ± 261	1,4 ± 0,7
CNF-1GO	0,160 ± 0,004	0,2833 ± 0,0003	22,7 ± 0,2	9,5 ± 0,2	4394 ± 51	8,8 ± 0,2
CNF-5GO	0,157 ± 0,006	0,267 ± 0,003	25 ± 1	11,4 ± 0,6	4465 ± 357	8,3 ± 0,6
<b>Dispersões de celulose MFC (processo Kraft)</b>						
Amostra	Índice de lei das potências (n)		K (Pa.s <sup>n</sup> )		Histerese (Pa.s)	Histerese (%)
	Ida	Volta	Ida	Volta		
MFC	0,235 ± 0,024	0,302 ± 0,005	11 ± 2	6,9 ± 0,4	3059 ± 661	7,6 ± 1,7
MFC-1GO	0,23 ± 0,02	0,31 ± 0,01	12,3 ± 1,4	6,7 ± 0,2	3272 ± 470	8,0 ± 1,2
MFC-5GO	0,2 ± 0,1	0,322 ± 0,003	12,8 ± 5,3	5,5 ± 0,1	3384 ± 1323	9,0 ± 3,2
MFC-1L	0,18 ± 0,06	0,316 ± 0,002	16,1 ± 7,3	5,7 ± 0,3	3880 ± 1,202	10,3 ± 2,7
MFC-5L	0,13 ± 0,06	0,323 ± 0,009	21,8 ± 10,6	5,3 ± 0,3	4851 ± 1453	12,8 ± 3,3

### 5.3 Filmes de Matriz Celulósica

#### 5.3.1 Resumo da Seção

O objetivo desta etapa foi a obtenção de filmes de compósitos de celulose e análise de seu comportamento mecânico. Da mesma forma que era esperado alguma interação entre partículas inorgânicas e moléculas de celulose no formato de dispersão, foi levantada a hipótese que a presença das partículas em filmes obtidos a partir das mesmas dispersões impactaria nas propriedades mecânicas do material sólido. Além disso, desejou-se induzir uma orientação preferencial aos filmes, a fim de observar se era possível alterar as propriedades mecânicas a partir da orientação das partículas inorgânicas e das fibras de celulose. Assim, foram preparados filmes por diferentes processos (sem e com orientação) e com diferentes partículas inorgânicas (grafite e óxido de grafeno), que foram analisados por ensaio de resistência à tração.

#### 5.3.2 Filmes compósitos contendo grafite

A segunda etapa do projeto se dedicou a analisar as propriedades de filmes de matriz celulósica após a incorporação de partículas inorgânicas lamelares. Os filmes autossustentados apresentados na Figura 5.14, foram produzidos por meio de evaporação de solvente, como descrito na seção 4.3.2.

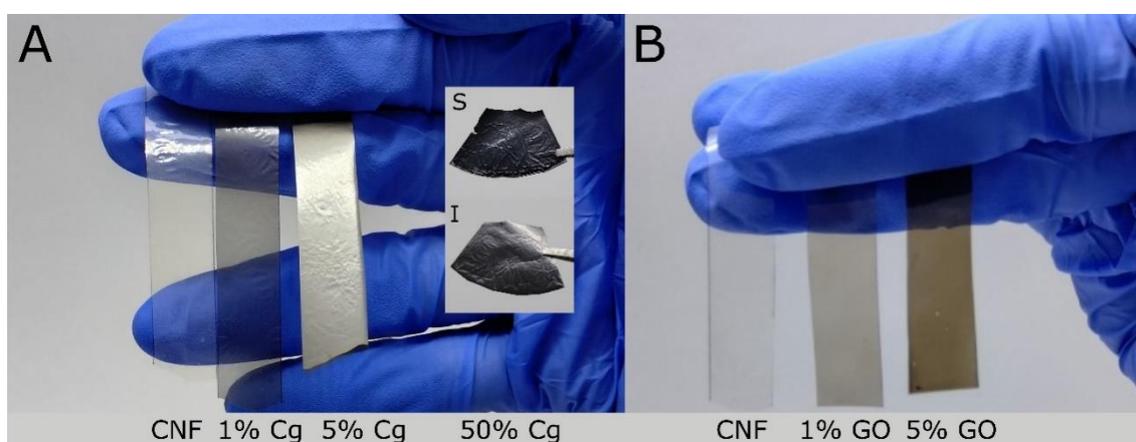


Figura 5.14 – Conjuntos de amostras de filmes de matriz celulósica. (A) Filmes compósitos de celulose-grafite com teor de grafite variando de 0 a 50 % em relação à massa de celulose. Detalhes da superfície (S) superior e (I) inferior do filme mais concentrado; (B) Filmes compósitos de celulose-óxido de grafeno com teor de óxido de grafeno variando de 0 a 5 % em relação à massa de celulose.

Observa-se que os filmes com baixo teor de carga são translúcidos, porém exibem coloração cinzenta e amarelada com a adição de grafite e óxido de grafeno, respectivamente. Os filmes com 50 % em massa de grafite é completamente opaco e tem aparência brilhante.

As composições de filme de matriz celulósica contendo partículas de grafite não apresentaram resultados satisfatórios de propriedade mecânica. Como apresentado na Figura 5.15, as propriedades mecânicas (módulo elástico e resistência a tração) não aumentaram com a incorporação das partículas de grafite, enquanto o valor de deformação de ruptura não sofreu alteração significativa.

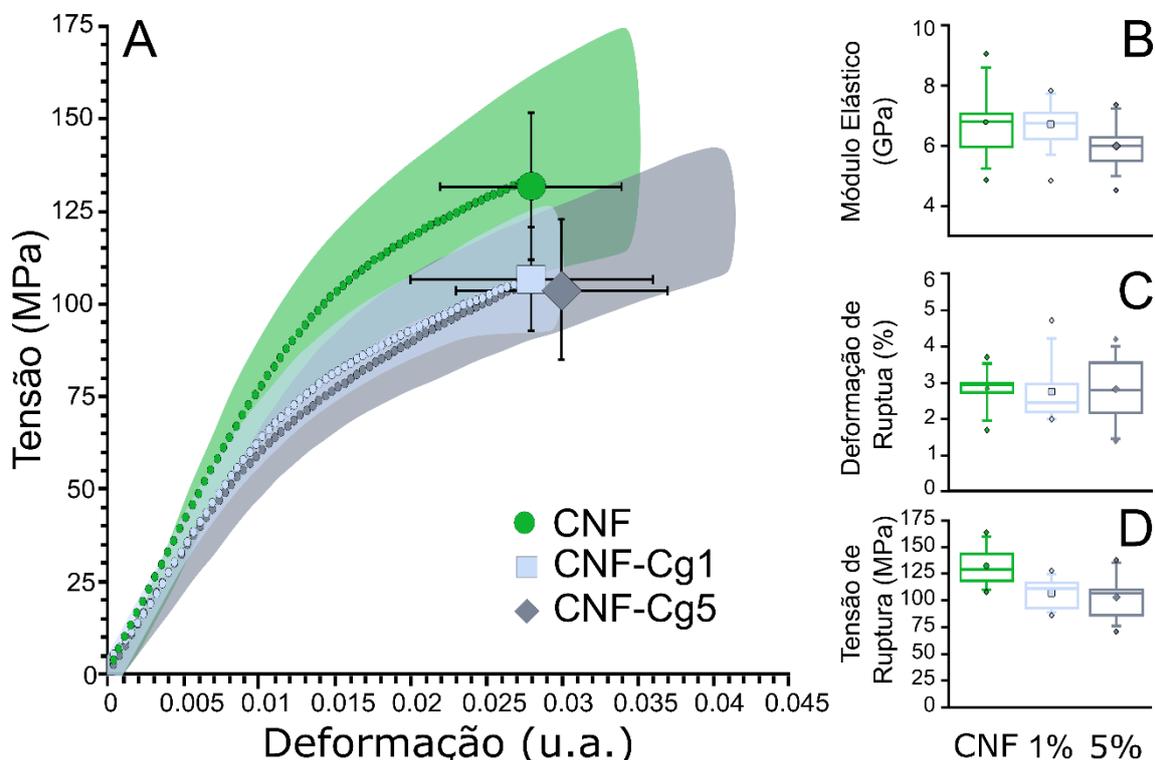


Figura 5.15 – (A) Curvas representativa de tensão (Mpa) vs deformação (adimensional) em ensaio de tração de amostras de filmes compósitos de celulose contendo grafite com teor variando de 0 a 5 % em relação à massa de celulose; Gráficos tipo *boxplot* para (B) módulo elástico (GPa), (C) deformação de ruptura e (D) tensão de ruptura das amostras de filme celulose-grafite. Ensaio realizado com velocidade de 60 mm/min.

Usualmente, a adição de cargas inorgânicas contribui para o fortalecimento mecânico de compósitos poliméricos, o que não foi observado

para os filmes compósitos contendo grafite. Assim, para compreender este resultado, foram realizadas análises morfológicas dos filmes compósitos celulose-grafite por técnica de microscopia eletrônica de varredura, apresentado na Figura 5.16. Foi possível observar que ocorreu separação de fase durante o processo de secagem de solvente no compósito com maior teor de grafite. Isso justificou a diferença de coloração observada nos detalhes da amostra contendo 50 % de grafite apresentados na Figura 5.14 (A) e (B).

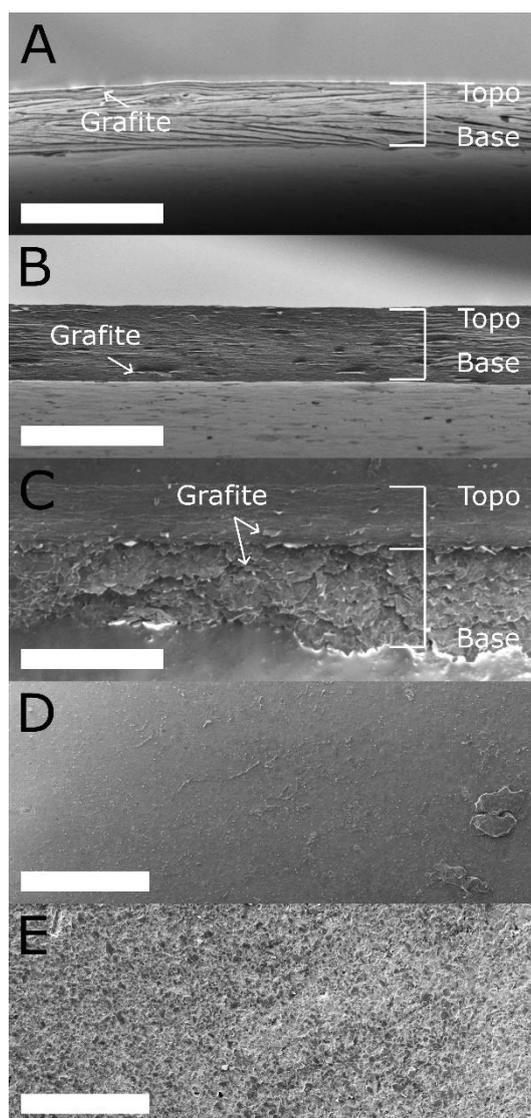


Figura 5.16 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes compósitos celulose-grafite; Seção transversal do filme contendo (A) 1 %, (B) 5 % e (C) 50 % em massa de grafite; Imagem superficial do lado (D) superior e (E) inferior do filme contendo 50 % em massa de grafite (barras de escala equivalem a 50  $\mu\text{m}$ ).

O resultado da análise morfológica indicou que a estabilidade da dispersão de grafite mais concentrada foi inferior ao tempo necessário para o solvente secar durante o processo de fabricação do filme. Apesar de dispersões de celulose serem bons meios para dispersão e sustentação de nanopartículas, os resultados morfológicos e reológicos indicam que não houve interação preferencial entre celulose e grafite, o que não favoreceu o desempenho mecânico do compósito. Assim, os resultados mecânicos dos compósitos celulose-grafite, provavelmente, são devidos a baixa interação química entre matriz e carga.

### **5.3.3 Tentativa de indução de orientação em filmes celulósicos**

O método de obtenção de filmes foi modificado para permitir obtenção de amostras maiores, não limitadas pelo tamanho da placa de Petri. Assim, filmes foram preparados por procedimento de espalhamento por lâmina. Devido ao processo aplicar tensão cisalhante para o espalhamento do material sobre o substrato, as amostras foram analisadas por ensaios de tração nos sentidos perpendicular e paralelo ao sentido de puxamento da lâmina. Este procedimento foi realizado para avaliar se o processo de obtenção dos filmes foi capaz de induzir orientação às partículas presentes no material. A Figura 5.17 (A) apresenta esquema do processo manual, que resultou em taxa de cisalhamento de, aproximadamente,  $4,5 \text{ s}^{-1}$ .

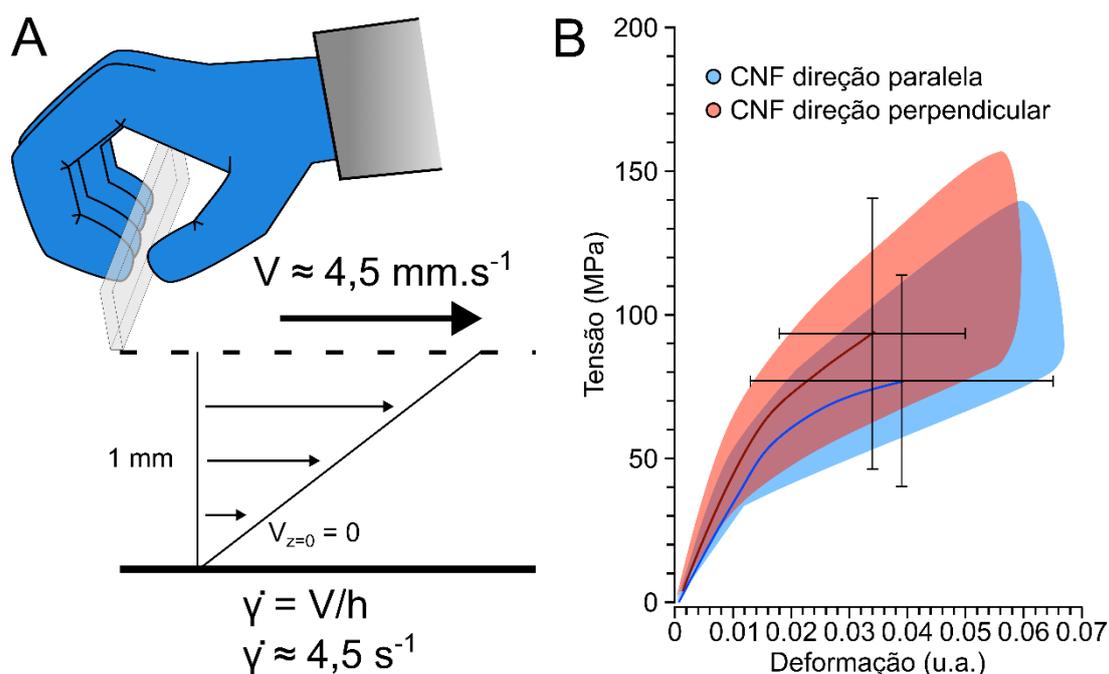


Figura 5.17 – (A) Esquema do processo de produção de filmes por espalhamento por lâmina e cálculo de taxa de cisalhamento; (B) Curvas representativa de tensão (MPa) vs deformação (adimensional) de ensaio de tração de amostras de filmes (CNF) realizados nas direções paralela e perpendicular à direção de produção dos filmes.

Como pode ser observado na Figura 5.17 (B), não houve diferença significativa entre as amostras testadas paralelamente ou perpendicularmente à direção de fluxo. Isto indica que o processo de espalhamento por lâmina não foi capaz de induzir orientação das partículas dos filmes celulósicos. Se alguma orientação foi atribuída ao material no estado de dispersão, o longo tempo do processo de secagem (8 horas) permitiu que a dispersão se reestrutura-se e nenhum efeito significativo do processo de preparação do filme pudesse ser medido.

#### 5.3.4 Filmes compósitos contendo óxido de grafeno

Compósitos contendo foram preparados com o intuito de observar melhoria no material celulósico devido a melhor interação de interface entre matriz e reforço. Os resultados do ensaio de tração estão apresentados na Figura 5.18.

Diferentemente ao observado para os filmes de celulose e grafite, a incorporação de 1 % em massa de óxido de grafeno melhorou as propriedades

mecânicas dos filmes compósitos de matiz celulósica. Porém, com a adição de 5 % de óxido de grafeno em relação à massa de celulose, os valores de módulo elástico e de resistência à tração caíram – mas ainda se mantiveram acima do valor obtido para o filme apenas de celulose. Estes resultados indicam que a incorporação de partículas compatíveis com a matriz favoreceu o fortalecimento dos filmes compósitos, contudo com um valor ótimo, a partir do qual houve excesso de partículas.

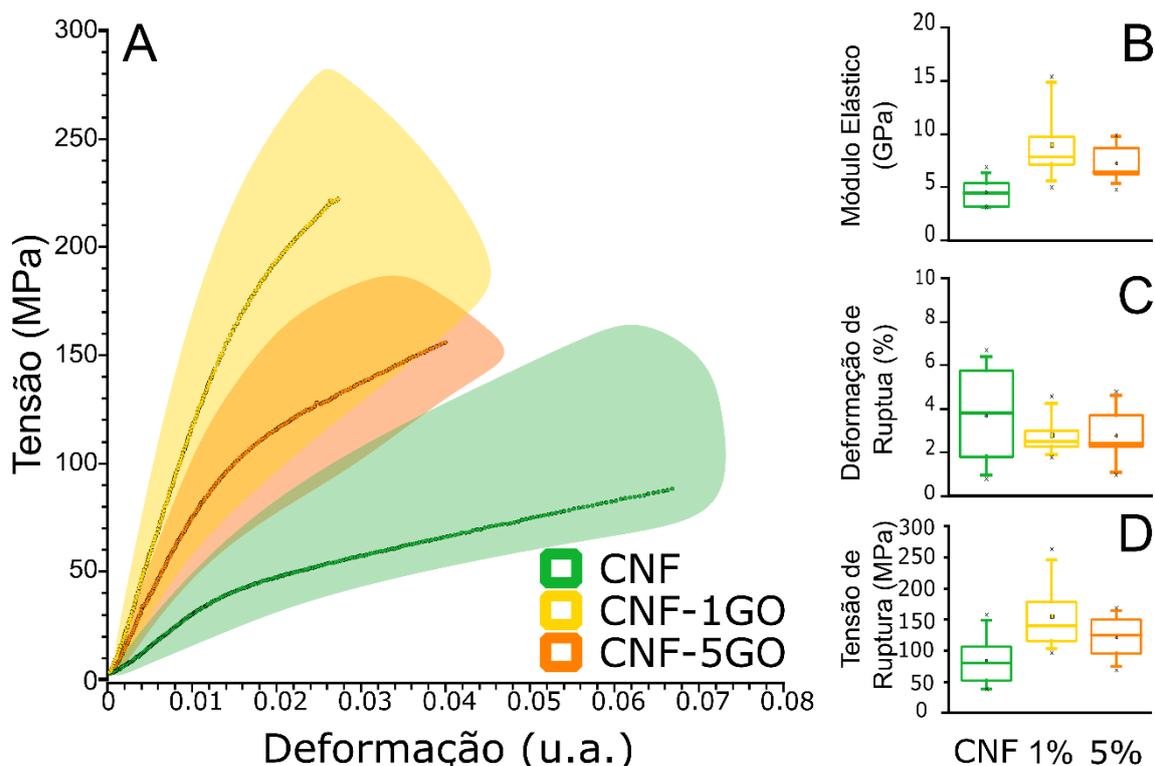


Figura 5.18 – (A) Curvas representativa de tensão (Mpa) vs deformação (adimensional) em ensaio de tração de amostras de filmes compósitos de celulose contendo óxido de grafeno com teor variando de 0 a 5 % em relação à massa de celulose; Gráficos tipo *boxplot* para (B) módulo elástico (GPa), (C) deformação de ruptura e (D) tensão de ruptura das amostras de filme celulose-óxido de grafeno. Ensaio realizado com velocidade de 10 mm/min.

Também foi realizada análise morfológica dos compósitos contendo óxido de grafeno por meio de microscopia eletrônica. As imagens de MEV da amostra CNF e seus compósitos com óxido de grafeno estão apresentadas na Figura 5.19. Com as imagens foi possível observar que, diferentemente das amostras contendo grafite, as amostras não apresentaram porosidade ou segregação de fase. Este resultado indica que este conjunto apresentou melhor adesão

interfacial entre matriz e carga, corroborando os resultados obtidos para o ensaio mecânico.

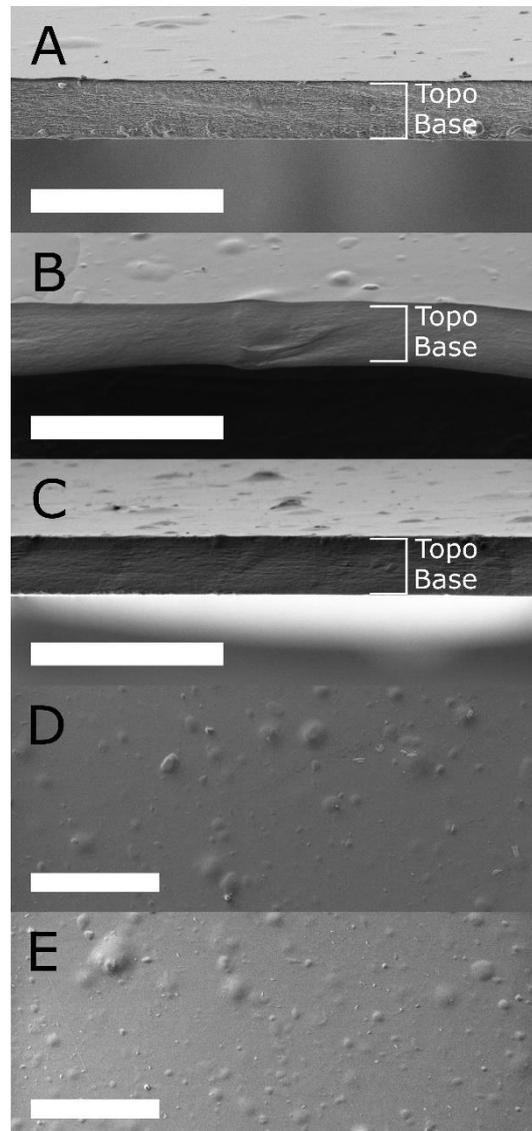


Figura 5.19 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes compósitos celulose-óxido de grafeno; Seção transversal da amostra (A) CNF e compósitos com conteúdo de (B) 1% e (C) 5 % em massa de óxido de grafeno (barras de escala equivalem a 30  $\mu\text{m}$ ); Imagem superficial dos compósitos contendo (D) 1% e (E) 5 % em massa de óxido de grafeno (barras de escala equivalem a 50  $\mu\text{m}$ ).

### 5.3.5 Propriedade de barreira a vapor de água de filmes compósitos de celulose

Finalizando as análises com filmes de matriz celulósica, investigou-se o desempenho em relação à barreira ao vapor de água, cujos resultados são apresentados na Figura 5.20. Adicionalmente, o APÊNDICE C exibe a tabela de resultados conforme requisitado pela norma ASTM.

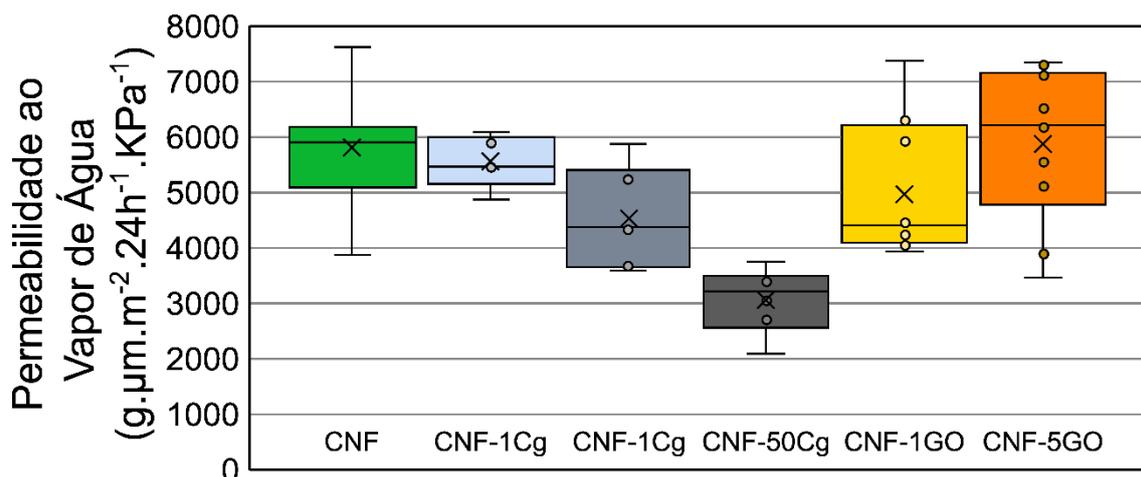


Figura 5.20 – Gráficos tipo *boxplot* com resultado de permeabilidade ao vapor de água das amostras de filmes compósitos de matriz celulósica contendo diferentes teores de grafite (1, 5 e 50 % em massa) e de óxido de grafeno (1 e 5 % em massa).

Notou-se que a adição de grafite melhorou a propriedade de barreira, sendo que a composição mais concentrada (com 50 % em massa) apresentou resultado no limite de mudança de classificação do material como baixa barreira ao vapor de água ( $3000 \text{ g. } \mu\text{m.m}^{-2} \cdot 24 \text{ h}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$ ). Contudo, a adição de óxido de grafeno não beneficiou o resultado de barreira ao vapor de água. Enquanto as plaquetas de grafite foram capazes de dificultar a permeação das moléculas de água, provavelmente devido à tendência de compactação do material, o óxido de grafeno não foi eficiente em barrar a permeação.

Assim, apesar de não contribuir com a melhoria de propriedades mecânicas, apenas as partículas de grafite contribuíram com a melhoria à barreira ao vapor de água dos filmes celulósicos.

## 5.4 Filamentos de Matriz Celulósica

### 5.4.1 Resumo da Seção

O objetivo desta etapa final foi a obtenção de filamentos de celulose e seus compósitos, seguido da análise de seu comportamento mecânico. Desejou-se induzir diferentes graus de orientação preferencial aos filamentos. A hipótese levantada foi que a submissão de maiores taxas de cisalhamento durante o processo de fiação seria capaz de atribuir maior grau de orientação e, por consequência, melhores propriedades de resistência à tração. Assim, foram preparados filamentos com diferentes taxas de cisalhamento (de 1 a 10000 s<sup>-1</sup>) e com diferentes partículas inorgânicas (grafite, óxido de grafeno e laponita), que foram analisados por ensaio de resistência à tração.

#### 5.4.1 Amostras

Os filamentos de matriz celulósica foram produzidos durante estágio no exterior, no laboratório LGP2 em Grenoble – França, a partir de dispersões de compósitos apresentadas na Tabela 5.2 (CNF de bagaço de cana-de-açúcar e MFC proveniente de processo *Kraft*).

No processo de fiação, foram estudadas diversas combinações de materiais, taxas de cisalhamento e espessura de agulha, com o intuito de analisar diferentes níveis de orientação das partículas nos filamentos produzidos.

Inicialmente foram escolhida uma faixa ampla de taxas de cisalhamento (de 1 a 10000 s<sup>-1</sup>) para preparação dos filamentos com o objetivo de simular o maior número de tipos de processamento possíveis, desde os mais brandos, como o espalhamento por lâmina (abordado na seção 4.3.2), até os mais agressivos, como a eletrofiação.

Assim, foram preparados filamentos MFC e seus compósitos com faixa de taxa de cisalhamento variando de 1 a 10000 s<sup>-1</sup>, com uma agulha de diâmetro de 0,58 mm. A partir dos resultados mecânicos destes filamentos, foram escolhidas duas taxas de cisalhamento para preparação de filamentos MFC e seus compósitos com uma agulha de diâmetro de 1,60 mm. Finalmente, foram escolhidas as melhores condições para preparação de filamentos CNF e seus

compósitos. Na Tabela 5.4 estão dispostas as composições de filamentos preparadas com cada tipo de celulose.

O processo de fiação com complexação iônica para produção de filamentos se mostrou bastante eficiente e capaz de produzir longos filamentos com diâmetro variando de 0,05 a 0,10 mm. Como a incorporação de cálcio para a complexação ocorreu via banho em solução de cloreto de cálcio (0,1 M), foi necessária uma etapa de lavagem dos filamentos para remoção do excesso de cálcio não reagido. A Figura 5.21 apresenta filamentos de matriz celulósica durante e após secagem.

Tabela 5.4 – Denominação das dispersões de compósito de celulose e descrição da composição e dos parâmetros do processo de preparação.

<b>Dispersão de celulose proveniente de bagaço de cana-de-açúcar</b>		
Nomenclatura	Descrição da amostra	Parâmetro de processo
CNF		Diâmetro de agulha de 0,58 mm e taxas de cisalhamento de 100 e 1000 s <sup>-1</sup> .
CNF-1GO	Teor de 1 % em massa de óxido de grafeno	
CNF-5GO	Teor de 5 % em massa de óxido de grafeno	
<b>Dispersão de celulose proveniente de processo <i>Kraft</i> e microfluidização (fornecido pelo laboratório LGP2 – França)</b>		
Nomenclatura	Descrição da amostra	Parâmetro de processo
MFC		Diâmetro de agulha de 0,58 mm e taxas de cisalhamento de 1 a 10000 s <sup>-1</sup> ;
MFC-1GO	Teor de 1 % em massa de óxido de grafeno	
MFC-5GO	Teor de 5 % em massa de óxido de grafeno	Diâmetro de agulha de 1,60 mm e taxas de cisalhamento de 100 e 1000 s <sup>-1</sup> .
MFC-1L	Teor de 1 % em massa de Laponita	
MFC-5L	Teor de 5 % em massa de Laponita	

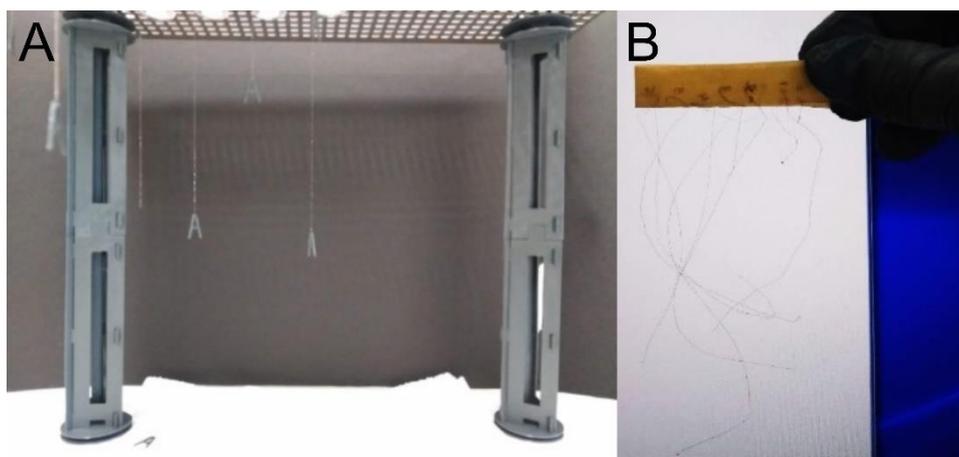


Figura 5.21 – Amostras de filamentos de matriz celulósica produzidos por fiação contínua e complexação iônica com cloreto de cálcio (A) durante secagem e (B) após secagem.

O controle do processo de fiação é dado pela velocidade de avanço do êmbolo da seringa. Assim, as velocidades de avanço a serem usadas foram calculadas de modo a se obter determinadas taxas de cisalhamento, de acordo com a fórmula para cálculo de taxa de cisalhamento aparente,  $\dot{\gamma}_W = \frac{8 \times V \times D_s^2}{D_a^3}$ . Contudo, vale ressaltar que a verdadeira taxa de cisalhamento imposta a cada composição pode ser calculada pela correção de Rabinowitch, levando em conta o índice de lei das potências  $n$  das dispersões, calculados anteriormente na seção 5.2.3. Detalhamento sobre os cálculos envolvidos na preparação do processo de fiação estão apresentados no APÊNDICE D.

Após a secagem, os filamentos têm a aparência de fios finos. Na Figura 5.22 e Figura 5.23 estão apresentados os filamentos produzidos a partir dos conjuntos de dispersões de celulose CNF e MFC, respectivamente.

Foi observado que, com o aumento da taxa de cisalhamento, houve aumento no diâmetro dos filamentos. A contração dos filamentos durante a secagem foi reduzida de uma média de 90% para baixas taxas de cisalhamento, para até 80% em taxas mais altas. A Tabela 5.5 apresenta os valores de contração do diâmetro dos filamentos MFC produzidos em diferentes condições de processamento. Esta redução na contração do diâmetro ocorreu para todas as composições de forma consistente, indicando que é um evento determinado sobretudo pela condição de processamento, não pela composição da dispersão.

A obtenção dos filamentos razoavelmente uniformes por meio do processo de fiação contínua é um indício de que as dispersões poderiam apresentar bons resultados em um cenário de impressão 3D de objetos mais complexos. Contudo é necessário considerar maneiras com que a complexação iônica poderia ser usada durante o processo de impressão 3D. Além disso, a contração dos objetos também é um fator importante a ser considerado no dimensionamento de peças impressas.

Tabela 5.5 – Contração de diâmetro (%) após secagem dos filamentos de dispersões MFC produzidos sob diferentes condições.

Diâmetro (mm)	0,58					1,60	
	1	10	100	1000	10000	100	1000
$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	1	10	100	1000	10000	100	1000
MFC	91 ± 5	- - -	90 ± 6	80 ± 12	80 ± 11	84 ± 25	81 ± 30
MFC-1GO	90 ± 6	89 ± 6	90 ± 6	85 ± 8	- - -	87 ± 21	84 ± 25
MFC-5GO	90 ± 6	91 ± 5	92 ± 5	85 ± 9	83 ± 10	88 ± 19	87 ± 21
MFC-1L	90 ± 6	91 ± 5	92 ± 5	86 ± 8	84 ± 9	89 ± 18	87 ± 21
MFC-5L	91 ± 5	91 ± 5	93 ± 4	90 ± 6	88 ± 7	90 ± 16	88 ± 19

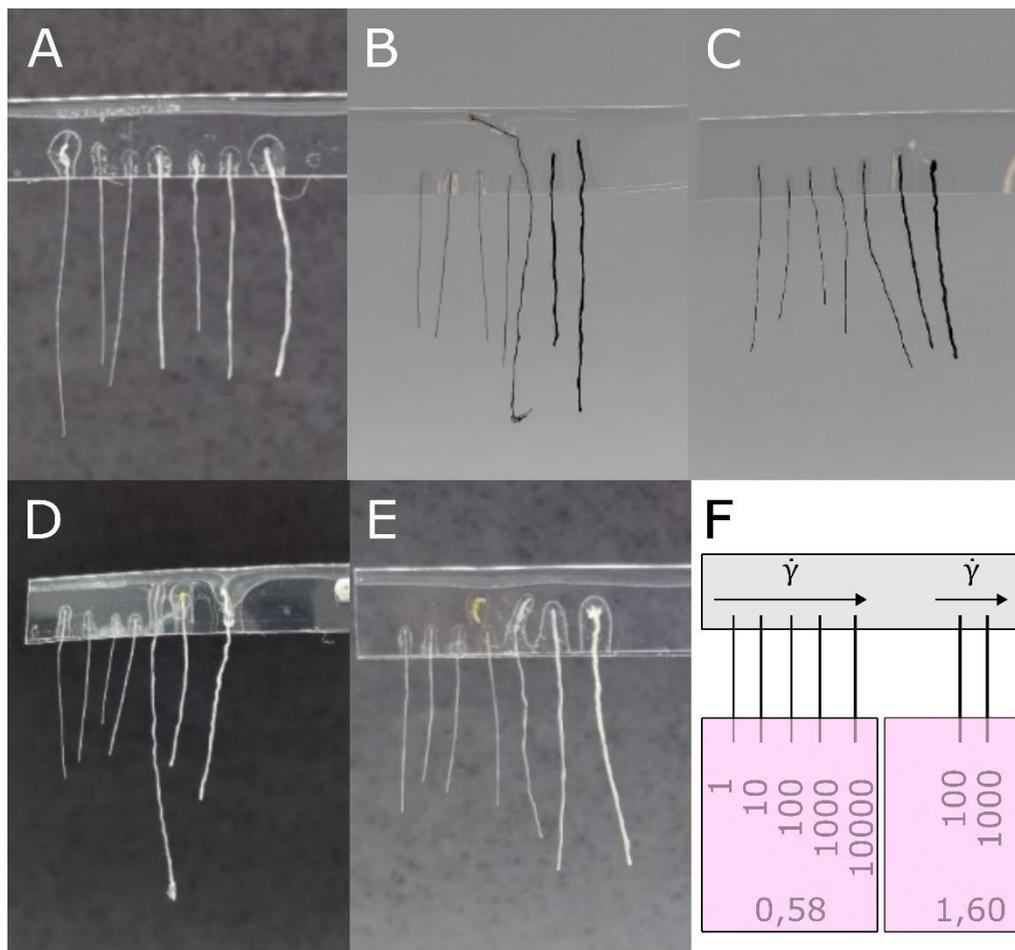


Figura 5.22 – Imagem de segmentos de filamentos produzidos a partir das dispersões de (A) celulose MFC e seus compósitos com teor de (B) 1 % e (C) 5 % de óxido de grafeno e de (D) 1 % e (E) 5 % de laponita. Os conjuntos são apresentados em ordem crescente de taxa de cisalhamento e diâmetro de agulha no processo de fiação, como indicado em (F).

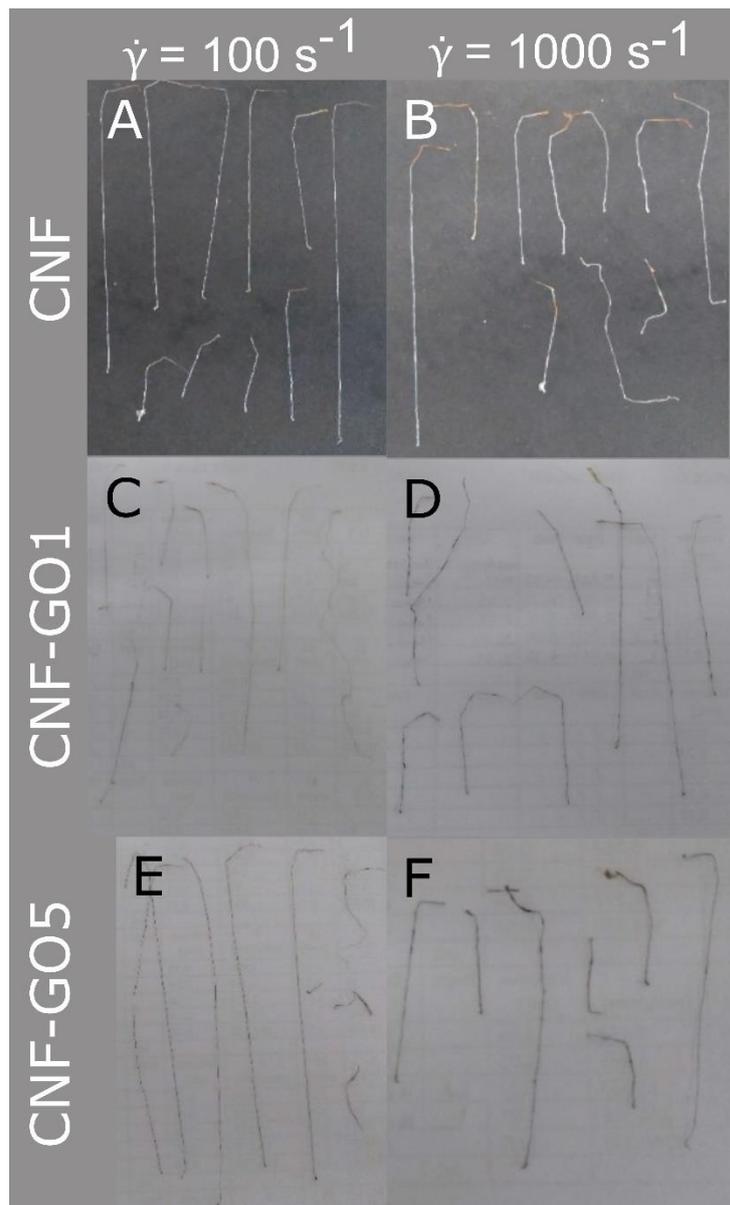


Figura 5.23 – Imagem de filamentos produzidos a partir das dispersões de celulose CNF e seus compósitos fiados com agulha de 0,58 mm de diâmetro. CNF fiada à taxa de cisalhamento de (A)  $100 \text{ s}^{-1}$  e (B)  $1000 \text{ s}^{-1}$ ; compósito com teor de óxido de grafeno de 1 % em massa fiado à taxa de (C)  $100 \text{ s}^{-1}$  e (D)  $1000 \text{ s}^{-1}$ ; compósito com teor de óxido de grafeno de 5 % em massa fiado à taxa de (E)  $100 \text{ s}^{-1}$  e (F)  $1000 \text{ s}^{-1}$ .

#### 5.4.2 Propriedade mecânicas e morfologia de filamentos compósitos

As propriedades mecânicas dos filamentos foram analisadas pelo ensaio de resistência à tração. Os resultados do ensaio de tração da dispersão MFC e seus compósitos preparadas com agulhas de diâmetro 0,58 mm estão apresentados na Figura 5.24 e Figura 5.25.

Em um primeiro momento, foram comparados os resultados das amostras com a mesma condição de processamento. Foi possível notar que a incorporação de partículas de óxido de grafeno causou o aumento do módulo elástico e resistência à tração dos filamentos, sem efeitos significativos na deformação de ruptura. Ademais, em todas as condições de processamento, os resultados mostram que a incorporação de partículas de argila laponita rendeu resultados melhores de resistência à tração e de módulo elástico do que as partículas de óxido de grafeno, com leve aumento no valor de deformação de ruptura.

Em seguida, comparou-se o desempenho mecânico dos filamentos considerando as diferentes taxas de cisalhamento. Na Figura 5.25 (A) foi possível notar uma linha de tendência no comportamento dos valores de módulo elástico com a variação de taxa de cisalhamento. Os valores de módulo aumentam com o aumento da taxa de cisalhamento e em seguida caem, até a condição de  $10000 \text{ s}^{-1}$  em que não foi possível obter boas amostras de todas as composições de filamento. Isto indica que há um teor de cisalhamento ótimo para obtenção de filamentos, na ordem de  $100 \text{ s}^{-1}$ .

A partir desse resultado, foram preparados filamentos das mesmas composições MFC com taxas de  $100$  e  $1000 \text{ s}^{-1}$  e com uma agulha de diâmetro de  $1,60 \text{ mm}$ . O intuito foi comparar diferenças que a espessura do filamento fiado poderia trazer. Os resultados do ensaio mecânico dos filamentos MFC fiados com agulha de diâmetro  $1,60 \text{ mm}$  estão apresentados na Figura 5.26.

Apesar haver a mesma tendência de melhora das propriedades mecânicas com a adição de nanopartículas inorgânicas lamelares, nota-se que os valores de módulo elástico, deformação de ruptura e resistência à tração para os filamentos mais espessos são inferiores aos dos filamentos produzidos com a agulha de diâmetro  $0,58 \text{ m}$ .

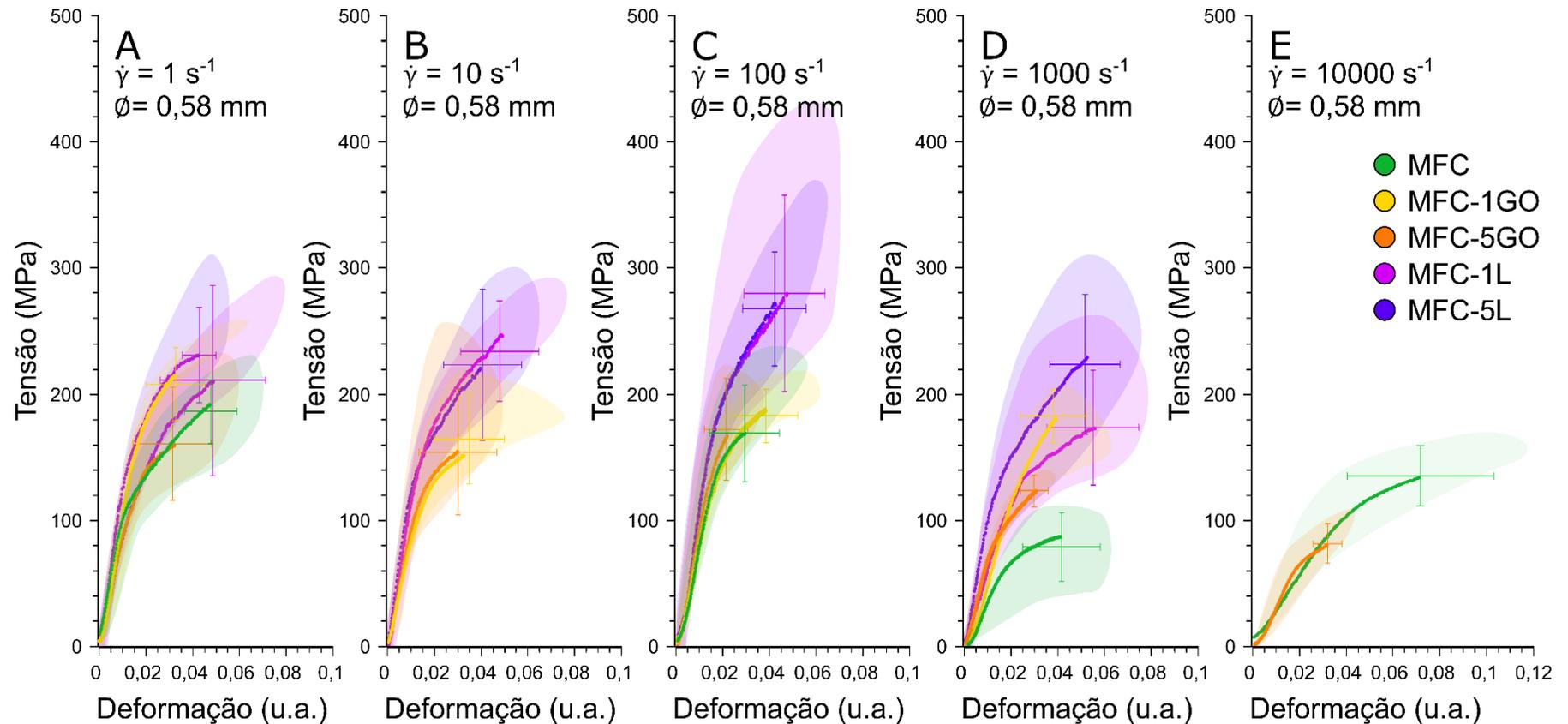


Figura 5.24 – Curvas representativa de tensão (MPa) vs deformação (adimensional) em ensaio de tração de amostras de filamentos compósitos de celulose (contendo óxido de grafeno e laponita com teor variando de 0 a 5 % em relação à massa de celulose) fiados com agulha de diâmetro 0,58 mm, com taxa de cisalhamento de (A)  $1 \text{ s}^{-1}$ , (B)  $10 \text{ s}^{-1}$ , (C)  $100 \text{ s}^{-1}$ , (D)  $1000 \text{ s}^{-1}$  e (E)  $10000 \text{ s}^{-1}$ .

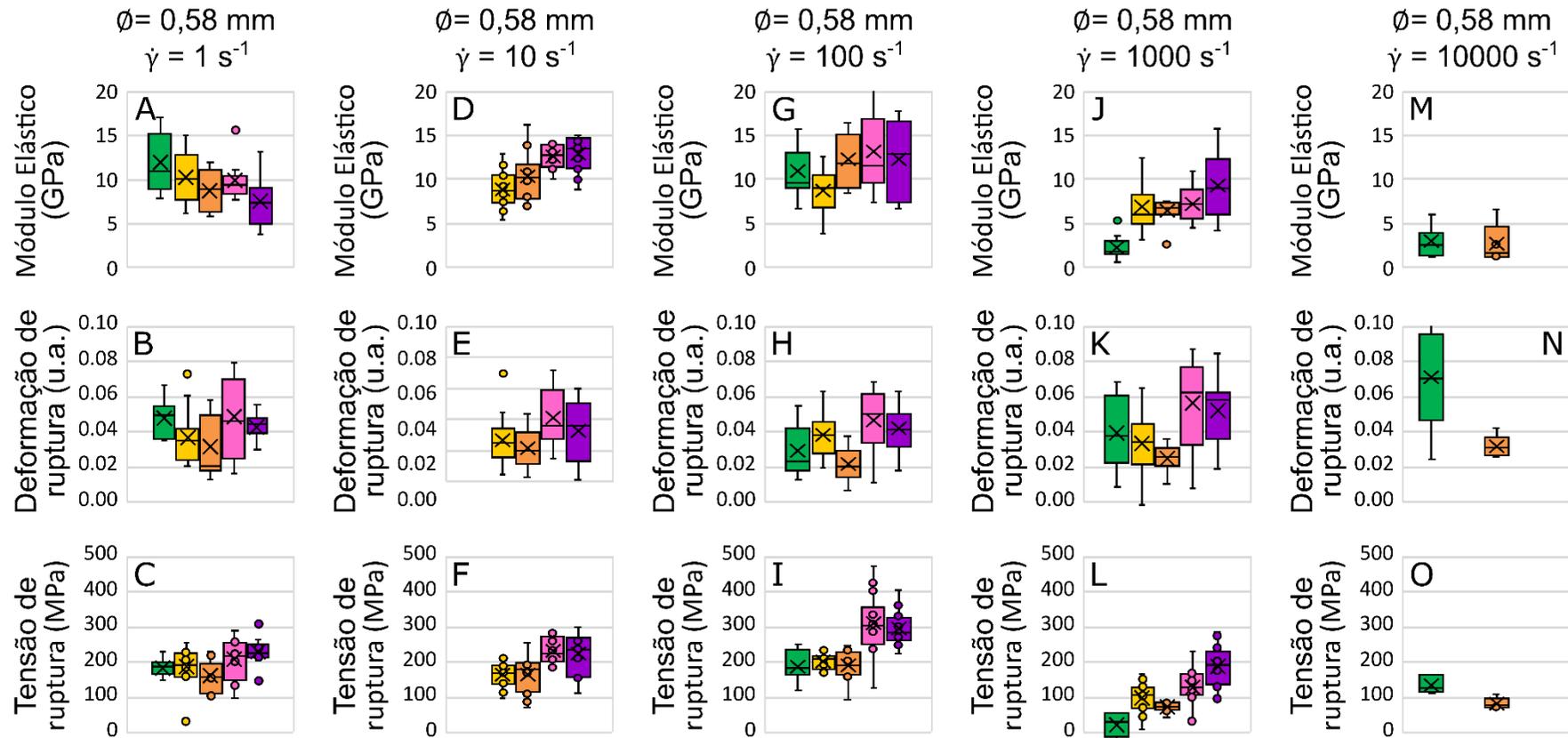


Figura 5.25 – Gráficos tipo *boxplot* com resultados de (A, D, G, J e M) módulo elástico (GPa), (B, E, H, K e N) deformação de ruptura e (C, F, I, L e O) tensão de ruptura (MPa) das amostras de filamentos compósitos de celulose (●MFC, ●MFC-1GO, ●MFC-5GO, ●MFC-1L e ●MFC-5L, respectivamente) fiados com agulha de diâmetro 0,58 mm, com taxa de cisalhamento de 1 s<sup>-1</sup> a 10000 s<sup>-1</sup>.

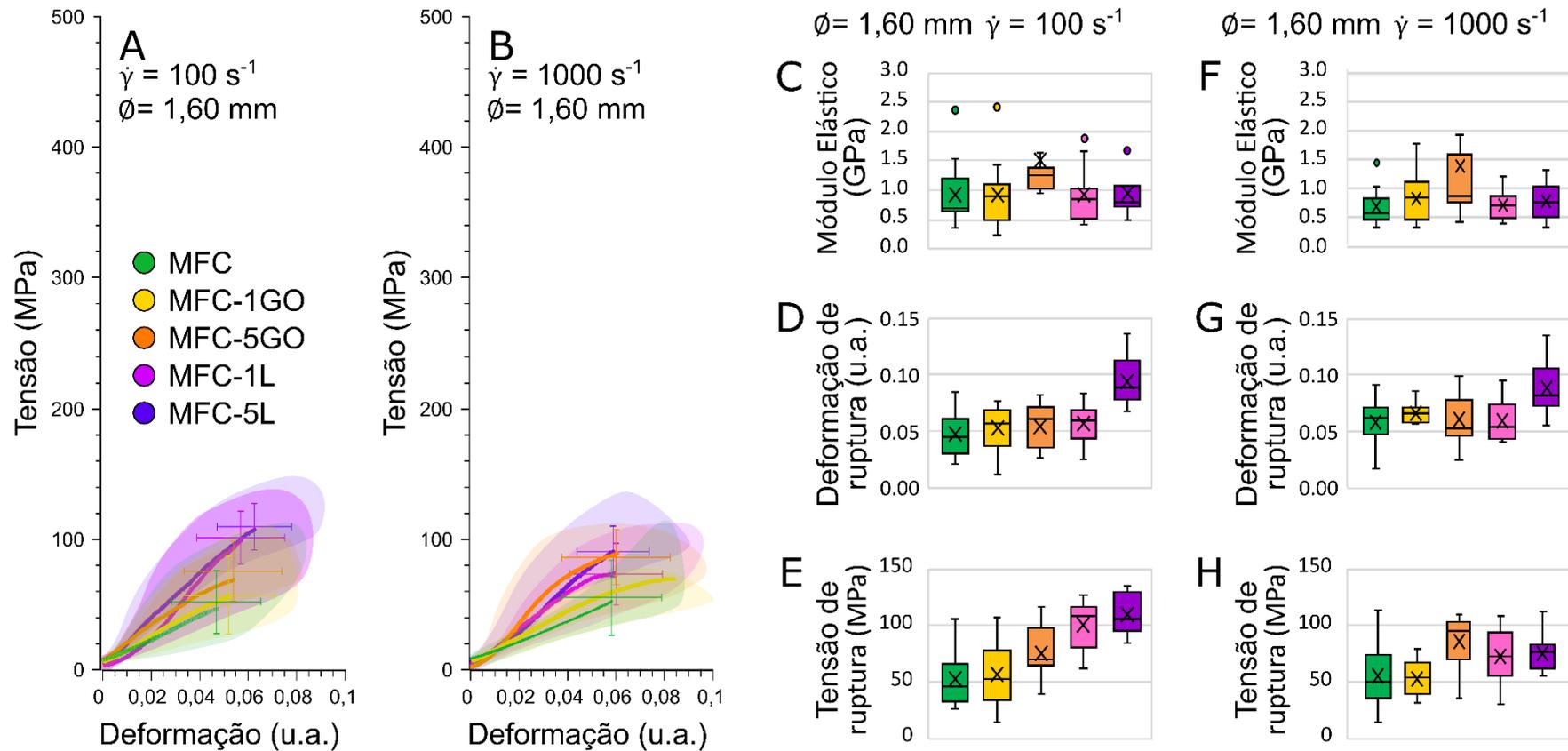


Figura 5.26 – Curvas representativa de tensão (MPa) vs deformação (adimensional) em ensaio de tração de amostras de filamentos compósitos de celulose (contendo óxido de grafeno e laponita com teor variando de 0 a 5 % em relação à massa de celulose), fiados com agulha de diâmetro 1,60 mm, com taxa de cisalhamento de (A)  $100 \text{ s}^{-1}$  e (B)  $1000 \text{ s}^{-1}$ . Gráficos tipo *boxplot* com resultados de (C e F) módulo elástico (GPa), (D e G) deformação de ruptura e (E e H) tensão de ruptura (MPa) das amostras de filamentos de celulose MFC e óxido de grafeno e laponita, fiados com agulha de diâmetro 1,60 mm, com taxa de cisalhamento de  $100 \text{ s}^{-1}$  e  $1000 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente.

Em seguida foi realizada microscopia eletrônica nas amostras de filamentos com composição MFC-5L sob diferentes condições de processamento, para verificar a morfologia dos filamentos. Esta composição foi escolhida por conter maior teor de argila laponita, que apresenta átomos de densidade atômica diferente da matriz, o que permitiria obter maior contraste químico durante a análise. As imagens estão apresentadas na Figura 5.27, a seguir.

Foi possível observar que os filamentos apresentaram textura no sentido de fiação que se mostrou mais marcante com o aumento da taxa de cisalhamento aplicada. Além disso, para as amostras com o processamento mais agressivo, também foi possível observar defeitos e rugosidade na superfície dos filamentos.

Isto corrobora os resultados obtidos para o ensaio mecânico dos filamentos, indicando que o limite de velocidade de processamento foi ultrapassado e as propriedades dos filamentos resultantes foram prejudicadas.

Ademais, por meio de mapeamento químico (EDS), foi possível constatar que o banho de complexação iônica foi eficiente em permear por toda a espessura do material. Portanto, os filamentos não apresentaram uma estrutura de “casca” complexada ao redor de um núcleo menos resistente, de modo que a alteração de diâmetro dos filamentos não teria influenciado na eficiência da complexação iônica.

Por conta dos resultados obtidos para a formulação MFC, foram escolhidas os parâmetros para fiação das amostras CNF a agulha de 0,58 mm de diâmetro e taxas de cisalhamento de 100 e 1000 s<sup>-1</sup>. A Figura 5.28 apresenta curvas representativas do grupo de amostras CNF produzidas e gráficos tipo *boxplot* para resultados de módulo elástico, resistência à tração e deformação na ruptura.

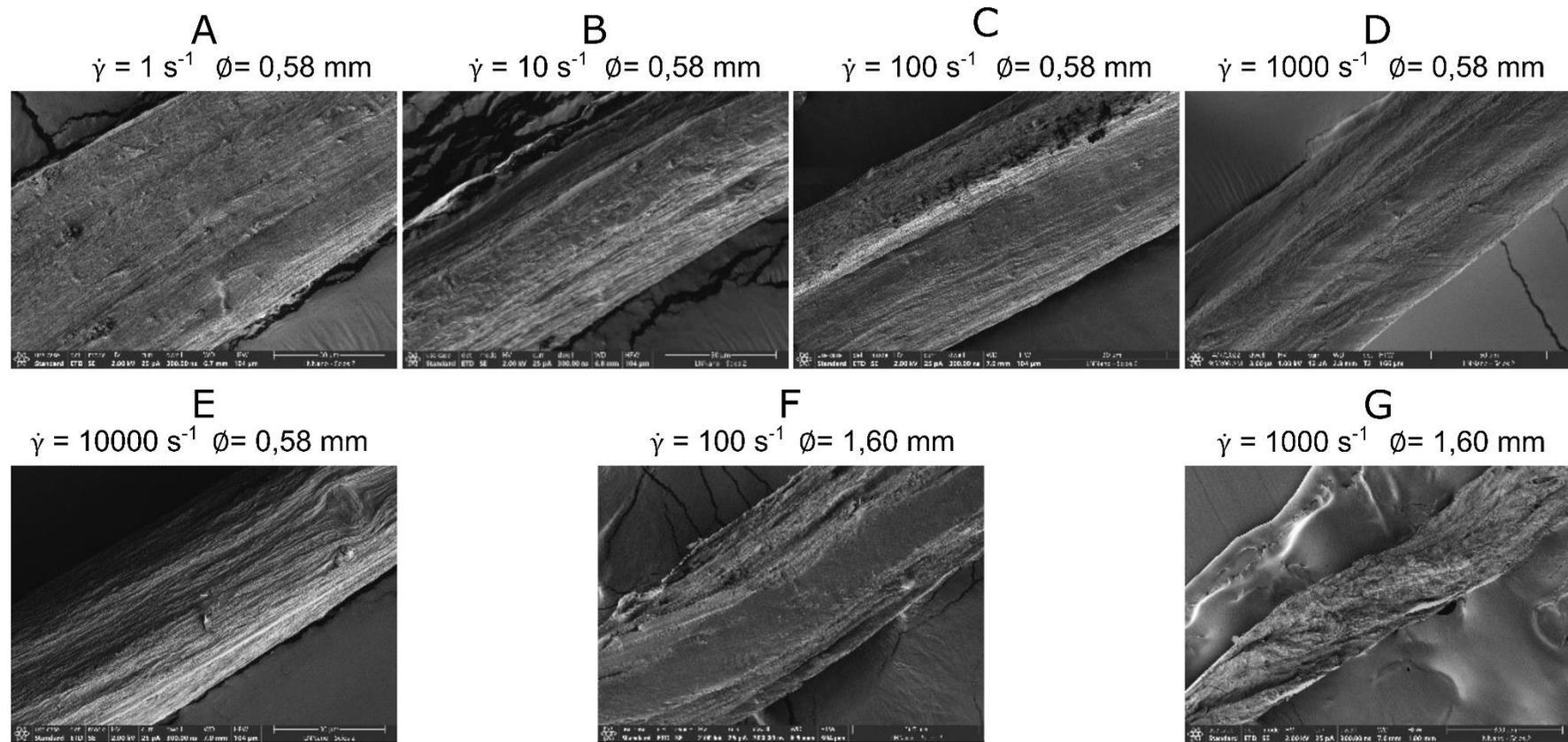


Figura 5.27 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura superficial de amostras de filamentos MFC e seus compósitos contendo laponita no teor de 5 % em relação à massa de celulose, fiados com agulha de diâmetro 0,58 mm, com taxa de cisalhamento de (A)  $1 \text{ s}^{-1}$ , (B)  $10 \text{ s}^{-1}$ , (C)  $100 \text{ s}^{-1}$ , (D)  $1000 \text{ s}^{-1}$  e (E)  $10000 \text{ s}^{-1}$  e com agulha de diâmetro 1,60, com taxa de cisalhamento (F)  $100 \text{ s}^{-1}$  e (G)  $10000 \text{ s}^{-1}$ .

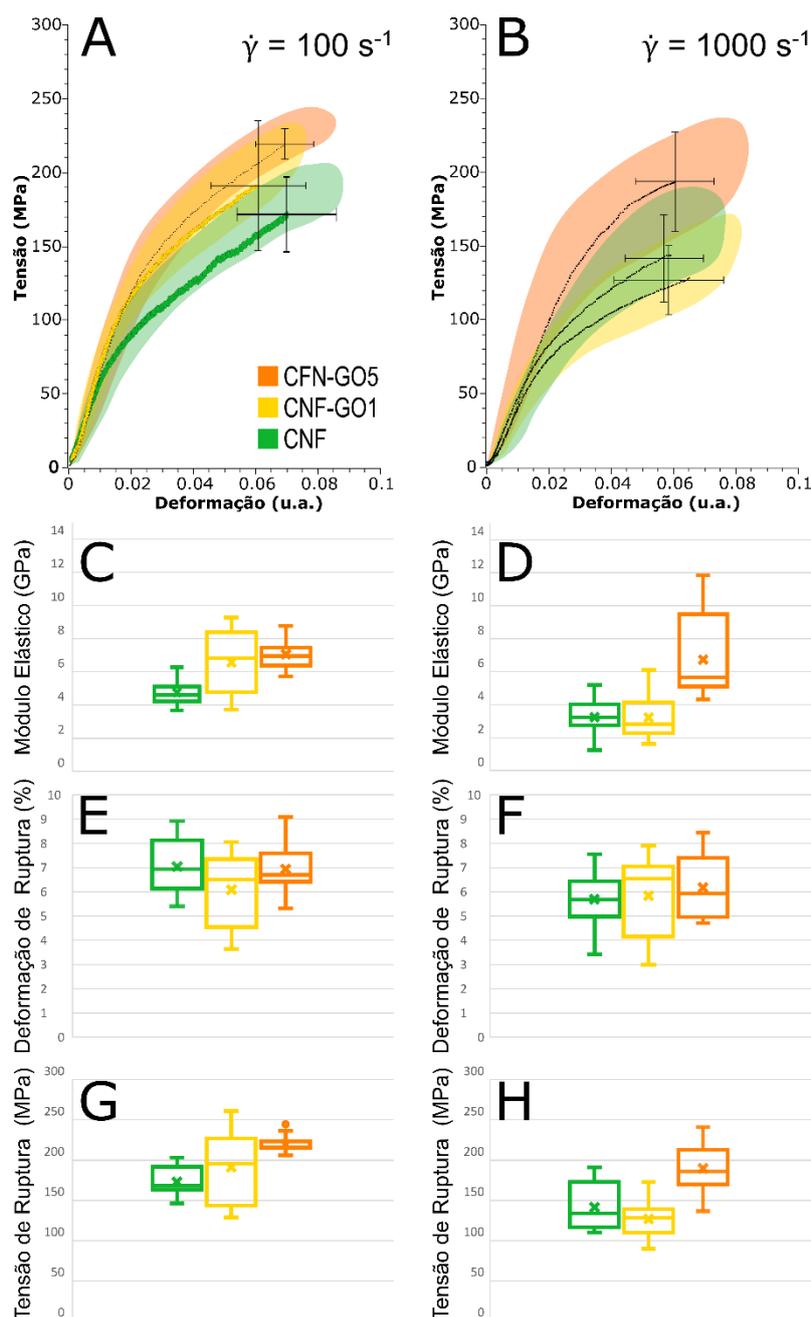


Figura 5.28 – Curvas representativa de tensão (MPa) vs deformação (adimensional) em ensaio de tração de amostras de filamentos compostos de celulose (contendo óxido de grafeno com teor variando de 0 a 5 % em relação à massa de celulose) fiados com taxa de cisalhamento de (A)  $100 \text{ s}^{-1}$  e (B)  $1000 \text{ s}^{-1}$ ; Gráficos tipo *boxplot* com resultados de (C) e (D) módulo elástico (GPa), (E) e (F) deformação de ruptura e (E) e (H) tensão de ruptura (MPa) das amostras de filme celulose-óxido de grafeno.

Como esperado, de acordo com os resultados das formulações MFC, a incorporação de partículas de óxido de grafeno causou o aumento do módulo

elástico e resistência à tração dos filamentos, sem efeitos significativos na deformação de ruptura.

Porém, ao comparar as diferentes condições de processamento, notou-se que os filamentos produzidos com a maior taxa de cisalhamento apresentaram redução nos valores de módulo elástico e resistência à tração. Assim, concluiu-se que a condição ideal de fiação das dispersões CNF foi com a taxa de  $100 \text{ s}^{-1}$ .

## 6 DISCUSSÃO GERAL

A oxidação mediada por TEMPO foi realizada em celulose extraída do bagaço da cana-de-açúcar. Resultados morfológicos preliminares mostraram que o processo químico sozinho não poderia produzir fibrilas únicas; nanofibras foram obtidas somente após ciclos de microfluidização.

As análises de titulação, FTIR e DRX não permitiram a diferenciação das amostras de dispersão de celulose, suportando a hipótese de que a microfluidização atua preferencialmente sobre a estrutura física das fibrilas e não é agressiva suficiente para afetar a densidade de oxidação da superfície. Mesmo que a amostra HG100 seja composta por partículas de tamanho e razão de aspecto semelhante às partículas do tipo CNC, os resultados estruturais mostraram que há nenhuma diferença significativa entre as cristalinidades das amostras de menor número de ciclos. Assim, concluiu-se que a microfluidização resultou em nanofibrilas de vários comprimentos.

Em relação à morfologia das nanofibras, os resultados mostraram que o número de ciclos afetou a razão de aspecto das fibras. Poucos ciclos foram capazes de produzir nanofibras; porém, com 25 ciclos, o elemento fibrila única foi alcançada. Com mais ciclos, observou-se encurtamento das nanofibrilas. A agressividade do processo de microfluidização permite a produção de CNF, mas também afeta o comprimento da fibra, o que é importante para o comportamento reológico das dispersões.

Em relação ao comportamento reológico, notou-se que há uma separação clara entre os comportamentos das amostras. Embora as amostras H50, HG25 e HG50 tenham apresentado resultados semelhantes, a amostra HG100 exibiu valores de viscosidade complexa de módulo de armazenamento inferiores. Os resultados mostraram que 25 e 50 ciclos de microfluidização com a câmara de alto cisalhamento (HG25 e HG50) produziu dispersões de módulo de armazenamento ligeiramente menor do que o material com 50 ciclos de microfluidização com a câmara de interação leve (H50). No entanto, o desempenho é significativamente comprometido apenas em 100 ciclos, mesmo embora tenham sido alcançadas dimensões nanofibrilas elementares e distribuições de diâmetro semelhantes para as amostras HG25, HG50 e HG100.

A mesma divisão entre comportamentos pôde ser observada na avaliação da tixotropia do material. O processamento excessivo da amostra HG100 resultou em uma dispersão sem estruturação a longas distâncias, apontado pela redução drástica no valor de histerese no ensaio.

Com a incorporação de baixo teor de partículas inorgânicas lamelares às dispersões, não houve alteração significativa no comportamento reológico das dispersões resultantes e o comportamento típico de gel e tixotropia permaneceram presentes. Contudo, foi possível notar que a incorporação de argila laponita resultou em maior histerese do material, indicando que as partículas contribuíram para a formação da rede tridimensional da dispersão aquosa.

A partir das dispersões celulósicas e seus compósitos foi possível produzir filmes autossustentados e filamentos. Em um primeiro momento, foram preparados filmes com teor variável de grafite. Os resultados indicaram que o baixo rendimento de exfoliação do grafite e conseqüente instabilidade das dispersões prejudicaram as propriedades mecânicas dos filmes. Apesar de aparência translúcida e flexível, apresentaram redução em módulo elástico e resistência à tração. Então, foram preparados filmes com teor variável de óxido de grafeno, com o intuito de proporcionar partículas com melhor interface com a matriz. O resultado foi positivo, com melhora no módulo elástico e resistência à tração, com redução da deformação de ruptura do material.

Por outro lado, os compósitos contendo óxido de grafeno não contribuíram para barreira ao vapor de água. Enquanto as partículas de grafite sedimentadas ao fundo dos filmes formaram uma barreira à permeação, as partículas de óxido de grafeno podem ter se posicionado entre as nanofibras de celulose, dificultando o empacotamento das moléculas durante a secagem, o que não teria contribuído para o efeito de barreira à permeação.

Durante a preparação de filmes celulósicos também foi analisada a capacidade de indução de orientação das partículas na dispersão, para produção de filmes com orientação preferencial. Contudo, devido ao longo tempo para a evaporação de solvente e formação dos filmes, não foi detectada a texturização do material. Se houvesse orientação, teria sido possível diferenciar

os resultados de resistência à tração de corpos de prova preparados nas direções perpendicular e paralela ao fluxo do processamento.

O processo de fiação contínua aliada ao banho de complexação iônica permitiu a fixação da orientação imposta pelo processamento dos filamentos. Foi possível observar que a imposição de maiores valores de taxa de cisalhamento resultaram no aumento de módulo elástico e de resistência à tração dos filamentos até um máximo, a partir do qual houve redução das propriedades. O processamento mais agressivo gerou filamentos de aparência menos homogênea e mais fracos, devido à presença de defeitos.

Também foi possível observar que a incorporação de partículas de óxido de grafeno e de argila laponita contribuíram com a melhora do módulo e resistência à tração. Contudo, cabe ressaltar que no caso dos compósitos de óxido de grafeno, isto ocorreu em detrimento da deformação total na ruptura. Por outro lado, no caso da laponita, a propriedade de alongamento do material não foi prejudicada. Isto pode ser correlacionado ao comportamento observado nas dispersões precursoras. Os resultados do ensaio de tixotropia indicaram que a argila contribuiu para a formação da rede tridimensional da dispersão. Esta estrutura fortalecida também estaria presente no filamento, o que permitiu a melhora da resistência à tração sem prejuízo à tenacidade do material.

Assim, a escolha dos parâmetros de processamento corretos para produção dos materiais aliada à incorporação de cargas com maior afinidade à matriz permitiu a obtenção de um material compósito com propriedades superiores.



## 7 CONCLUSÕES

Principais conclusões deste trabalho são:

- O processo de microfluidização afeta a razão de aspecto das nanofibras de celulose;
- As dispersões celulósicas apresentam comportamento reológico típico de gel, mas quando preparada com 100 ciclos, o comportamento desvia e se aproxima de um líquido viscoso;
- O número ótimo de ciclos para o processo de microfluidização com as câmaras de interação H30Z e G10Z, neste trabalho, foi de 25 ciclos, que permite inclusive que a dispersão possa ser usada em processos como impressão 3D;
- Foi possível produzir filmes autossustentados com incorporação de partículas inorgânicas lamelares pelo método de evaporação de solvente;
- Foi possível produzir filamentos autossustentados com incorporação de partículas inorgânicas lamelares por meio de fiação contínua e complexação iônica;
- A incorporação de partículas de grafite não contribuiu para a melhora das propriedades mecânicas dos filmes compósitos, mas contribuiu para a propriedade de barreira ao vapor de água.
- A incorporação de partículas de óxido de grafeno contribuiu para a melhora das propriedades mecânicas dos filmes compósitos (até um limite ótimo), mas não surtiu efeitos para as propriedades de barreira ao vapor de água;
- A incorporação de partículas de óxido de grafeno e de argila laponita contribuiu para a melhora das propriedades mecânicas dos filamentos compósitos (até um limite ótimo);
- A taxa de cisalhamento imposta durante o processo de fiação contínua afeta a rugosidade e as propriedades mecânicas dos filamentos;
- A taxa de cisalhamento ótima para o processo de fiação contínua, neste trabalho, foi na ordem de  $100 \text{ s}^{-1}$ .



## 8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Questionamentos e hipóteses que surgiram durante o desenvolvimento do projeto de tese de doutorado e não puderam ser contemplados estão apresentados como sugestões para trabalhos futuros:

- Produção de filmes por espalhamento por lâmina aliado à técnica de complexação iônica, na tentativa de fixar a orientação das partículas e obter filmes com orientação preferencial.
- Produção de filamentos utilizando a técnica de complexação iônica acoplada à ferramenta de encontro de fluxos. É possível variar a velocidade de fluxo (taxa de cisalhamento) do fluxo principal de dispersão de nanocelulose e dos fluxos laterais de solução complexante. A variação desses parâmetros permitiria estudar a orientação das partículas de nanocelulose e de materiais inorgânicos lamelares.
- Produção de compósitos com partículas funcionalizadas superficialmente para verificação dos efeitos de compatibilidade matriz/partícula.
- Estudo de estratégias de obtenção de nanocelulose com maior grau de flexibilidade. A incorporação de partículas funcionalizadas com capa orgânica que seja compatível com grupos químicos da molécula de celulose e que apresentem maior mobilidade de cadeia poderia conferir característica elastomérica à celulose.
- Estudo Raman da orientação de partículas nos filmes produzidos por evaporação de solvente. Houve dificuldade em observar a dispersão das partículas de óxido de grafeno nas amostras por microscopia eletrônica por conta de baixo contraste químico. Uma opção para observação da distribuição e orientação das partículas de óxido de grafeno é análise de microscopia Raman com a variação do ângulo de incidência do laser sobre a superfície da amostra.
- Estudo de diferentes soluções de complexação iônica ou outros tipos de complexação, como por exemplo usar um íon de maior valência, permitindo obter novas configurações de complexação.



## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Dufresne, “Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial,” *Materials Today*, vol. 16, no. 6, pp. 220–227, 2013, doi: 10.1016/j.mattod.2013.06.004.
- [2] D. Klemm *et al.*, “Nanocelluloses: A new family of nature-based materials,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 50, no. 24, pp. 5438–5466, 2011, doi: 10.1002/anie.201001273.
- [3] T. Abitbol *et al.*, “Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications,” *Curr Opin Biotechnol*, vol. 39, no. 1, pp. 76–88, 2016, doi: 10.1016/j.copbio.2016.01.002.
- [4] A. Isogai, T. Saito, and H. Fukuzumi, “TEMPO-oxidized cellulose nanofibers,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 1, pp. 71–85, 2011, doi: 10.1039/C0NR00583E.
- [5] K. J. De France *et al.*, “Tissue Response and Biodistribution of Injectable Cellulose Nanocrystal Composite Hydrogels,” *ACS Biomater Sci Eng*, vol. 5, no. 5, pp. 2235–2246, 2019, doi: 10.1021/acsbiomaterials.9b00522.
- [6] M. Delgado-Aguilar, Q. Tarrés, M. À. Pèlach, P. Mutjé, and P. Fullana-I-Palmer, “Are Cellulose Nanofibers a Solution for a More Circular Economy of Paper Products?,” *Environ Sci Technol*, vol. 49, no. 20, pp. 12206–12213, 2015, doi: 10.1021/acs.est.5b02676.
- [7] M. F. e D. F. C. G. Graeff, Carlos Alcides Lopes Leão, Sivoney Ferreira de Souza, Bibin Mathew Cherian, Márcia Rodrigues de Moraes Chaves, Mariana da Silva Caldeira, *NANOTECNOLOGIA ciência e engenharia*. 2012.
- [8] S. Z. Butler *et al.*, “Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 4, pp. 2898–2926, 2013, doi: 10.1021/nn400280c.
- [9] M. Xu, T. Liang, M. Shi, and H. Chen, “Graphene-like two-dimensional materials,” *Chem Rev*, vol. 113, no. 5, pp. 3766–3798, 2013, doi: 10.1021/cr300263a.

- [10] M. Bhattacharya, "Polymer nanocomposites-A comparison between carbon nanotubes, graphene, and clay as nanofillers," *Materials*, vol. 9, no. 4, pp. 1–35, 2016, doi: 10.3390/ma9040262.
- [11] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "Graphene-based polymer nanocomposites," *Polymer (Guildf)*, vol. 52, no. 1, pp. 5–25, 2011, doi: 10.1016/j.polymer.2010.11.042.
- [12] B. Li and W. H. Zhong, "Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites," *J Mater Sci*, vol. 46, no. 17, pp. 5595–5614, 2011, doi: 10.1007/s10853-011-5572-y.
- [13] M. Windows, M. Corporation, K. Hori, and A. Sakajiri, "US DOE. 2005. Genomics:GTL Roadmap, DOE/SC-0090, U.S. Department of Energy Office of Science. (p. 204)," p. 204, 2005.
- [14] R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, and J. Youngblood, "Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites," *Chemical Society Reviews*, vol. 40, no. 7, pp. 3941–3994, 2011. doi: 10.1039/c0cs00108b.
- [15] J. Credou and T. Berthelot, "Cellulose: From biocompatible to bioactive material," *J Mater Chem B*, vol. 2, no. 30, pp. 4767–4788, 2014, doi: 10.1039/c4tb00431k.
- [16] D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink, and A. Bohn, "Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 44, no. 22, pp. 3358–3393, 2005, doi: 10.1002/anie.200460587.
- [17] N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, and J. Bras, "Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review," *Carbohydr Polym*, vol. 90, no. 2, pp. 735–764, 2012, doi: 10.1016/j.carbpol.2012.05.026.
- [18] P. A. Soares and C. E. V. Rossell, *Conversão da Celulose pela tecnologia Organosolv*, vol. 3. São Paulo: Nova Série, 2007. [Online]. Available: [http://www.novacana.com/pdf/estudos/hidrolise\\_organoslov\\_NAIPPE.pdf](http://www.novacana.com/pdf/estudos/hidrolise_organoslov_NAIPPE.pdf)
- [19] I. Besbes, S. Alila, and S. Boufi, "Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content," *Carbohydr*

- Polym*, vol. 84, no. 3, pp. 975–983, 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.12.052.
- [20] S. Y. Lee, S. J. Chun, I. A. Kang, and J. Y. Park, “Preparation of cellulose nanofibrils by high-pressure homogenizer and cellulose-based composite films,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 15, no. 1, pp. 50–55, 2009, doi: 10.1016/j.jiec.2008.07.008.
- [21] K. Saelee, N. Yingkamhaeng, T. Nimchua, and P. Sukyai, “An environmentally friendly xylanase-assisted pretreatment for cellulose nanofibrils isolation from sugarcane bagasse by high-pressure homogenization,” *Ind Crops Prod*, vol. 82, pp. 149–160, 2016, doi: 10.1016/j.indcrop.2015.11.064.
- [22] H. Du, C. Liu, Y. Zhang, G. Yu, C. Si, and B. Li, “Preparation and characterization of functional cellulose nanofibrils via formic acid hydrolysis pretreatment and the followed high-pressure homogenization,” *Ind Crops Prod*, vol. 94, pp. 736–745, 2016, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.09.059.
- [23] C. Tian, J. Yi, Y. Wu, Q. Wu, Y. Qing, and L. Wang, “Preparation of highly charged cellulose nanofibrils using high-pressure homogenization coupled with strong acid hydrolysis pretreatments,” *Carbohydr Polym*, vol. 136, pp. 485–492, 2016, doi: 10.1016/j.carbpol.2015.09.055.
- [24] C. Aulin, G. Salazar-Alvarez, and T. Lindström, “High strength, flexible and transparent nanofibrillated cellulose-nanoclay biohybrid films with tunable oxygen and water vapor permeability,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 20, pp. 6622–6628, 2012, doi: 10.1039/c2nr31726e.
- [25] N. Mittal *et al.*, “Multiscale Control of Nanocellulose Assembly: Transferring Remarkable Nanoscale Fibril Mechanics to Macroscale Fibers,” *ACS Nano*, vol. 12, no. 7, pp. 6378–6388, Jul. 2018, doi: 10.1021/acsnano.8b01084.
- [26] N. Halib *et al.*, “Potential applications of nanocellulose-containing materials in the biomedical field,” *Materials*, vol. 10, no. 8, pp. 1–31, 2017. doi: 10.3390/ma10080977.

- [27] P. G. Karagiannidis *et al.*, "Microfluidization of Graphite and Formulation of Graphene-Based Conductive Inks," *ACS Nano*, vol. 11, no. 3, pp. 2742–2755, 2017, doi: 10.1021/acsnano.6b07735.
- [28] A. Hajian, S. B. Lindström, T. Pettersson, M. M. Hamed, and L. Wågberg, "Understanding the Dispersive Action of Nanocellulose for Carbon Nanomaterials," *Nano Lett*, vol. 17, no. 3, pp. 1439–1447, 2017, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b04405.
- [29] C. Martin *et al.*, "Structural Variations in Hybrid All-Nanoparticle Gibbsite Nanoplatelet/Cellulose Nanocrystal Multilayered Films," *Langmuir*, vol. 33, no. 32, pp. 7896–7907, 2017, doi: 10.1021/acs.langmuir.7b02352.
- [30] A. Liu and L. A. Berglund, "Clay nanopaper composites of nacre-like structure based on montmorillonite and cellulose nanofibers - Improvements due to chitosan addition," *Carbohydr Polym*, vol. 87, no. 1, pp. 53–60, 2012, doi: 10.1016/j.carbpol.2011.07.019.
- [31] H. Sehaqui, N. Ezekiel Mushi, S. Morimune, M. Salajkova, T. Nishino, and L. A. Berglund, "Cellulose Nanofiber Orientation in Nanopaper and Nanocomposites by Cold Drawing," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 4, no. 2, pp. 1043–1049, Feb. 2012, doi: 10.1021/am2016766.
- [32] F. Carosio, J. Kochumalayil, F. Cuttica, G. Camino, and L. Berglund, "Oriented Clay Nanopaper from Biobased Components—Mechanisms for Superior Fire Protection Properties," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 7, no. 10, pp. 5847–5856, Mar. 2015, doi: 10.1021/am509058h.
- [33] B. Wang, J. G. Torres-Rendon, J. Yu, Y. Zhang, and A. Walther, "Aligned Bioinspired Cellulose Nanocrystal-Based Nanocomposites with Synergetic Mechanical Properties and Improved Hygromechanical Performance," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 7, no. 8, pp. 4595–4607, Mar. 2015, doi: 10.1021/am507726t.
- [34] D. D. L. Chung, *Composite Materials*, 2nd ed. Buffalo - NY: Springer, 2010. doi: 10.1007/978-1-84882-831-5.
- [35] D. R. Paul and L. M. Robeson, "Polymer nanotechnology: Nanocomposites," *Polymer (Guildf)*, vol. 49, no. 15, pp. 3187–3204, 2008, doi: 10.1016/j.polymer.2008.04.017.

- [36] M. H. Gabr *et al.*, “Mechanical, thermal, and moisture absorption properties of nano-clay reinforced nano-cellulose biocomposites,” *Cellulose*, vol. 20, no. 2, pp. 819–826, 2013, doi: 10.1007/s10570-013-9876-8.
- [37] J. Wang, Q. Cheng, L. Lin, and L. Jiang, “Synergistic toughening of bioinspired poly(vinyl alcohol)-clay- nanofibrillar cellulose artificial nacre,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 3, pp. 2739–2745, 2014, doi: 10.1021/nn406428n.
- [38] C.-N. Wu, T. Saito, Q. Yang, H. Fukuzumi, and A. Isogai, “Increase in the Water Contact Angle of Composite Film Surfaces Caused by the Assembly of Hydrophilic Nanocellulose Fibrils and Nanoclay Platelets,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 6, no. 15, pp. 12707–12712, Aug. 2014, doi: 10.1021/am502701e.
- [39] F. Carosio, J. Kochumalayil, F. Cuttica, G. Camino, and L. Berglund, “Oriented Clay Nanopaper from Biobased Components - Mechanisms for Superior Fire Protection Properties,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 7, no. 10, pp. 5847–5856, 2015, doi: 10.1021/am509058h.
- [40] H. Liimatainen *et al.*, “High-Strength Nanocellulose–Talc Hybrid Barrier Films,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 5, no. 24, pp. 13412–13418, Dec. 2013, doi: 10.1021/am4043273.
- [41] G. Li *et al.*, “Fabrication of robust and highly thermally conductive nanofibrillated cellulose/graphite nanoplatelets composite papers,” *Compos Sci Technol*, vol. 138, pp. 179–185, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.compscitech.2016.12.001.
- [42] P. G. Karagiannidis *et al.*, “Microfluidization of Graphite and Formulation of Graphene-Based Conductive Inks,” *ACS Nano*, vol. 11, no. 3, pp. 2742–2755, Mar. 2017, doi: 10.1021/acsnano.6b07735.
- [43] F. A. Aouada, L. H. C. Mattoso, and E. Longo, “A simple procedure for the preparation of laponite and thermoplastic starch nanocomposites: Structural, mechanical, and thermal characterizations,” *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 26, no. 1, pp. 109–124, Feb. 2013, doi: 10.1177/0892705711419697.

- [44] H. Z. Cummins, "Liquid, glass, gel: The phases of colloidal Laponite," *J Non Cryst Solids*, vol. 353, no. 41–43, pp. 3891–3905, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2007.02.066.
- [45] Y. Habibi, L. A. Lucia, and O. J. Rojas, "Cellulose Nanocrystals : Chemistry , Self-Assembly , and Applications," *Chem Rev*, vol. d, no. 6, pp. 3479–3500, 2010, doi: 10.1021/cr900339w.
- [46] H. Fukuzumi, T. Saito, and A. Isogai, "Influence of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril length on film properties," *Carbohydr Polym*, vol. 93, no. 1, pp. 172–177, 2013, doi: 10.1016/j.carbpol.2012.04.069.
- [47] R. Tanaka, T. Saito, and A. Isogai, "Cellulose nanofibrils prepared from softwood cellulose by TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> systems in water at pH 4.8 or 6.8," *Int J Biol Macromol*, vol. 51, no. 3, pp. 228–234, 2012, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2012.05.016.
- [48] H. P. S. Abdul Khalil *et al.*, "Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review," *Carbohydr Polym*, vol. 99, pp. 649–665, 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2013.08.069.
- [49] O. Nechyporchuk, M. N. Belgacem, and J. Bras, "Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances," *Ind Crops Prod*, vol. 93, pp. 2–25, 2016, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.02.016.
- [50] M. J. Lundahl, M. Berta, M. Ago, M. Stading, and O. J. Rojas, "Shear and extensional rheology of aqueous suspensions of cellulose nanofibrils for biopolymer-assisted filament spinning," *Manuscript submitted to Journal of Rheology*, vol. 109, no. October, pp. 367–378, 2018, doi: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2018.10.006.
- [51] M. K. Hausmann *et al.*, "Dynamics of Cellulose Nanocrystal Alignment during 3D Printing," *ACS Nano*, vol. 12, no. 7, pp. 6926–6937, 2018, doi: 10.1021/acsnano.8b02366.
- [52] F. B. de Oliveira, J. Bras, M. T. B. Pimenta, A. A. da S. Curvelo, and M. N. Belgacem, "Production of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse fibers and pith," *Ind Crops Prod*, vol. 93, pp. 48–57, 2016, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.04.064.

- [53] E. de M. Teixeira, T. J. Bondancia, K. B. R. Teodoro, A. C. Corrêa, J. M. Marconcini, and L. H. C. Mattoso, "Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations," *Ind Crops Prod*, vol. 33, no. 1, pp. 63–66, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.indcrop.2010.08.009.
- [54] T. Saito, S. Kimura, Y. Nishiyama, and A. Isogai, "Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose," *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 8, pp. 2485–2491, 2007, doi: 10.1021/bm0703970.
- [55] E. J. Foster *et al.*, "Current characterization methods for cellulose nanomaterials," *Chem Soc Rev*, vol. 47, no. 8, pp. 2609–2679, 2018, doi: 10.1039/c6cs00895j.
- [56] T. Saito and A. Isogai, "TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions," *Biomacromolecules*, vol. 5, no. 5, pp. 1983–1989, 2004, doi: 10.1021/bm0497769.
- [57] D. C. Marcano *et al.*, "Improved synthesis of graphene oxide," *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806–4814, 2010, doi: 10.1021/nn1006368.
- [58] M. L. Nelson and R. T. O'Connor, "Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal latticed type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose," *J Appl Polym Sci*, vol. 8, no. 3, pp. 1311–1324, May 1964, doi: 10.1002/app.1964.070080322.
- [59] M. L. Nelson and R. T. O'Connor, "Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II," *J Appl Polym Sci*, vol. 8, no. 3, pp. 1325–1341, May 1964, doi: 10.1002/app.1964.070080323.
- [60] F. G. Hurtubise and Hans. Krässig, "Classification of Fine Structural Characteristics in Cellulose by Infared Spectroscopy. Use of Potassium Bromide Pellet Technique," *Anal Chem*, vol. 32, no. 2, pp. 177–181, Feb. 1960, doi: 10.1021/ac60158a010.
- [61] I. Spiridon *et al.*, "Development and performance of bioactive compounds-loaded cellulose/collagen/ polyurethane materials," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 5, May 2020, doi: 10.3390/POLYM12051191.

- [62] S. Cichosz and A. Masek, "IR study on cellulose with the varied moisture contents: Insight into the supramolecular structure," *Materials*, vol. 13, no. 20, pp. 1–22, 2020, doi: 10.3390/ma13204573.
- [63] A. Czaikoski, R. L. da Cunha, and F. C. Menegalli, "Rheological behavior of cellulose nanofibers from cassava peel obtained by combination of chemical and physical processes," *Carbohydr Polym*, vol. 248, no. July, p. 116744, 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.116744.
- [64] S. Nam, A. D. French, B. D. Condon, and M. Concha, "Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I $\beta$  and cellulose II," *Carbohydr Polym*, vol. 135, pp. 1–9, 2016, doi: 10.1016/j.carbpol.2015.08.035.
- [65] A. D. French and M. Santiago Cintrón, "Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal Crystallinity Index," *Cellulose*, vol. 20, no. 1, pp. 583–588, 2013, doi: 10.1007/s10570-012-9833-y.
- [66] C. Liu *et al.*, "Properties of nanocellulose isolated from corncob residue using sulfuric acid, formic acid, oxidative and mechanical methods," *Carbohydr Polym*, vol. 151, pp. 716–724, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.06.025.
- [67] M. C. Li, Q. Wu, R. J. Moon, M. A. Hubbe, and M. J. Bortner, "Rheological Aspects of Cellulose Nanomaterials: Governing Factors and Emerging Applications," *Advanced Materials*, vol. 33, no. 21, pp. 1–38, 2021, doi: 10.1002/adma.202006052.

## APÊNDICE A

Tabela APÊNDICE A.9.1 – Detalhamento sobre os reagentes.

Reagente	Nome completo	Número CAS	Pureza/ Formato	Marca
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Álcool etílico	64-17-5	200 proof, ACS reagent, ≥99.5%; líquido	Synth
NaOH	Hidróxido de sódio	1310-73-2	PA; pellets	Sigma- Aldrich/Merk
HCl	Ácido hidrocloreídrico	7647-01-0	P.A. - A.C.S. reagent; Solução 37 %	Synth
NaBr	Brometo de sódio	7647-15-6	P.A. - A.C.S. reagent; pó	Synth
NaCl	Coreto de sódio	7647-14-5	P.A. - A.C.S. reagent; pó	Synth
NaClO	Solução de hipoclorito de sódio	7681-52-9	Reagent grade; 10-15 % de cloro disponível	Sigma- Aldrich/Merk
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido hidrogênio de	7722-84-1	Solução 24% v/v	Sigma- Aldrich/Merk
TEMPO	2,2,6,6- Tetramethylpiperidine 1-oxyl	2564-83-2	TEMPO 98 %; pó	Sigma- Aldrich/Merk
Flocos de grafite	Carbono	7782-42-5	Flocos	Sigma- Aldrich/Merk
Laponita RDS	Argila de silicato de magnésio, sódio e lítio	1302-78-9	Pó	Southern Clay Products



## APÊNDICE B:

Titulação condutométrica de dispersão de nanocelulose.

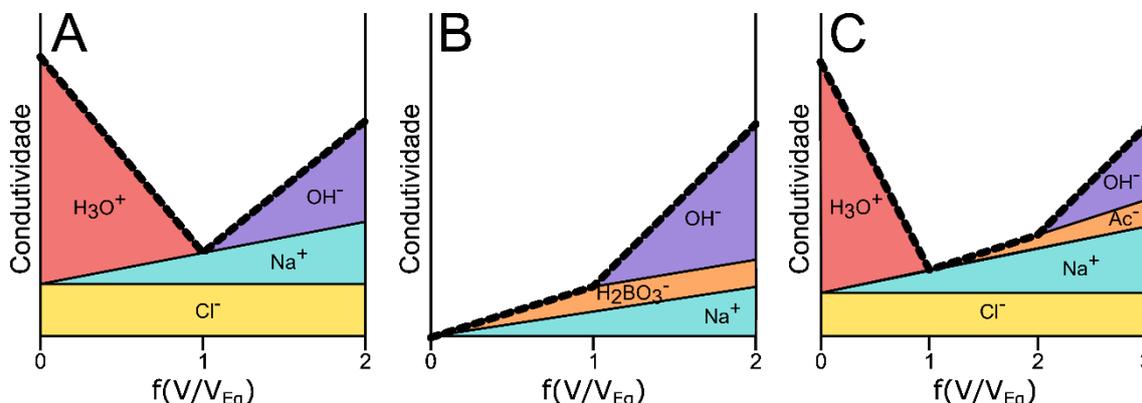


Figura APÊNDICE B.1 – Formatos típicos para curvas de titulação de ácidos com base forte: (A) ácido forte, (B) ácido fraco e (C) mistura de ácidos forte e fraco.

A Figura APÊNDICE B.1 apresenta como as curvas de titulação se comportam com diferentes titulados. A titulação de um ácido forte, demonstrada em A, gera dois segmentos de reta, uma descendente e outra ascendente. No primeiro segmento, a condutividade da solução cai, pois, ao adicionar-se NaOH, ocorre o consumo de  $H^+$  (íon com maior condutividade equivalente); no segundo segmento, após a neutralização do ácido forte, ocorre aumento da condutividade com o aumento da disponibilidade de íons  $OH^-$ .

Já a titulação de ácido fracos, demonstrada em B, gera dois segmentos de reta ascendentes. No início, a solução apresenta valores baixos de condutividade, pois a constante de dissociação do ácido fraco é inferior à da água. Assim, com a adição de titulante, a constante de equilíbrio é deslocada e mais íons ficam disponíveis em solução, contribuindo para o aumento da condutividade. A partir do ponto de equivalência, há excesso de base e ocorre aumento mais expressivo do sinal de condutividade.

No caso de uma mistura de ácido forte com ácido fraco, a curva de titulação apresenta três segmentos de reta. No primeiro segmento, a condutividade cai com o consumo de  $H^+$ . Após a neutralização do ácido forte, inicia-se a etapa de neutralização do ácido fraco, com formação do respectivo sal de ácido. O segundo segmento de reta é ascendente, pois este sal apresenta

maior constante de dissociação que o ácido fraco. Após a neutralização do ácido fraco, no terceiro segmento, ocorre excesso de base e aumento mais expressivo da condutividade da solução titulada.

O procedimento detalhado para o cálculo do teor de carboxilato na celulose oxidada por TEMPO (TOC) está descrito a seguir.

- i. Uma correção na condutividade medida foi aplicada da seguinte forma:

$$\text{Condutividade}_c = \text{Condutividade}_m \times (V_i + V)/V_i \quad (\text{B.1})$$

Onde:

Condutividade<sub>c</sub> é o valor corrigido;

Condutividade<sub>m</sub> é o valor medido;

V<sub>i</sub> é o valor inicial de volume de analito;

V é o volume adicionado de titulante.

- ii. Os valores corrigidos de condutividade e pH foram plotados contra o volume do titulante, apresentado na Figura APÊNDICE B.2.

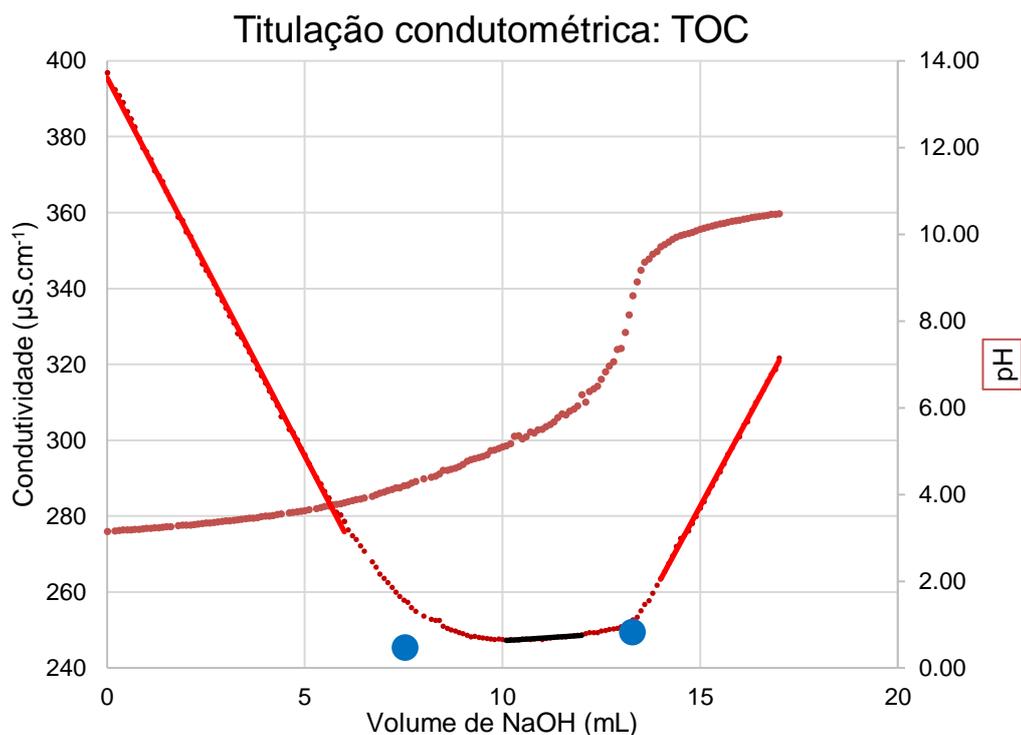


Figura APÊNDICE B.2 – Curva referência de titulação (condutividade corrigida) de dispersões de celulose oxidada por TEMPO.

Conforme mostrado na Figura APÊNDICE B.2, a curva de titulação apresenta 3 seções. A primeira seção e o primeiro ponto de inflexão estão relacionados à titulação do ácido forte; a segunda seção (platô) e o segundo ponto de inflexão referem-se ao ácido fraco – neste caso o teor de carboxilato; finalmente, a terceira seção está relacionada ao excesso crescente de titulante na mistura, após a neutralização de ambos os ácidos (que começa em torno do aumento repentino do valor do pH).

### iii. Ajuste das seções das curvas

Foi realizada um ajuste linear de cada uma das três seções da curva de condutividade corrigida, como indicada nas fórmulas abaixo.

$$y_1 = a_1 x + b_1 \quad (\text{B.2})$$

$$y_2 = a_2 x + b_2 \quad (\text{B.3})$$

$$y_3 = a_3 x + b_3 \quad (\text{B.4})$$

## iv. Cálculo dos pontos de equivalência

O ponto onde a primeira e a segunda curvas ajustadas ( $y_1$  e  $y_2$ ) se encontram é o ponto de equivalência para neutralização do ácido forte ( $V_1$ ); o ponto onde a segunda e a terceira curvas ajustadas ( $y_2$  e  $y_3$ ) se encontram, é o ponto de equivalência para neutralização do ácido fraco ( $V_2$ ). O cálculo de  $V_1$  e  $V_2$  foi dado por:

$$y_1 = a_1 \times V_1 + b_1 = a_2 \times V_1 + b_2 = y_2 \quad (\text{B.5})$$

$$y_2 = a_2 \times V_2 + b_2 = a_3 \times V_2 + b_3 = y_3 \quad (\text{B.6})$$

## v. Cálculo do valor do volume de equivalência real para o ácido fraco

Como a primeira porção do titulante reagiu apenas com o ácido forte presente no analito, o volume de titulação relacionado apenas às cargas do ácido fraco é dado por  $\Delta V = V_2 - V_1$ .

vi. Cálculo da quantidade de grupos carboxilatos ( $\text{COO}^-$ )

A quantidade total de grupos carboxilatos presente no analito (em mol) é dada por:

$$\text{COO}^- = \Delta V \times [\text{NaOH}] \quad (\text{B.7})$$

Onde:

$\Delta V$  é o volume de titulante, calculado nos passos anteriores, em litros;

$[\text{NaOH}]$  é a concentração do titulante em  $\text{mol.L}^{-1}$ ;

## vii. Representação da quantidade de cargas na superfície de celulose

Dividindo o valor de quantidade de grupos carboxilatos, calculado anteriormente, pela massa de polpa de celulose presente no analito, obtém-se o valor do teor de carboxilato (em mol por grama de celulose), de acordo com a seguinte fórmula:

$$\text{COO}^- = \Delta V \times [\text{NaOH}] / m_{\text{celulose}} \quad (\text{B.8})$$

### APÊNDICE C

Tabela APÊNDICE C.1 – Resultados de teste de permeação de vapor de água, como solicitado pela norma ASTM, para filmes celulósicos produzidos por evaporação de solvente. (1 grama equivale a 15,43 *grains*).

Propriedade	Celulose	1 wt% grafite	5 wt% grafite	50 wt% grafite	1 wt% Óxido de grafeno	5 wt% Óxido de grafeno
Espessura ( $\mu\text{m}$ )	12,2 $\pm$ 0,3	12,6 $\pm$ 2,0	14,4 $\pm$ 1,3	6,7 $\pm$ 1,6	6,3 $\pm$ 0,2	9,2 $\pm$ 0,2
Taxa de Transmissão de Vapor de Água (WVTR) (gramas de água/m <sup>2</sup> . 24 horas)	846 $\pm$ 112	744 $\pm$ 78	525 $\pm$ 109	769 $\pm$ 167	1118 $\pm$ 71	935 $\pm$ 247
Permeância de Vapor de Água (WVP em unidade <i>perm</i> )  (grains/ft <sup>2</sup> .1 h.polHg)	103 $\pm$ 15	89 0 $\pm$ 8	63 $\pm$ 16	92 $\pm$ 19	135 $\pm$ 7	112 $\pm$ 26
Permeância de Vapor de Água (WVP em unidade <i>metric perm</i> ) g/m <sup>2</sup> .24 h.mmHg)	68 $\pm$ 10	59 $\pm$ 5	42 $\pm$ 8	61 $\pm$ 12	89 $\pm$ 4	74 $\pm$ 18
Permeabilidade de Vapor de Água (g. $\mu\text{m}$ /m <sup>2</sup> .24 h.kPa)	5805 $\pm$ 1061	5541 $\pm$ 465	4512 $\pm$ 887	3063 $\pm$ 591	4957 $\pm$ 1168	5859 $\pm$ 1365



## APÊNDICE D

Detalhamento dos cálculos para definição de velocidade de avanço do êmbolo da seringa de acordo com a taxa de cisalhamento desejada.

A Figura Apêndice D.1 apresenta um esquema do conjunto seringa e agulha, utilizadas na produção de filamentos.

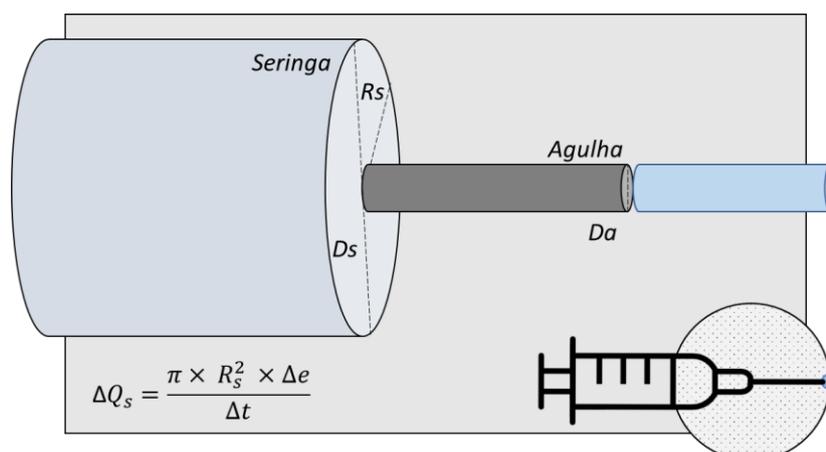


Figura Apêndice D.1 – Esquematisação da seringa e agulha do sistema de fiação contínua para produção de filamentos, ilustrando relação de vazão da seringa ( $\Delta Q_s$ ) com a velocidade de avanço do êmbolo ( $\Delta e/\Delta t$ ).

A vazão da seringa é controlada pelo controlador do equipamento e é dada por:

$$\Delta Q_s = \frac{\pi \times R_s^2 \times \Delta e}{\Delta t} \quad (D.1)$$

Onde:

$\Delta Q_s$  é a vazão no êmbolo da seringa;

$R_s^2$  é o raio da seringa

$\Delta e/\Delta t$  equivale a velocidade de avanço do êmbolo.

Algumas hipóteses podem ser consideradas para o cálculo da taxa de cisalhamento na parede:

O fluido é incompressível;

O regime é permanente pois comprimento da agulha é significativamente maior que seu diâmetro interno ( $L_a \gg D_a$ );

Uma vez que a taxa de cisalhamento aparente na parede é dada por:

$$\dot{\gamma}_W = \frac{4 \times Q_a}{\pi \times R_a^3} \quad (D.2)$$

Onde:

$\dot{\gamma}_W$  é a taxa de cisalhamento na parede (dada é  $s^{-1}$ );

$Q_a$  é a vazão de material pela agulha (dada em  $m^3 \cdot s^{-1}$ );

$R_a$  é o raio da agulha.

E sabendo que a vazão do êmbolo da seringa é a mesma que a vazão dentro da agulha ( $\Delta Q_s = \Delta Q_a$ ), fazendo a substituição na equação temos que:

$$\dot{\gamma}_W = \frac{8 \times V \times D_s^2}{D_a^3} \quad (D.3)$$

Onde:

$D_s$  é o diâmetro da seringa (dada em mm);

$D_a$  é o diâmetro da agulha.

E no caso de conversão para mm/min:

Assim, temos a relação da velocidade a ser aplicada no controlador para o avanço do êmbolo para cada taxa de cisalhamento. A Tabela APÊNDICE D.1 a seguir apresenta a faixa de taxas de cisalhamento desejadas e as velocidades de avanço do êmbolo da seringa calculadas.

Tabela APÊNDICE D.1 – Parâmetros de processamento calculados.

Diâmetro da agulha = 0,58 mm	Diâmetro da seringa = 15 mm
Taxas de cisalhamento desejada ( $s^{-1}$ )	Velocidade aplicada (mm/min)
1	0,007 mm/min
10	0,065 mm/min
100	0,65 mm/min
1000	6,5 mm/min
10000	65mm/min
Diâmetro da agulha = 1,60 mm	Diâmetro da seringa = 15 mm
Taxas de cisalhamento ( $s^{-1}$ )	Velocidade (mm/min)
100	13,6
1000	136

## APÊNDICE E

Sistema de secagem de filamentos produzidos por fiação contínua.

A Figura Apêndice E.1 apresenta desenhos preparados para a confecção das peças do sistema de secagem de filamentos.

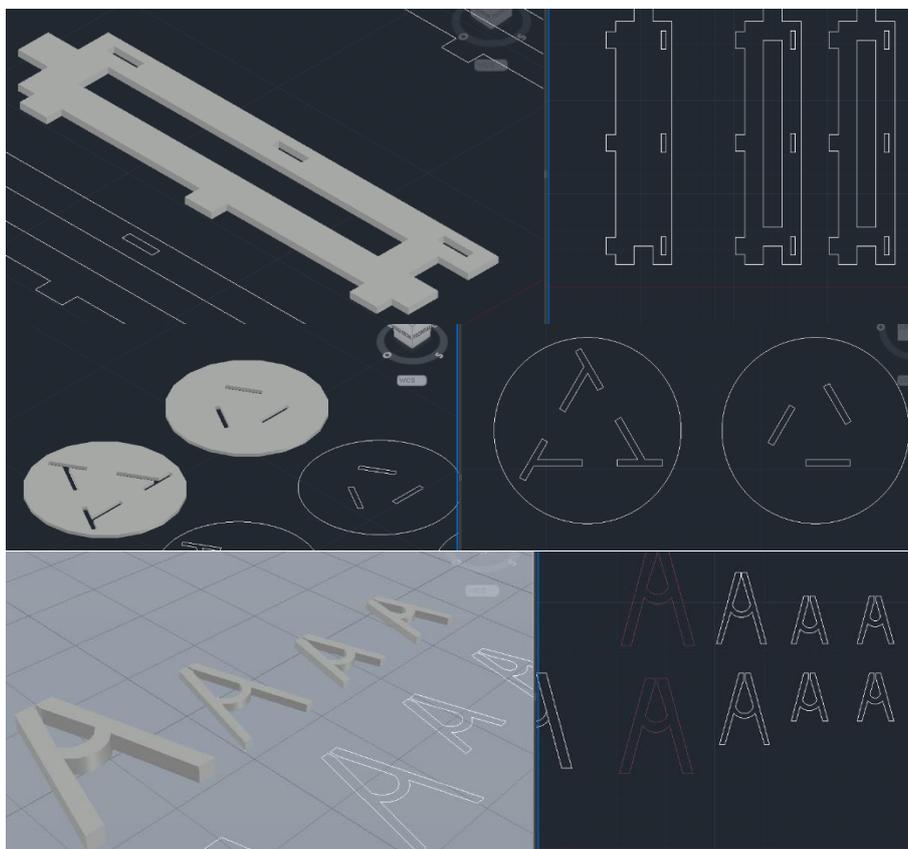


Figura APÊNDICE E.1 – Desenho das peças do sistema de secagem que foram produzidas por impressão 3D. (A) e (B) Componentes das pernas e (C) grampos para manter os filamentos sob tensão durante a secagem.

A Figura Apêndice E.2 apresenta o sistema de secagem confeccionado.



Figura APÊNDICE E.2 – Filamentos após fiação, fixados ao sistema de secagem.