

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

COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO-CELULOSE: EFEITO  
DO TAMANHO E DA COMPOSIÇÃO DA FIBRA E DO PROCESSAMENTO NAS  
PROPRIEDADES ÓTICAS E MECÂNICAS DOS FILMES

Thiago Henrique Silveira Maia

São Carlos

2017



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

**COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO-CELULOSE: EFEITO  
DO TAMANHO E DA COMPOSIÇÃO DA FIBRA E DO PROCESSAMENTO NAS  
PROPRIEDADES ÓTICAS E MECÂNICAS DOS FILMES**

Thiago Henrique Silveira Maia

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

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

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2017



## **DEDICATÓRIA**

Dedico essa dissertação aos meus pais, Vania e João, e a minha namorada, Karina, pelo apoio, carinho e incentivo.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2014).



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

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

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Thiago Henrique Silveira Maia, realizada em 31/08/2017:

Profa. Dra. Alessandra de Almeida Lucas  
UFSCar

---

Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Embrapa

---

Profa. Dra. Elenice Pereira Maia  
Suzano Papel e Celulose



## AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Alessandra de Almeida Lucas primeiramente pela oportunidade confiada a mim, pelo tempo disponibilizado e também pela orientação, dedicação e apoio no desenvolvimento deste trabalho;

À UFSCar, DEMa e PPG-CEM pela oportunidade de realização deste trabalho;

Ao CNPq pela concessão da bolsa;

Ao Geraldo, Marcelo e todos da secretaria do PPGCEM pelo apoio administrativo;

Aos técnicos do laboratório de polímeros Lourival, Fernando, Osvaldinho e Osvaldo, pelo auxílio nos equipamentos de processamento e caracterização;

Às amigas formadas no convívio diário durante esta jornada, Pedro, Henrique, Gean, Carmen, André, German, Talita, Thômas, Guilherme, Olavo e Joice, pelo companheirismo, ideias, colaboração e momentos de descontração.

Ao MSc. Vitor Lima e à aluna de iniciação científica Marília Calazans pelo auxílio e colaboração na preparação, processamento e caracterização dos materiais estudados neste trabalho;

Às empresas Suzano Papel e Celulose e DOW Chemical Company pela doação das matérias primas necessárias para a realização do mestrado;

À minha família pela paciência, carinho, incentivo e apoio. Em especial, aos meus pais, João Carlos de Siqueira Maia e Vania Aparecida Silveira Maia, pela formação e educação que me deram, fundamental em todas as etapas da

minha vida, e à Karina Polido, por estarem presentes nos momentos bons e ruins.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho.

## RESUMO

Neste estudo, uma dispersão aquosa de copolímero de polietileno com 6% m/m de ácido acrílico foi utilizada como um meio alternativo para incorporação de microfibras (FC), nanofibrilas de celulose (NFC) e nanofibrilas lignocelulósicas contendo 3% em massa de lignina (NFLC) obtidas a partir do *Eucalyptus grandis* para comparação do efeito do tamanho e composição nas propriedades dos filmes obtidos por *casting* e prensagem. O conteúdo das fibras variou de 0 a 30% m/m. O aspecto visual, as propriedades óticas, térmicas e mecânicas, bem como a morfologia dos filmes foram avaliados para comparação do efeito do tamanho e da composição das fibras. Os filmes mostraram-se transparentes até 10% de NFC e FC indicando uma boa dispersão das fibras, sendo que a presença da lignina faz com que os filmes adquiriram uma tonalidade marrom. A adição de FC e NFC levou a um aumento de até 900% no módulo de Young. Os filmes contendo NFLC mostram módulo de Young e resistência à tração superiores, cerca de 1700% e 35% maior que as amostras de PE. A morfologia das amostras observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou uma boa dispersão, contudo observa-se uma distribuição ruim das nanofibrilas na matriz, com regiões ricas em PE e regiões ricas em nanofibrilas. Neste sentido, as propriedades dos filmes com NFC foram avaliadas após a extrusão, usando duas velocidades de rotação da rosca. As micrografias mostraram a ocorrência de reaglomeração e conseqüente redução da razão de aspecto das nanofibrilas, com redução significativa do módulo de Young e transparência. Assim, as dispersões aquosas de poliolefinas processadas por *casting* e prensagem parecem ser uma via promissora e relativamente rápida para a obtenção de nanocompósitos de polietileno/celulose, porém a morfologia emaranhada e interconectada das nanofibrilas deve ser preservada para a manutenção das propriedades mecânicas.

**Palavras-chave:** Nanocompositos; Celulose; Polietileno.



**POLYETHYLENE-CELLULOSE COMPOSITES AND NANOCOMPOSITES:  
EFFECT OF THE FIBER SIZE AND COMPOSITION, AND PROCESSING IN  
THE OPTICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF FILMS**

**ABSTRACT**

In this study an aqueous dispersion of a polyethylene copolymer with a content of 6 wt% of acrylic acid was used as an alternative medium for incorporation of cellulosic fibers (FC), nanofibrils (NFC) and lignocellulosic nanofibrils with 3 wt% of lignin (LCNF) from *Eucalyptus grandis* to compare the effect of size and composition on the properties of films obtained by casting and pressing. The amount of the fibers varied from 0 to 30%wt. The appearance, optical, thermal and mechanical properties as well as the film morphology were evaluated for comparison of fiber size and composition. The films are transparent up to 10%wt of FC and NFC, indicating good dispersion of the fibers, being brownish in the presence of NFLC. The addition of FC and NFC promoted improvements up to 900% in the Young modulus of the films. NFLC containing films showed superior Young modulus and tensile strength around 1700% and 35% higher than PE samples. Scanning electron microscopy (SEM) morphology of the films showed a good dispersion, but a poor distribution of the fibers through the matrix, with PE-rich and fiber-rich regions for the cast-processed composites and nanocomposites. In this way, the properties of NFC films were also evaluated after a extrusion step using two different screw rotations. SEM morphology of the extruded films revealed the occurrence of re-agglomeration and a consequent decrease on the aspect ratio of NFC into the PE matrix, with significant reduction of the Young's modulus and transparency. In addition, the polyolefin aqueous dispersions processed by casting seem to be a promising and relatively fast route for obtaining polyolefin/cellulose nanocomposites films, but the interconnected web like morphology of NFC must be preserved for obtaining better mechanical properties.

**Keywords:** Nanocomposites films; Cellulose; Polyethylene.



## PUBLICAÇÕES

MAIA, T. H. S. et al. Polyethylene cellulose nanofibrils nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, 2017. ISSN 0144-8617.

MAIA, T. H. S. et al. Polyethylene-cellulose composites and nanocomposites. I. Effect of fiber size and composition. (redigido)

MAIA, T. H. S. et al. Polyethylene-cellulose composites and nanocomposites. II. Effect of processing route. (em redação)

MAIA, T. H. S. et al. Role of cellulose nanofibrils in nanocomposites. In: *Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Materials*: Wiley Press. (capítulo de livro submetido a convite dos editores)



## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO .....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES .....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvii
LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO.....	5
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 Compósitos .....	7
3.2 Fibras Lignocelulósicas .....	9
3.3 Nanoestruturas de celulose .....	11
3.4 Compósitos com Fibras Lignocelulósicas .....	14
3.5 Polietileno .....	20
3.6 Extrusão .....	23
3.7 Considerações Sobre o Estado da Arte.....	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	29
4.1 Materiais .....	29
4.2 Metodologia.....	30
4.2.1 Incorporação do reforço lignocelulósico .....	31
4.2.2 Processo de extrusão (etapa 5 no fluxograma) .....	31
4.2.3 Termoprensagem (etapa 6 no fluxograma) .....	32
4.2.4 Caracterização Óptica .....	32
4.2.5 Caracterização Mecânica .....	34
4.2.6 Caracterização Térmica .....	35
4.2.7 Caracterização Morfológica.....	36

4.2.8	Teor de Umidade.....	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1	Caracterização das Estruturas De Celulose .....	39
5.2	Efeito do Tamanho e da Composição da Fibra .....	39
5.2.1	Caracterização Ótica .....	39
5.2.2	Caracterização Térmica.....	42
5.2.3	Caracterização Mecânica .....	48
5.2.4	Caracterização Morfológica .....	55
5.2.5	Teor de Umidade .....	64
5.3	Efeito Do Processamento .....	68
5.3.1	Caracterização Ótica .....	68
5.3.2	Caracterização Térmica.....	70
5.3.3	Caracterização Mecânica .....	76
5.3.4	Caracterização Morfológica .....	79
5.3.5	Teor de Umidade.....	87
6	CONCLUSÕES .....	89
7	REFERÊNCIAS.....	91
	APÊNDICE A .....	103
	APÊNDICE B .....	107

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 – Representação esquemática de como as cargas podem estar distribuídas e dispersas na matriz do compósito [Adaptado de 86].	9
Figura 3.2 – Principais constituintes na fibra lignocelulósica. [Adaptado de 26].	10
Figura 3.3 – Formação da estrutura linear da celulose, em destaque o mero denominado Celbiose [29].	11
Figura 3.4– Fibra lignocelulósica e as formas de obtenção das nanoestruturas de celulose [34].	13
Figura 3.5 – Módulo de Young relativo para compósitos de NFC em matrizes termoplásticas biodegradáveis, produzido por casting (esquerda) e extrusão (direita), em função do teor de NFC [Adaptado de 64].	19
Figura 3.6 – Resistência à tração na ruptura relativa para compósitos com matriz termoplástica biodegradável, produzido por casting (esquerda) e extrusão (direita), em função do teor de NFC [Adaptado de 64].	19
Figura 3.7 – Resistência à tração na ruptura (esquerda) e Módulo de Young (direita) relativos em função do teor de NFC em matriz polimérica em dispersão aquosa [Adaptado de 64].	20
Figura 3.8 – Ilustração esquemática da dispersão aquosa de polietileno [Adaptado de 16].	22
Figura 3.9 – (A) Partículas do polímero dispersas em meio aquoso; (B) concentração das partículas, após a secagem; e (C) formação de uma película contínua, após prensagem [Adaptado de 16].	23
Figura 4.1 – Estrutura química do PE modificado com ácido acrílico.	29
Figura 4.2 – Fotografias de fibras celulósicas: a) nanofibrila de celulose – NFC e b) nanofibrila lignocelulósica – LNFC, em dispersão aquosa; e c) Fibras de celulose (polpa) – FC.	30

Figura 4.3 - Fluxograma de desenvolvimento do projeto. ....	30
Figura 4.4 – Perfil de rosca utilizado na extrusora. ....	32
Figura 4.5 – (esquerda) Efeito da opacidade e (direita) efeito da claridade [90]. .....	34
Figura 5.1 – Morfologia da (A) NFC e (B) NCLF, obtidos por MEVT, e morfologia de (C) FC, obtidos por MEV.....	39
Figura 5.2 – Aspecto visual dos filmes de PE/NFC, PE/FC e PE/NFLC, após prensagem à 100 °C. ....	40
Figura 5.3 – Propriedade ótica dos filmes PE/NFC e PE/FC .....	41
Figura 5.4 – Propriedade ótica dos filmes PE/NFC e PE/NFLC.....	42
Figura 5.5 – Curva de perda de massa em função da temperatura para os compósitos PE/NFC, PE/FC e PE/NFLC.....	44
Figura 5.6 – Curva de dTG em função da temperatura para os compósitos PE/NFC, PE/FC e PE/NFLC.....	45
Figura 5.7 – Curva de DSC para compósitos PE/NFC, PE/FC e PE/NFLC. ....	46
Figura 5.8 – Módulo de elasticidade para os compósitos PE/NFC e PE/FC. ....	50
Figura 5.9 – Resistência à tração na ruptura dos compósitos PE/NFC e PE/FC .....	51
Figura 5.10 – Módulo de Young para os compósitos PE/NFC e PE/NFLC. ....	52
Figura 5.11 – Resistência à tração na ruptura dos compósitos PE/NFC e PE/NFLC.....	53
Figura 5.12 – Deformação na ruptura para os compósitos PE/NFC e PE/FC..	54
Figura 5.13 – Deformação na ruptura para os compósitos PE/NFC e PE/NFLC. .....	55
Figura 5.14 – Microscopia eletrônica de varredura da matriz (esquerda) e EDS (direita).....	56

Figura 5.15 – MEV dos compósitos (A) PE/5NFLC e (B) PE/30NFC, com destaque as regiões ricas em fibra. ....	57
Figura 5.16 – Esquema da evolução morfológica dos compósitos PE/NFC e PE/NFLC desde a dispersão aquosa até as amostras termoprensadas [Adaptado de 16]. ....	58
Figura 5.17 – Morfologia do compósito PE/NFC: (A) 5%, (B) 10% e (C e D) 30%. ....	60
Figura 5.18 – Morfologia do compósito PE/30NFC, em diferentes aumentos. ....	62
Figura 5.19 – Morfologia dos compósitos PE/FC: (A) 5%, (B) 10% e (C) 30%. ....	64
Figura 5.20 – Teor de umidade em função do tempo para os compósitos PE/NFC. ....	66
Figura 5.21 – Teor de umidade em função do tempo para os compósitos PE/FC. ....	67
Figura 5.22 – Teor de umidade em função do tempo para os compósitos PE/NFLC. ....	68
Figura 5.23 – Aspecto visual dos filmes prensados de PE/NFC em diferentes condições de processamento. ....	69
Figura 5.24 – Propriedade ótica dos filmes PE/NFC nas diferentes condições de processamento ....	70
Figura 5.25 – Curva de perda de massa em função da temperatura para os compósitos PE/NFC nas diferentes condições de processamento. ....	72
Figura 5.26 – Curva de dTG em função da temperatura para os compósitos PE/NFC em diferentes condições de processamento. ....	73
Figura 5.27 – Curva de DSC para compósitos PE/NFC em diferentes condições de processamento. ....	75
Figura 5.28 – Módulo de Young para os compósitos PE/NFC processados por casting e extrusão. ....	77

Figura 5.29 – Resistência à tração para os compósitos PE/NFC processados por casting e extrusão. ....	78
Figura 5.30 – Deformação na ruptura para os compósitos PE/NFC process... ..	79
Figura 5.31 – Morfologia da matriz em diferentes condições de processamento: (A) casting, (B) extrusão à 100 rpm e (C) extrusão à 200 rpm.....	81
Figura 5.32 – Morfologia dos compósitos PE com 5% de NFC em diferentes rotas de processamento: (A) casting, (B) extrusão à 100 rpm e (C) extrusão à 200 rpm.....	83
Figura 5.33 – Morfologia dos compósitos PE com 10% de NFC em diferentes rotas de processamento: (A) casting, (B) extrusão à 100 rpm e (C) extrusão à 200 rpm.....	84
Figura 5.34 – Morfologia dos compósitos PE com 30% de NFC em diferentes rotas de processamento: (A) casting, (B) extrusão à 100 rpm e (C) extrusão à 200 rpm.....	86
Figura 5.35 – Esquema ilustrativo do efeito do processamento por termoprensagem e extrusão no estado fundido na morfologia do compósito PE/NFC [Adaptado 64].....	87
Figura 5.36 – Teor de umidade em função do tempo para os compósitos PE/NFC.....	88

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5.1 – Temperaturas de degradação e teor de água para os compósitos PE/NFC, PE/FC e PE/NFLC. ....	43
Tabela 5.2 – Propriedades térmicas para os compósitos PE/NFC, PE/FC e PE/NFLC. ....	48
Tabela 5.3 – Propriedades mecânicas dos compósitos PE/NFC, PE/FC e PE/NFLC. ....	49
Tabela 5.4 – Temperaturas de degradação e teor de água para os compósitos PE/NFC nas diferentes condições de processamento. ....	71
Tabela 5.5 – Propriedades térmicas para os compósitos PE/NFC. ....	74



## LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

- CB – celulose bacteriana
- EDS – espectroscopia por dispersão de energia
- DMTA – análise térmica, mecânica e dinâmica
- FC – fibra de polpa de celulose branqueada
- NCC – nanocristal de celulose
- NFC – nanofibrila de celulose
- NFLC – nanofibrila lignocelulósica
- MEV – microscopia eletrônica de varredura
- PE – polietileno
- PE/FC – compósito da dispersão aquosa de polietileno-ácido acrílico com fibra de polpa de celulose branqueada
- PE/NFC – compósito da dispersão aquosa de polietileno-ácido acrílico com nanofibrila de celulose
- PE/NFLC – compósito de dispersão aquosa de polietileno-ácido acrílico com nanofibrila lignocelulósica
- PEAD – polietileno de alta densidade
- PEBD – polietileno de baixa densidade
- PELBD – polietileno linear de baixa densidade
- PEUBD – polietileno de ultrabaixa densidade
- PEUAPM – polietileno de ultra-alto peso molecular
- PLA – poli(ácido láctico)
- POD – polyolefin dispersion ou dispersão aquosa de poliolefina
- PTFE – politetrafluoretileno
- PVOH – poli(álcool vinílico)
- TAPPI – Technical association of the pulp and paper industry.
- TG – termogravimetria
- $T_m$  – temperatura de fusão
- $T_c$  – temperatura de cristalização
- $\Delta H_c$  – entalpia de cristalização

$\Phi_p$  – fração da dispersão aquosa de polietileno

$\chi_c$  – índice de cristalinidade

## 1 INTRODUÇÃO

Na última década ocorreu um rápido crescimento no emprego de compósitos poliméricos, com destaque para setores de energia eólica, construção civil, agroindustrial e transporte. No Brasil, o potencial para novas aplicações ainda é enorme, principalmente nos setores de construção civil e transportes [1; 2].

Os compósitos são formados por dois ou mais materiais distintos não miscíveis, visando obter uma combinação de suas propriedades, incorporando as melhores características de cada um dos materiais componentes [3]. Compósitos poliméricos com fibras sintéticas, como fibra de vidro, fibra de carbono ou aramida (Kevlar) têm sido extensivamente utilizadas pela indústria para promover o reforço de plásticos e borrachas, contudo pesquisas realizadas com polímeros reforçados com fibras vegetais (ou fibras lignocelulósicas) têm obtido destaque, produzindo uma combinação de alta performance e versatilidade à custos favoráveis [4].

As fibras vegetais tornam-se uma importante classe de materiais de reforço, possuindo características que são de grande interesse na área de compósitos poliméricos, podendo-se destacar: baixa densidade, baixo custo, biodegradabilidade, são oriundas de fontes renováveis e não tóxicas [5].

A substituição das fibras sintéticas por fibras lignocelulósicas é uma possibilidade bastante interessante por se tratar da substituição de um recurso não renovável por um recurso renovável [6]. A utilização de fibras lignocelulósicas em compósitos atende uma nova demanda mundial na busca por tecnologias “verdes” e materiais provenientes de fontes renováveis que possibilitem a utilização de produtos com menor impacto ambiental. Isso se deve a elevada disponibilidade das fibras lignocelulósicas, proveniente de fontes renováveis ou reaproveitadas a partir de resíduos da indústria de papel e da agricultura. Adicionalmente, as fibras sintéticas apresentam algumas desvantagens em relação às fibras vegetais, como alto consumo de energia

durante sua produção, são abrasivas aos equipamentos de processamento e não são degradáveis após o descarte [7].

A utilização de fibras de celulose e fibras *in natura* como reforço em compósitos poliméricos também apresenta desvantagens, como: decomposição térmica acima de 220 °C, alta inflamabilidade em comparação à fibras de vidro e alta hidrofiliabilidade comparadas às matrizes termoplásticas mais comuns. Assim, a adição de celulose restringe o uso de materiais para matrizes que possuam temperatura de processamento inferior à temperatura de degradação da celulose. Adicionalmente, pode ser necessária modificação química na fibra ou na matriz para melhorar a interação matriz-fibra, sobretudo em poliolefinas, que são apolares e hidrofóbicas [8; 9]

A redução no tamanho dos reforços para a escala nanométrica gera mudanças importantes na interação matriz-reforço, devido ao aumento da área superficial, da energia de superfície e da razão de aspecto das fibras [10]. Os materiais nanocompósitos quando comparados com os compósitos convencionais podem apresentar excelentes propriedades mecânicas e de barreira, transparência e baixo peso [11; 12]. Outra importante característica do nanomaterial é sua forte tendência para a aglomeração, particularmente significativa para a celulose, que ocorre de forma irreversível após a sua secagem utilizando-se métodos convencionais, devido às fortes ligações de hidrogênio que se estabelecem entre seus grupos hidroxila [10].

Portanto, ainda existem muitos desafios para a aplicação em larga escala de nanofibrilas de celulose (polares e hidrofílicas) em matrizes poliméricas (em sua grande maioria apolares e hidrofóbicas) como materiais de engenharia. Para que as nanofibrilas e a matriz polimérica atuem conjuntamente em uma determinada aplicação, o contato interfacial entre elas tem que ser adequado. A modificação superficial das fibras ou da matriz reduz a diferença de polaridade, o que na maioria das vezes leva a uma melhora na adesão entre fibra e matriz, isto é, propicia melhor compatibilidade entre os componentes. Em geral, opta-se pela modificação superficial das fibras pela reação com álcalis [13], por acetilação [13; 14] ou por esterificação [14] da

celulose, outra opção é o uso de agentes de acoplamento como organosilanos, isocianatos, anidrido maléico e ácido acrílico [15].

Em um estudo preliminar realizado em nosso grupo de pesquisa, a adição de nanofibrilas de celulose (NFC) em uma dispersão aquosa de polietileno contendo 6% de ácido acrílico, mostrou-se uma rota promissora para este sistema: os filmes apresentaram transparência para composições com até 20% de NFC; elevada capacidade de reforço, observado pelo aumento substancial no módulo de Young; além de boa dispersão, mas uma distribuição ruim da NFC na matriz de PE [16].

Devido aos bons resultados obtidos optou-se por estender o trabalho mencionado para esta dissertação de mestrado, com o uso de fibras da polpa de celulose branqueada (FC), e da nanofibrila lignocelulósica (NFCL). A FC possui dimensões da ordem de micrometros e possui custo inferior ao da NFC, sendo esta comparação inédita na literatura para um mesmo sistema. A lignina é um componente rígido, amorfo, hidrofóbico e poderia inibir o processo de aglomeração das fibras de celulose e melhorar a interação na interface matriz-fibra, levando a um aumento no módulo de Young e na resistência à tração dos compósitos quando a lignina está presente [17; 18].

Outra variável importante é a rota de processamento dos compósitos, uma vez que a secagem das fibras e nanofibrilas de celulose é um processo crítico devido à aglomeração irreversível das mesmas. O processamento por evaporação de solvente permite boa dispersão, enquanto o processamento por extrusão no estado fundido pode melhorar a dispersão e a distribuição do reforço na matriz.

Portanto, neste trabalho buscou-se avaliar o efeito do tamanho, da composição química das fibras e do processamento nas propriedades dos compósitos e nanocompósitos obtidos na forma de filmes. Para isso foram utilizadas como reforço NFC e NFLC, que possuem diâmetro na escala nanométrica, e FC, com diâmetro na escala micrométrica.



## 2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a obtenção de compósitos e nanocompósitos de polietileno com diferentes reforços à base de celulose, a partir de uma dispersão aquosa de um copolímero etileno-ácido acrílico, visando obter melhor adesão, dispersão e distribuição dos reforços na matriz.

Neste contexto, foram avaliadas as propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas segundo:

- tamanho das fibras de reforço, comparando as NFC com as FC;
- composição das fibras de reforço, comparando as NFC com as NFLC;

e

- efeito de processamento no estado fundido, comparando os processos de *casting* seguido de prensagem com extrusão (em duas velocidades de rotação de rosca – 100 e 200 rpm).



### 3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Compósitos

Na concepção de materiais compósitos, os cientista e engenheiros têm combinado diferentes materiais da mesma classe ou não para produzir uma nova geração de materiais com características especiais diferenciadas daquelas encontradas nas ligas metálicas, nas cerâmicas e nos polímeros convencionais. Em geral, a formulação de novos compósitos tem por objetivo obter uma melhora combinada das propriedades. Um exemplo comum é a adição de fibras de vidro (com alto módulo de Young) aos polímeros termoplásticos (com alta tenacidade) obtendo ao mesmo tempo um material mais resistente que a matriz polimérica e menos frágil do que o vidro, sendo possível a aplicação do novo material onde nenhum dos dois seria aplicado [19].

Os compósitos (também chamados de materiais compostos ou materiais conjugados) são materiais heterogêneos multifásicos formados, por pelo menos, uma fase contínua e uma fase descontínua [20]. Em compósitos poliméricos, a fase contínua é um polímero responsável pela transferência de esforços e é denominada matriz polimérica. A matriz une as fibras, conservando a sua disposição geométrica, bem como as protegendo do ambiente exterior, ou seja, esta fase suporta, protege e atua transferindo as tensões impostas para a fase de reforço. A fase descontínua ou dispersa geralmente mais rígida e resistente é chamada de carga, atua como reforço e está distribuída na matriz. Os reforços contribuem para a resistência mecânica do material compósito e podem ser encontrados na forma de particulados, lamelas ou fibras (contínuas ou descontínuas) [3; 21].

Nas últimas décadas o uso de materiais compósitos poliméricos tem se disseminado, sobretudo nos setores de construção civil, de esportes, de transportes e agroindustrial, onde para cada aplicação propriedades distintas e

específicas precisam ser obtidas utilizando-se diferentes modos de fabricação, matrizes e reforços [2; 21].

As propriedades finais dos compósitos serão dependentes de alguns fatores como: quantidade relativa das fases e suas propriedades; características intrínsecas do reforço, incluindo sua geometria (tamanho e formato de partícula, distribuição de tamanho e razão de aspecto), área superficial e porosidade; o método de incorporação do reforço no polímero, sua distribuição e dispersão no produto acabado; e a intensidade e o tipo de interação entre os constituintes presentes no material, uma vez que a interação entre as fases afeta a adesão e a transferência de tensão da matriz para a fibra [3].

A principal função da interface é permitir uma transferência eficiente de tensão da matriz para o reforço. As interações interfaciais estão também relacionadas com as características superficiais do reforço, como tensão superficial e reatividade superficial. Estes parâmetros governam a molhabilidade e a dispersão das fibras na matriz [22].

Essa transferência pode ocorrer pela interação mecânica entre as moléculas do polímero e a carga, isto é, as macromoléculas do polímero e a carga estão emaranhadas entre si, contudo essa interação não é eficiente. Uma melhor adesão na interface ocorre quando há atração físico-química entre os átomos da matriz e os átomos do reforço, sobretudo quando há formação de ligações de hidrogênio. Ainda assim, deve-se considerar a possibilidade de formação de ligações covalentes entre a carga e o reforço, dada a capacidade de um dos grupos funcionais da matriz ou compatibilizantes reagir com grupos polares da fibra, levando a melhores propriedades mecânicas devido à maior eficiência na transferência de tensões do material da matriz para a carga [23].

A distribuição e dispersão das cargas, especialmente em escala nanométrica, são de fundamental importância para o aumento das propriedades mecânicas dos compósitos. A má dispersão leva à formação de aglomerados, ou seja, há redução da área superficial das cargas, prejudicando a interação dos constituintes na interface e reduzindo o efeito de reforço. Já a

distribuição das cargas na matriz é de fundamental importância para a obtenção de um material homogêneo e com comportamento mecânico adequado, ou seja, a má distribuição das cargas de reforço no compósito leva a uma dispersão (alto desvio padrão) das propriedades mecânicas. A Figura 3.1 mostra como as cargas podem estar distribuídas e dispersas em um compósito.

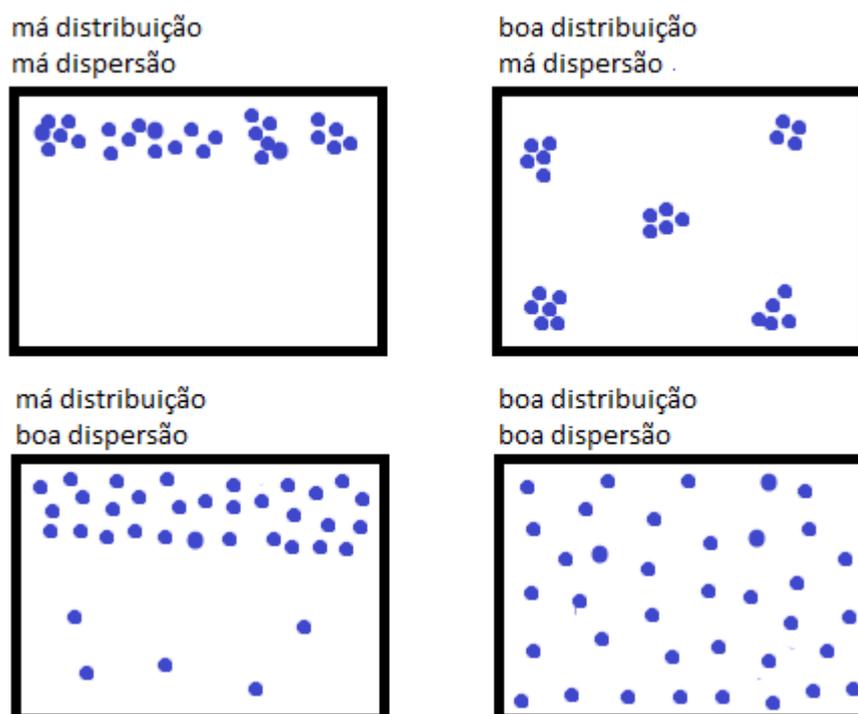


Figura 3.1 – Representação esquemática de como as cargas podem estar distribuídas e dispersas na matriz do compósito [Adaptado de 86].

### 3.2 Fibras Lignocelulósicas

As fibras lignocelulósicas ou fibras vegetais possuem constituição básica de lignina, hemicelulose e celulose. Além destes componentes podem ser encontrados pectinas, carboidratos simples, ácidos graxos, fenóis, terpenos, gorduras, graxas, entre outros [24, 25]. A Figura 3.2 mostra a estrutura da fibra lignocelulósica (macrofibrila) e os seus principais componentes.

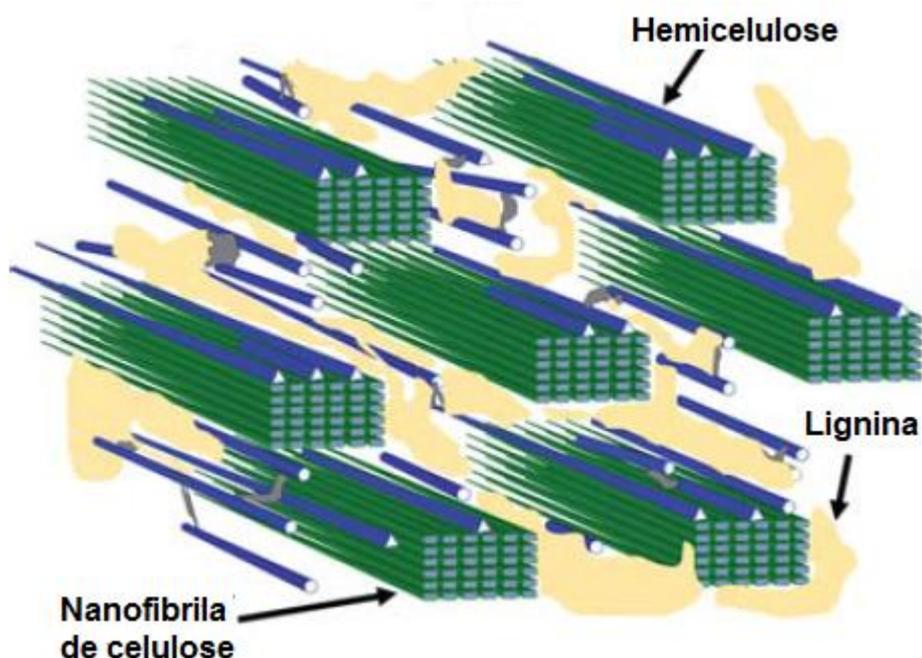


Figura 3.2 – Principais constituintes na fibra lignocelulósica. [Adaptado de 26].

A lignina é uma macromolécula tridimensional altamente ramificada, amorfa e hidrofóbica, basicamente constituída por um arranjo irregular de várias unidades de fenil-propano que podem conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes do grupo fenil. Ela está presente nas fibras lignocelulósicas, associada à celulose e à hemicelulose, com a função de unir as células e conferir rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais [24; 27]. A concentração de lignina nas fibras influencia as suas estrutura, propriedades, morfologia e flexibilidade [5].

A hemicelulose está associada à celulose e à lignina nos tecidos vegetais. As principais diferenças entre a hemicelulose e a celulose se referem à composição, à linearidade e ao grau de polimerização [28]. A hemicelulose é constituída por mais de um tipo de polissacarídeos ou polioses (por exemplo: xilose, galactose, glucose, entre outros), que exibem uma quantidade razoável de cadeias laterais ramificadas, absorvem água facilmente, possuem baixa massa molar e estrutura amorfa. Além disso, as polioses contribuem para o intumescimento e a elasticidade da fibra vegetal [24; 27; 28].

A celulose é um polímero semicristalino de cadeia linear formado pela repetição do monômero celobiose, composto de duas moléculas do tipo D-anidroglicose unidas por ligações  $\beta(1-4)$  glicosídicas e rotacionadas em  $180^\circ$  uma em relação à outra. Cada unidade de repetição contém seis grupos hidroxila estabelecendo ligações de hidrogênio intra e intermoleculares que conferem à celulose caráter hidrofílico e alta cristalinidade [29; 30; 31]. Na Figura 3.3 observa-se a estrutura química da celulose.

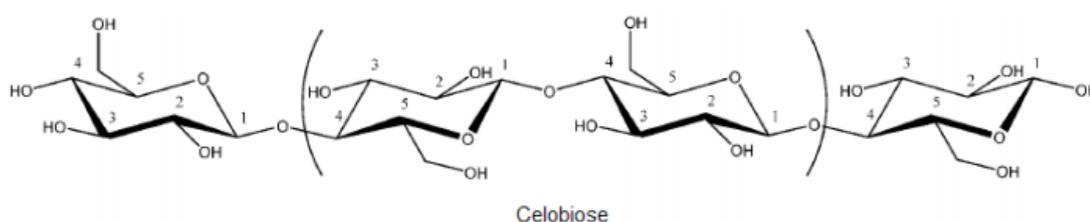


Figura 3.3 – Formação da estrutura linear da celulose, em destaque o mero denominado Celobiose [29].

Considerando a atual tendência mundial em busca de materiais de origem renovável e biodegradáveis em substituição aos sistemas não renováveis, as fibras lignocelulósicas tem se mostrado bastante promissoras como uma alternativa às fibras sintéticas/inorgânicas, como a fibra de vidro. O uso das fibras lignocelulósicas em compósitos de biopolímeros promove benefícios ambientais e econômicos na etapa de descarte desses materiais, uma vez que esses compostos são biodegradáveis. Além disso, as fibras são atóxicas, de origem renovável, abundantes na natureza e apresentam baixo custo [28; 32].

### 3.3 Nanoestruturas de celulose

Entre os componentes das fibras lignocelulósicas destacam-se para o potencial uso como reforço as nanoestruturas de celulose, sobretudo por causa das excelentes características mecânicas desses materiais, dos benefícios ambientais e do baixo custo da matéria-prima [33]. Os principais tipos de

nanopartículas produzidos através da celulose são: os nanocristais de celulose e as nanofibrilas de celulose.

As nanoceluloses podem ser obtidas por rota química, física e enzimática pelo método *top-down* a partir de celulose oriunda das mais diferentes fontes vegetais ou pelo método *bottom-up* a partir da síntese de nanocelulose com base em glucose por bactérias. As nanofibrilas são formadas por feixes de moléculas de celulose na qual regiões cristalinas se alternam com regiões amorfas, com índice de cristalinidade de 60 a 80%. Um conjunto de nanofibrilas com diâmetro de 5 a 60 nm e alguns micrômetros de comprimento é obtido por cisalhamento mecânico das fibras lignocelulósicas, dentre outras técnicas. Com a remoção das regiões amorfas da celulose por hidrólise ácida são obtidos os nanocristais com diâmetro de 5 a 70 nm e comprimento de 100 a 300 nm com porcentagem cristalina mais alta do que a das nanofibrilas [28, 30, 31]. A Figura 3.4 exhibe a estrutura das fibras lignocelulósicas (macrofibrilas e nanofibrilas) e algumas possíveis rotas de obtenção das nanopartículas de celulose.

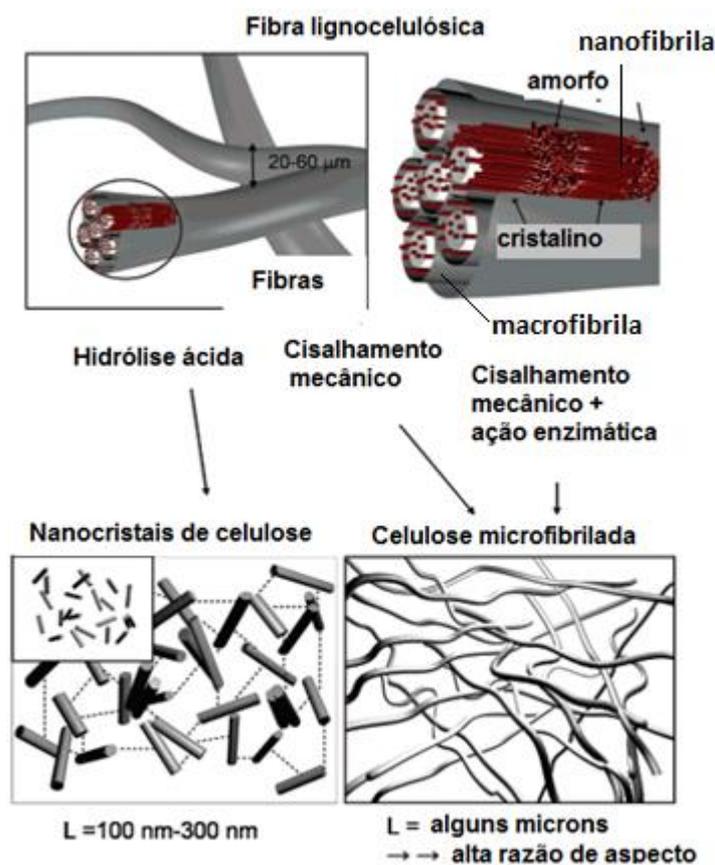


Figura 3.4– Fibra lignocelulósica e as formas de obtenção das nanoestruturas de celulose [34].

O grande número de artigos científicos publicados sobre o assunto, associada à falta de padronização, contribui para uma terminologia variada para designar a NFC como celulose microfibrilada, celulose nanofibrilada, nanofibras celulósicas, microfibrilas de celulose, entre outros termos [35; 36; 37]. No entanto, recentemente a Associação Técnica da Indústria de Papel e Celulose (TAPPI) e a Organização Internacional de Normalização (ISO) propuseram padronizar a terminologia, adotando-se:

- nanofibra de celulose para toda fibra de celulose com ao menos uma dimensão nanométrica;

- nanofibrila de celulose para nanofibras de celulose contendo regiões amorfas e cristalinas, com diâmetro de 5 a 30 nm e razão de aspecto superior à 50;

- nanocristal de celulose (NCC) para nanofibras de celulose altamente cristalina, com diâmetro de 3 a 10 nm e razão de aspecto superior à 5; e
- microfibrila de celulose sendo um agregado de múltiplos elementos fibrilares com regiões amorfas e cristalinas, alta razão de aspecto com diâmetro de 10-100 nm e comprimento de 0,5-10  $\mu\text{m}$  [38; 39].

### **3.4 Compósitos com Fibras Lignocelulósicas**

Nos últimos anos, temas relacionados à preservação do meio ambiente têm motivado o desenvolvimento de novos métodos e processos tecnológicos para a produção de materiais que causem menor impacto ambiental, tanto durante sua produção quanto após sua vida útil. As fibras naturais estão sendo estudadas como reforço para materiais compósitos de matriz polimérica como alternativa às fibras sintéticas, isso pode ser explicado pelo fato desses materiais serem abundantes e biodegradáveis, além de apresentarem algumas vantagens em relação aos reforços sintéticos devido principalmente à baixa abrasividade, à baixa densidade e ao baixo custo [8; 9]

As principais características procuradas em compósitos são o aumento da resistência e/ou rigidez, frequentemente sendo expressas em termos de resistência específica e módulo específico [3], nos quais a propriedade em questão é dividida pela densidade do material. As propriedades finais de um compósito polimérico reforçado com fibras naturais dependerão fortemente das propriedades dos componentes individuais, da quantidade (%) de reforço presente no compósito, da razão de aspecto da fibra, da morfologia do compósito (dispersão, distribuição, dimensões, grau de cristalinidade, orientação) e, principalmente, da interação entre a matriz e o reforço, ou seja, da região de interface [21]. A interação química entre a matriz e o reforço determina até que ponto as propriedades mecânicas do compósito serão mantidas em serviço. Dependendo do tipo de interação que houver na interface, as tensões localizadas que se concentram nessa região podem ocasionar a falha prematura do material [40].

Devido à sua estrutura longa e flexível, as nanofibrilas de celulose podem auto associar-se através de emaranhados, o que confere um efeito de reforço adicional em nanocompósitos, além das ligações de hidrogênio ligando cada fibrila, semelhante ao mecanismo conhecido como rede de percolação observado para nanocristais de celulose. A NFC possui excelentes propriedades mecânicas, tipicamente um módulo de Young de cerca de 58-180 GPa e uma resistência à tração variando de 0,3 a 22 GPa, dependendo da técnica de medição, modo de sollicitação mecânica e mecanismo de falha [41]. Estes valores são muitas ordens de grandeza maiores do que a rigidez mecânica e a resistência da maioria dos polímeros, tornando as NFC ótimas candidatas como carga de reforço.

Entretanto, há diversos inconvenientes em se utilizar fibras naturais em materiais compósitos, pois estas fibras variam muito mais em propriedades do que as fibras sintéticas, o que pode afetar a qualidade do compósito em aplicações de engenharia. Além disso, as fibras naturais são altamente higroscópicas, devido às hidroxilas presentes na celulose, resultando em fraca compatibilidade na preparação de compósitos com matrizes termoplásticas de caráter apolar [15]. Estas características reduzem o potencial das fibras naturais como reforço de polímeros, sendo necessário a modificação física, química, ou a introdução de agentes de acoplamento para obter-se uma maior adesão na interface fibra-matriz destes sistemas [40; 42]. Nesse contexto, a secagem das NFC é uma preocupação particular e a aglomeração é um desafio a ser evitado, pois há forte tendência das nanopartículas de celulose para a auto-associação devido à presença dos grupos hidroxila na superfície das moléculas.

Recentemente, as nanofibrilas lignocelulósicas foram desenvolvidas e testadas como reforço em nanocompósitos poliméricos [43; 44]. A presença de lignina nas nanofibrilas provocou um aumento nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos, principalmente naqueles com matriz apolar, devido à sua natureza mais hidrofóbica. A presença da lignina melhorou as interações químicas entre NFLC e essas matrizes poliméricas (melhor compatibilidade),

evitando também a reaglomeração de nanofibrilas celulósicas quando o compósito foi processado no estado fundido [17; 45]. A lignina também pode proporcionar algum efeito antioxidante, aumentando a estabilidade térmica dos nanocompósitos, o que é oposto ao efeito térmico conferido pela hemicelulose, que também pode estar presente quando a lignina não foi totalmente removida.

Adicionalmente, estudos recentes têm utilizado suspensão/gels de NFC nunca secos e polímeros adsorvidos com NFC, contudo polímeros sensíveis à umidade podem hidrolisar a altas temperaturas, durante o processamento. A presença de hemicelulose e lignina pode dificultar a reaglomeração irreversível de NFC após a secagem [18], porém enquanto a lignina aumentaria a resistência dos nanocompósitos, a hemicelulose diminuiria suas propriedades mecânicas devido à sua baixa massa molar. Portanto a dispersão homogênea das nanopartículas de celulose na matriz polimérica é um passo chave para se beneficiar de suas excelentes propriedades [10]

Em geral, para aplicações estruturais e semi-estruturais podem ser empregados compósitos de NFC com resinas termofixas como matriz, uma vez que para esse sistema valores maiores no módulo de Young e na resistência à tração na ruptura nos modos de tensão e flexão são encontrados na literatura técnico-científica [46 – 49].

Retegi et al [46] desenvolveram nanocompósitos acetilados com celulose bacteriana (CB) e óleo de soja epoxidado (ESO) contendo até 75% em massa de CB. Películas rígidas, resistentes à tração, dúcteis e transparentes, com Módulos de Young de 0,45 a 5,9 GPa e resistência à tração de 5,5 a 81 MPa foram obtidas. Lee e colaboradores [44] usaram a impregnação de resina assistida a vácuo para produzir nanocompósitos baseados em resinas epóxi de baixa viscosidade e *nanopapers* de CB e NFC. A comparação na eficiência de reforço desses dois nanomateriais apresentou propriedades mecânicas similares e excelentes, com módulo de Young em torno de 8 GPa e resistência à tração em torno de 100 MPa, para compósitos com 60% em volume de CB e NFC.

Em outro estudo de revisão bibliográfica foi ressaltado que não há doses homeopáticas para a adição de NFC em nanocompósitos poliméricos destinados a aplicações com o objetivo de reforço mecânico. O reforço eficaz é alcançado apenas quando se utilizam conteúdos de NFC maiores do que 30% em volume [41].

Problemas relacionados com o processamento de termofixos em moldes abertos, a baixa produtividade e as dificuldades de reciclagem e recuperação destas resinas contribuíram significativamente para a crescente utilização dos termoplásticos na fabricação de compósitos, com principal interesse na indústria automobilística. Desse modo, termoplásticos como o PP e o PE quando reforçados, passam a ter grande aplicação e apresentam aspectos favoráveis como alta resistência química e ao impacto [50].

Os nanocompósitos poliméricos com matriz termoplástica são obtidos por duas técnicas de processamento principais: fusão e evaporação do solvente (*casting*). Embora o *casting* tenha baixa produtividade e preocupações ambientais e de saúde, devido ao uso de solventes nocivos, ela pode ser usada como um processo modelo para explorar o alto potencial de reforço de NFC em matrizes termoplásticas. A baixa taxa de evaporação do solvente é favorável para o estabelecimento de um esqueleto 3-D rígido, constituído por uma rede de fibrilas de celulose emaranhada e percolada [12; 51].

A extrusão é um dos principais processos na indústria para a produção de polímeros, blendas e compósitos, uma vez que pode ser usada para fabricar produtos plásticos em grande escala. Além disso, é um processo mais verde se comparado com os que envolvem solventes, já que não há necessidade de aditivos nocivos à saúde e ao meio ambiente. O processamento de compósitos poliméricos com celulose via extrusão é desafiador devido às temperaturas de degradação relativamente baixas dos materiais celulósicos, incompatibilidade química entre as cargas polares e matrizes hidrofóbicas e aglomeração irreversível de nanoestruturas de celulose durante a secagem. Estes desafios podem ser superados utilizando polímeros com baixa temperatura de fusão,

modificações químicas nos reforços celulósicos ou matrizes e evitando secar a celulose, respectivamente.

Uma das aplicações mais interessantes de NFC é a sua utilização como reforço em polímeros biodegradáveis, para a obtenção de um material totalmente biodegradável. O polímero biodegradável mais estudado é poli(ácido láctico) (PLA), suas blends e copolímeros [52 – 63]. O PLA exibe baixa estabilidade térmica a temperaturas acima de sua  $T_g$ , que está perto de 60°C. Em estudo realizado por Iwataki, Nogi e Yano [54] observou-se um aumento de três ordens de magnitude no módulo de armazenamento do PLA acima de 60 °C, avaliado por DMTA, e mantido constante até 120 °C para as composições com 10 e 20% em massa.

A Figura 3.5 e a Figura 3.6 traz uma comparação entre o processamento por *casting* e extrusão no estado fundido para o módulo elástico relativo e a resistência à tração relativa, respectivamente, para os compósitos de NFC em matrizes termoplásticas biodegradáveis em função do teor de fibra. Neste contexto, observa-se que o uso de termoplásticos como matriz de compósitos com NFC produzidos por *casting* podem alcançar aumentos substanciais tanto no módulo elástico sob tração como na resistência à tração, como esperado. Contudo, este aumento não é facilmente alcançado quando esses compósitos são produzidos por extrusão no estado fundido devido aos desafios acima mencionados.

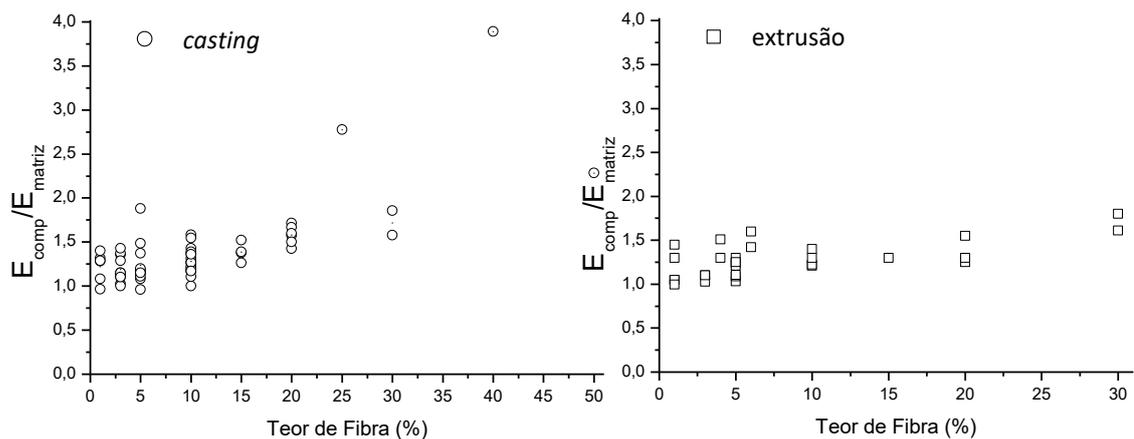


Figura 3.5 – Módulo de Young relativo para compósitos de NFC em matrizes termoplásticas biodegradáveis, produzido por *casting* (esquerda) e extrusão (direita), em função do teor de NFC [Adaptado de 64].

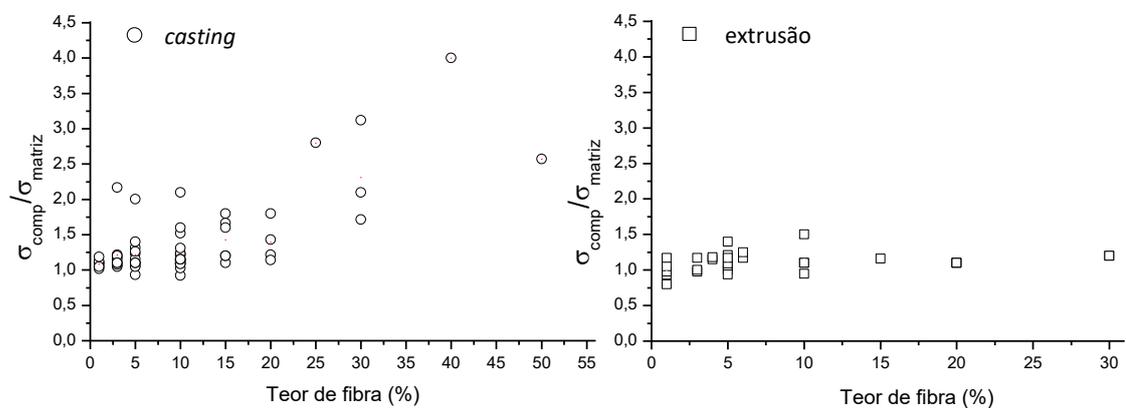


Figura 3.6 – Resistência à tração na ruptura relativa para compósitos com matriz termoplástica biodegradável, produzido por *casting* (esquerda) e extrusão (direita), em função do teor de NFC [Adaptado de 64].

Outra categoria importante de nanocompósitos de polímero termoplástico/NFC baseia-se em poliolefinas como matriz, uma vez que este grupo de polímeros é amplamente utilizado em embalagens. As NFC podem ser promissoras como carga renovável para melhorar propriedades mecânicas e de barreira ao oxigênio de poliolefinas, mantendo a sua transparência. Devido ao caráter não polar do polietileno e do polipropileno, devem ser adotadas estratégias especiais para dispersão das NFC, uma vez que o processamento usual de extrusão em extrusora dupla rosca na presença de anidrido maleico como compatibilizante ou agente de acoplamento não resultou

em aumentos significativos nas propriedades mecânicas devido a ineficiência na redispersão das nanopartículas de celulose (NCCs e NFCs) [65].

Os polímeros à base de água podem ser empregados com sucesso para produzir nanocompósitos poliméricos reforçados com NFC, posto que as nanopartículas de celulose são originalmente obtidas em meio aquoso. Os sistemas de polímeros aquosos mais utilizados são o álcool polivinílico (PVOH) [66; 67], poliuretanos (PU) [68 – 71], amidos - incluindo processamento em extrusão dupla rosca assistido por água [72 – 74], látex de borracha natural [75 – 78] e dispersões aquosas de copolímeros de PE [16]. Estes sistemas podem ser considerados como modelos para avaliar o potencial de reforço da nanocelulose, uma vez que apresentam um módulo de elasticidade muito baixo e são relativamente fracos, em comparação com as NFC e os NCC. Na *Figura 3.7*, temos os gráficos de resistência à tração e módulo de Young relativos indicando boa capacidade de reforço com o aumento de teor de NFC.

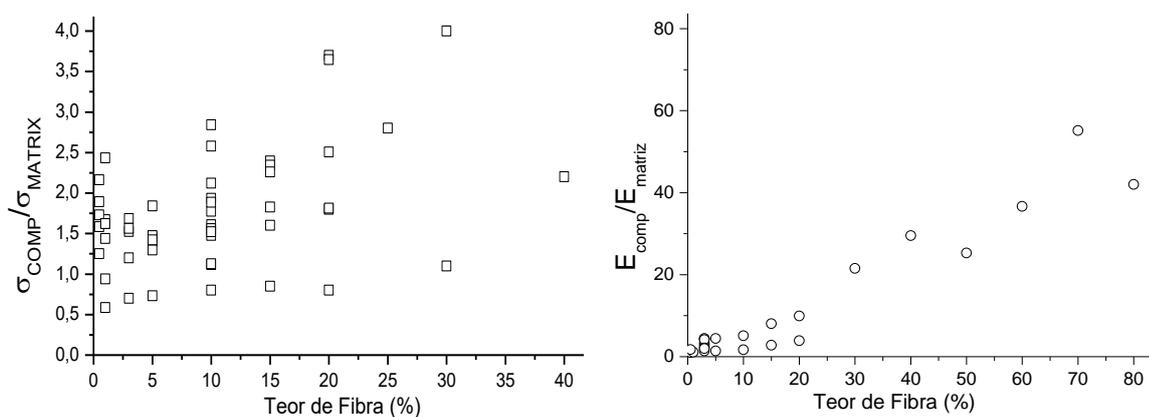


Figura 3.7 – Resistência à tração na ruptura (esquerda) e Módulo de Young (direita) relativos em função do teor de NFC em matriz polimérica em dispersão aquosa [Adaptado de 64].

### 3.5 Polietileno

Os polímeros podem ser inicialmente classificados em homopolímeros ou copolímeros. Homopolímeros são provenientes de uma única fonte repetitiva monomérica e copolímeros possuem duas ou mais unidades

repetitivas monoméricas diferentes [79; 80]. Entre os polímeros, as poliolefinas apresentam ampla utilização, destacando-se o polietileno, sendo amplamente utilizado na produção de sacolas, filme para embalagem alimentar, utensílios domésticos, brinquedos e outros inúmeros produtos. O polietileno é obtido do processo de polimerização do etileno, que se agrupa sucessivamente para formar uma macromolécula. O etileno é uma matéria-prima proveniente do petróleo ou do álcool de cana de açúcar [81].

O maior volume de plásticos produzidos no mundo é o polietileno, que possui ponto de fusão relativamente baixo e pode ser produzido em ampla variedade de viscosidade [82]. Dependendo da rota reacional e do sistema catalítico utilizado na sua polimerização, podem ser obtidos cinco tipos de polietilenos: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de ultrabaixa densidade (PEUBD) e polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM). Além disso, novos usos comerciais de polietileno tais como dispersões de poliolefina continuam a expandir as aplicações das resinas de polietileno. Por exemplo, a Dow Chemical Company introduziu recentemente dispersões aquosas de poliolefinas com alto teor de sólidos (HYPOD™), usando tecnologia de processo de dispersão mecânica, fornecendo desempenho e benefícios olefínicos para aplicações de látex [83]. A dispersão aquosa de poliolefina (POD - polyolefin dispersions) consiste em quatro componentes básicos: a poliolefina, o copolímero com ácido acrílico, o agente estabilizador e água (Figura 3.8).

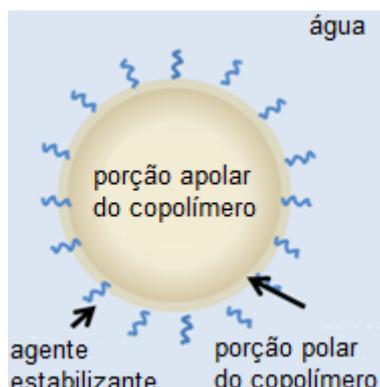


Figura 3.8 – Ilustração esquemática da dispersão aquosa de polietileno [Adaptado de 16].

As soluções de látex são constituídas por partículas de polímero dispersas em meio aquoso (Figura 3.9-A). A utilização de água como solvente tem muitas vantagens em relação aos solventes orgânicos, não liberando compostos orgânicos voláteis, odor reduzido, inflamabilidade e não toxicidade. Polímeros em dispersão (PVOH, PTFE e poliolefinas) aquosa frequentemente revestem substratos sólidos para fazer filmes finos para aplicações que variam de tinta a vitaminas encapsuladas [84].

A formação de um filme de polímero contínuo a partir de uma solução de látex ocorre em três estágios: evaporação, deformação e coalescência. Na primeira fase, a água evapora a uma taxa constante a partir da solução de látex depositada, que concentra as partículas em um denso pacote de esferas (Figura 3.9-B). Na segunda fase, as partículas esféricas começam a se deformar. A velocidade de evaporação da água diminui e as partículas de polímero conectam-se uma com a outra. Isto forma meniscos líquidos entre as partículas compactas próximas e forma pressão capilar entre as partículas. Esta pressão capilar deforma as partículas de polímero para preencher o espaço vazio entre elas. Na terceira fase, as partículas individuais coalescem em uma película (Figura 3.9-C). As cadeias de polímeros difundem-se através dos limites de partícula-partícula, e as partículas individuais tornam-se indistinguíveis [85].

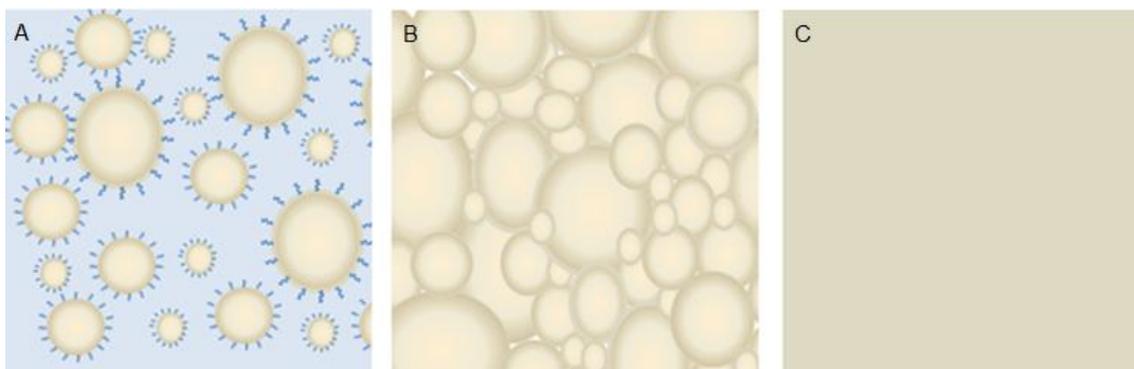


Figura 3.9 – (A) Partículas do polímero dispersas em meio aquoso; (B) concentração das partículas, após a secagem; e (C) formação de uma película contínua, após prensagem [Adaptado de 16].

A dispersão em água de polímeros hidrofóbicos poder ser facilitada pela introdução de grupos funcionais ácidos penderes que podem ser estabilizados aditivos (surfactantes básicos) aumentando o pH do meio dispersante (água); os grupos funcionais ácidos ionizam, criando assim repulsão de carga e, em última instância facilitando a estabilização. Adicionalmente, os grupos funcionais ácidos auxiliam na adesão com cargas polares [85]. A POD proporciona assim uma ligação que pode combinar cargas polares e poliolefinas não polares.

### 3.6 Extrusão

A extrusão é um processo contínuo que envolve o transporte, plastificação e mistura de um ou mais materiais poliméricos. A extrusão é o tipo de processamento mais empregado nas indústrias de transformação de polímeros por ser um processo contínuo e de larga escala, além de ser um método de baixo impacto ambiental, uma vez que não usa solvente e nem gera resíduos. O processamento por extrusão permite que se faça a incorporação de aditivos, cargas e pigmentos em polímeros assim como a reciclagem dos mesmos.

Uma extrusora pode ser mono ou dupla-rosca, podendo esta última ser co- ou contra-rotante e interpenetrante ou não-interpenetrante, contém diversos elementos básicos, dentre eles:

- **Funil de alimentação:** Deve possuir formato adequado para alimentação de diferentes tipos de matérias primas: pellets, pó, fibras, grânulos, etc.
- **Canhão e rosca:** Devem possuir o comprimento necessário para produzir pressão, plastificação e transmissão de calor.
- **Matriz:** São colocadas na extremidade da extrusora gerando um gradiente de pressão ao longo da rosca e dando forma à massa fundida devidamente plastificada e homogeneizada.
- **Elementos de rosca:** O perfil da rosca, ou seja, a colocação de seus elementos de transporte ou de mistura deve estar adequada.
- **Aquecimento/Refrigeração:** Controla temperatura no canhão e na matriz. O aquecimento controla a viscosidade do material e permite o fluxo do material através da matriz, deve-se estar atento ao aquecimento viscoso e a degradação dos polímeros. O resfriamento é essencial nas primeiras zonas (zona de alimentação) para que não ocorra aderência do material na superfície da rosca, o que impediria o fluxo normal e modificaria a vazão da extrusora [86].

Durante o processo de extrusão dupla rosca, os polímeros são normalmente submetidos a um severo tratamento térmico, à alta pressão e sob forte cisalhamento e alongação esses fatores favorecem boa mistura dos componentes em extrusoras dupla rosca. As condições de processamento, tais como temperaturas das zonas de aquecimento e velocidade de rotação da rosca, devem ser pré-determinadas, pois essas variáveis influenciarão diretamente nas propriedades físico-químicas do material extrudado [87].

As extrusoras dupla rosca caracterizam-se pela versatilidade, os parafusos podem ser equipados com elementos intercambiáveis, de modo a suprir características específicas ao escoamento do material, tais como regiões de máximo cisalhamento ou alongação, mistura máxima, zonas de pressão

diferenciada, através da variação do passo, ângulo e direção da hélice do parafuso. Roscas de extrusão sem zonas específicas de mistura possuem baixa capacidade de mistura. Portanto, recomenda-se o uso de dispositivos de mistura quando se deseja boa homogeneidade do fundido com condições estáveis de extrusão. Elementos para mistura distributiva são úteis em todas as operações de extrusão, enquanto que os elementos de mistura dispersiva são necessários somente quando aglomerados de partículas no composto precisam ser quebrados em partículas menores [88]

Todas essas vantagens das extrusora dupla rosca faz com que este equipamento seja largamente empregado no processamento de compósitos termoplásticos com cargas sólidas e também como reator em processos de síntese, modificação química de resinas, copolimerização, degradação e outros [89]. Extrusoras dupla-rosca são mais adequada para a produção de materiais multicomponentes tais como blendas e compósitos devido ao maior cisalhamento gerado e promover uma melhor mistura entre os componentes presentes na formulação.

O processo de extrusão para o processamento de compósitos possibilita a produção de grandes volumes de material, com ciclo de processamento mais curto e com maior confiabilidade na reprodução das peças. No entanto, em se tratando de compósitos com fibras, a extrusão provoca a quebra e orientação das fibras, bem como em alguns casos podem levar à degradação do material, caso haja excessivo aquecimento viscoso. O dano das fibrilas de celulose durante o processo deve ser evitado a fim de preservar o seu grau de polimerização e elevada razão de aspecto. Essas características interferem drasticamente nas propriedades mecânicas do produto final e deve ser levado em conta na escolha do método de processamento adequado para esses materiais.

### 3.7 Considerações Sobre o Estado da Arte

A distribuição e dispersão das cargas, especialmente em escala nanométrica, são de fundamental importância para o aumento das propriedades mecânicas dos compósitos. Neste contexto, a secagem das fibras lignocelulósicas é uma preocupação particular e a aglomeração é um desafio a ser evitado, pois há forte tendência das nanopartículas de celulose para a auto-associação devido à presença dos grupos hidroxila na superfície das moléculas, resultando num processo de aglomeração irreversível.

O processamento de compósitos poliméricos com celulose via extrusão é desafiador devido às temperaturas de degradação relativamente baixas dos materiais celulósicos, incompatibilidade química entre as cargas polares e matrizes hidrofóbicas e aglomeração de fibrilas de celulose durante a secagem e processamento. Contudo, a extrusão é o tipo de processamento mais empregado nas indústrias de transformação de polímeros por ser um processo contínuo e de larga escala, possui boa capacidade de mistura, além de ser um método de baixo impacto ambiental, uma vez que não usa solvente e nem gera resíduos.

A presença de lignina nas nanofibrilas impacta positivamente nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos, principalmente naqueles com matriz apolar, devido à sua natureza mais hidrofóbica se comparada à celulose, o que melhora as interações químicas entre a carga e a matriz (melhor compatibilidade), potencialmente evitando a re-aglomeração de nanofibrilas celulósica quando processadas no estado fundido. Além disso, a lignina é mais rígida do que as matrizes poliolefínicas.

As NFC e as NFLC formam dispersões coloidais estáveis em água, logo tanto polímeros solúveis em água como dispersões aquosas poliméricas tornam-se meios de processamento interessantes. Após misturar a dispersão de nanopartículas com a dispersão polimérica, pode ser obtida uma película de nanocompósito sólida por simples vazamento e evaporação de água [10]. Neste contexto, optou-se por utilizar uma dispersão aquosa de copolímero de

etileno-ácido acrílico com teor de 6% de ácido acrílico como matriz, com o objetivo de melhorar a compatibilidade, dispersão e distribuição dos reforços de celulose na matriz, avaliando-se também a influência do tamanho, composição (com e sem lignina) e efeito do processamento em extrusora dupla rosca destes compósitos e nanocompósitos.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

A dispersão aquosa foi gentilmente doada pela Dow Chemical Company, Brasil. Segundo o fabricante, a dispersão é formada por uma base elastomérica de polietileno e um copolímero de polietileno-ácido acrílico (Figura 4.1), que atua como um surfactante. O teor final de ácido acrílico é de 6% em massa e a dispersão aquosa contém cerca de 60% em massa de sólidos.

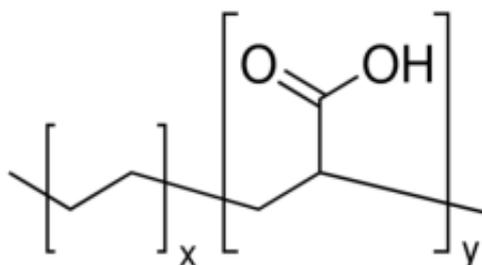


Figura 4.1 – Estrutura química do PE modificado com ácido acrílico.

As NFC, as NFLC e as FC usadas como reforço foram extraídas de eucalipto – *Eucalyptus grandis* – e gentilmente cedidas pela Suzano Papel e Celulose. Fotografias das três estruturas empregadas são mostradas na Figura 4.2, as NFC e as NFLC foram fornecidas em suspensão aquosa (concentração de 3% em peso).

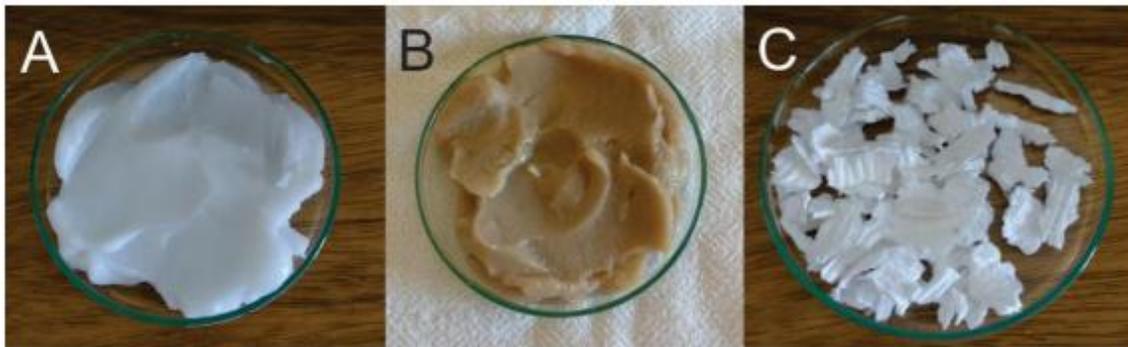


Figura 4.2 – Fotografias de fibras celulósicas: a) nanofibrila de celulose – NFC e b) nanofibrila lignocelulósica – LNFC, em dispersão aquosa; e c) Fibras de celulose (polpa) – FC.

## 4.2 Metodologia

Neste trabalho será adotado o procedimento experimental descrito no fluxograma da Figura 4.3

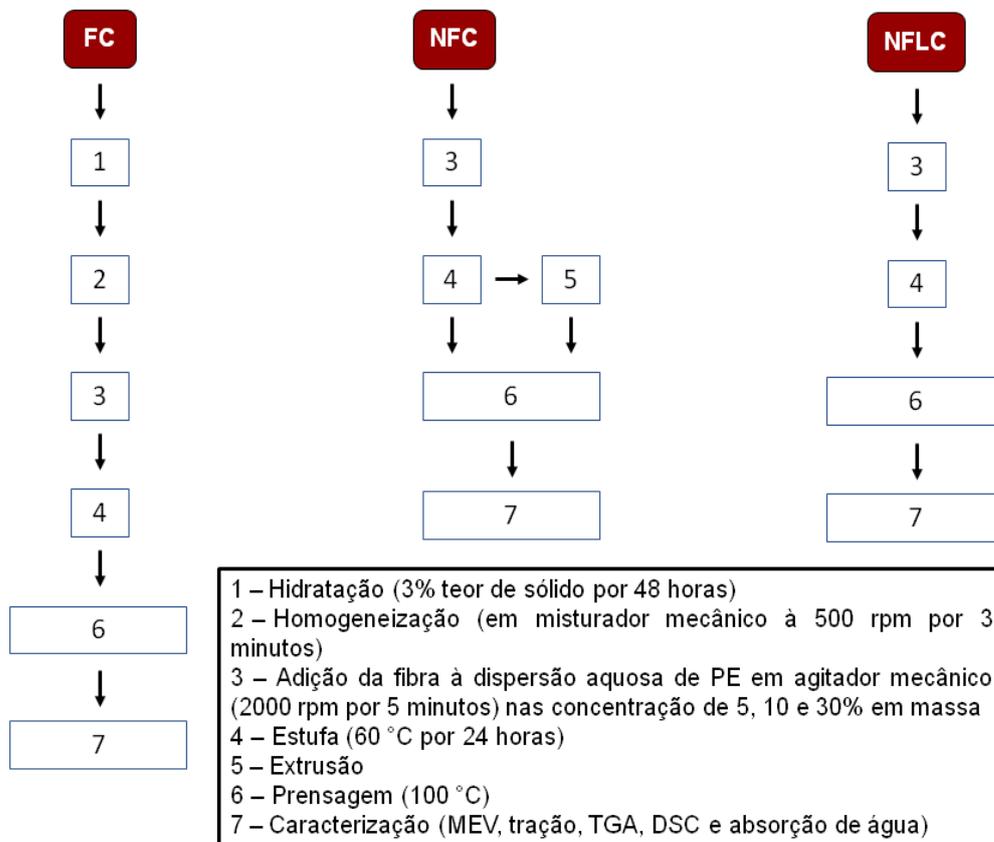


Figura 4.3 - Fluxograma de desenvolvimento do projeto.

Segundo o estudo prévio realizado, buscou-se neste trabalho avaliar o efeito do tamanho (NFC e FC) e da composição da fibra (NFC e NFLC) e comparar o efeito entre o processamento por *casting* e extrusão para os compósitos PE/NFC. As composições escolhidas foram 5, 10 e 30% em massa dos reforços lignocelulósicos, devido à perda de transparência e à dificuldade de dispersar e distribuir a NFC em maiores concentrações [16].

#### **4.2.1 Incorporação do reforço lignocelulósico**

Adicionou-se à polpa de celulose água destilada obtendo uma concentração de 3% de sólidos para hidratação das FC, condição similar à das nanofibrilas (etapa 1 no fluxograma). Após 48 horas a mistura passou por agitador mecânico a 500 rpm por 3 minutos, obtendo-se uma suspensão aquosa com o objetivo de facilitar a dispersão das FC na dispersão aquosa de polietileno (etapa 2 no fluxograma).

As estruturas de celulose (NFC, NFLC e FC) foram incorporadas ao PE ainda em dispersão aquosa, nas concentrações de 5, 10 e 30% em massa, e misturadas com auxílio de agitador mecânico a 2000 rpm por 5 minutos, com o objetivo de obter-se uma mistura homogênea e evitar a quebra das fibras (etapa 3 no fluxograma). Posteriormente, as misturas foram mantidas em estufa de circulação de ar à 60°C por 24 horas, após a secagem placas com cerca de 1 mm de espessura foram obtidas (etapa 4 no fluxograma).

#### **4.2.2 Processo de extrusão (etapa 5 no fluxograma)**

Para o processo de extrusão as placas obtidas após secagem foram cortadas em pedaços menores na forma de quadrados com dimensão de 0,5 cm x 0,5 cm.

O processamento foi realizado em uma extrusora dupla-rosca co-rotacional inter-penetrante APV Baker & Perkins modelo MP-19TC, com

diâmetro de roscas de 19 mm e razão entre comprimento e diâmetro das roscas (L/D) igual a 25.

O perfil de rosca (Figura 4.4) empregado é constituído de dois blocos de malaxagem, o primeiro com elementos arranjados em 30°, 60° e 90° e o segundo com elementos arranjados em 90°. O perfil de temperatura utilizado no barril foi de 80-95-100-100-100 °C (da alimentação até a matriz) e a rotação de rosca de 100 ou 200 rpm.



Figura 4.4 – Perfil de rosca utilizado na extrusora.

### 4.2.3 Termoprensagem (etapa 6 no fluxograma)

Filmes foram preparados por termoprensagem com espessura final entre 500 e 800  $\mu\text{m}$ , em prensa Marconi 098/A, para realização dos ensaios. Os materiais obtidos pela rota de secagem foram cortados em retângulos já para os materiais obtidos pela rota de extrusão foram cortados segmentos do filamento. O material foi mantido à 100 °C sob pressão de 7,5 MPa por 1 minuto, após breve alívio de tensões, a pressão foi elevada para 12,5 MPa por 1 minuto seguido de resfriamento sob pressão até 30 °C. As amostras foram resfriadas sob pressão através da circulação de água nas placas metálicas da prensa.

### 4.2.4 Caracterização Óptica

#### 4.2.4.1 Transmitância, Opacidade e Claridade (Transparência)

A propriedade ótica dos materiais tem grande relevância em aplicações no segmento de embalagens flexíveis. Neste trabalho, a opacidade, a transmitância e a claridade (ou transparência) dos filmes produzidos foram

medidas em um instrumento Haze-Gard Plus™, modelo 4725, da BYK-Gardner® Company. As medições foram realizadas de acordo com o método de ensaio ASTM D1003.

A opacidade e a claridade não estão diretamente relacionadas com a massa molar e com a composição química dos materiais, mas são impactadas principalmente pela sua morfologia (como cristalinidade, distribuição e tamanho dos reforços).

A opacidade é o percentual de luz transmitida que, ao passar pela amostra, se desvia do raio incidente pelo espalhamento da mesma em um ângulo maior que  $2,5^\circ$ , ou seja, a luz é difusa em todas as direções causando uma perda de contraste. Enquanto que a claridade é o percentual de luz transmitida que, ao passar pela amostra, desvia do raio incidente pelo espalhamento da mesma em um ângulo menor que  $2,5^\circ$ , ou seja, a luz é difundida em uma pequena faixa angular com alta concentração, este efeito descreve o quão bem os detalhes muito finos podem ser vistos através da amostra. A Figura 4.5 exibe um esquema de como a luz se comporta ao atravessar a amostra, nos diferentes fenômenos de opacidade e claridade [90].

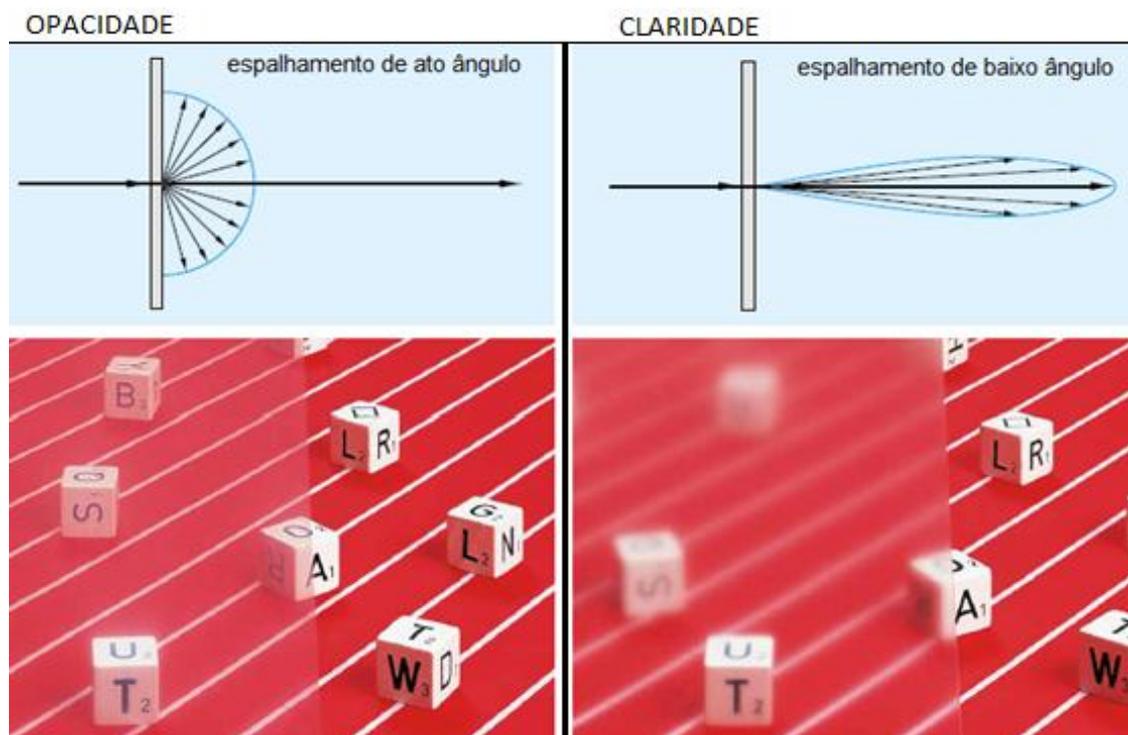


Figura 4.5 – (esquerda) Efeito da opacidade e (direita) efeito da claridade [90].

## 4.2.5 Caracterização Mecânica

### 4.2.5.1 Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado, em uma máquina universal de ensaios da marca Instron, modelo 5569, com célula de carga de 500 N, segundo a norma ASTM D882. Neste ensaio foram avaliados o Módulo de Young, a resistência à tração e a deformação na ruptura dos materiais.

As amostras para o ensaio são constituídas por tiras retangulares de largura e comprimento uniformes, com 9 e 100 mm respectivamente e em razão da redução da deformação na ruptura com o aumento do teor de fibras, optou-se por padronizar a velocidade do ensaio em 9 mm/min e distância entre garras de 9 cm.

## 4.2.6 Caracterização Térmica

### 4.2.6.1 Termogravimetria (TG)

Para avaliar a estabilidade térmica dos compósitos e dos diferentes reforços lignocelulósicos serão realizadas análises termogravimétricas em um equipamento da *TA Instruments* – modelo Q50. A análise consiste em medir a variação de temperatura da amostra em função da temperatura, que aumenta a uma taxa programada. A variação de massa observada pode ser resultante de transformações físicas (sublimação, evaporação, condensação) ou químicas (degradação, decomposição, oxidação).

Para este ensaio utilizou-se amostras com massa variando de 10 a 20 mg. A análise foi realizada com os materiais após prensagem, no intervalo de temperatura entre 30 e 650 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera inerte (fluxo de nitrogênio) com o objetivo de evitar os efeitos de oxidação e avaliar apenas a degradação por pirólise.

### 4.2.6.2 Ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ) e o índice de cristalinidade ( $\chi_c$ ) dos polímeros e compósitos foram determinados por DSC em atmosfera de nitrogênio, no equipamento da *TA Instruments* modelo Q2000. O seguinte ciclo foi empregado nestas análises: (1) aquecimento de -70 até 100°C a 10°C/min e permanência nesta temperatura por 3 minutos; (2) resfriamento de 100 até 30°C a 10°C/min; e (3) aquecimento de 30 até 100°C a 10°C/min.

Para o cálculo do índice de cristalinidade foi considerada a entalpia de fusão do polietileno totalmente cristalino como 290 J/g. O cálculo foi realizado conforme a Equação 1.

$$\chi_c = \left( \frac{\Delta H_{fus}}{290} \right) \times \left( \frac{1}{\varphi_P} \right) \times 100 \% \quad (1)$$

Onde:  $\Delta H_{fus}$ ,  $\Delta H_{fus,c}$  e  $\varphi_P$  são respectivamente a entalpia de fusão da amostra, a entalpia de fusão do polietileno totalmente cristalino e a fração mássica de polietileno do compósito.

## 4.2.7 Caracterização Morfológica

### 4.2.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Esta análise foi realizada no LCE (Laboratório de Caracterização Estrutural/DEMa-UFSCar).

A morfologia das NFC e das NFLC foi observada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com equipamento FEI Magellan 400 L, operando no modo transmissão. As amostras de NFC e NFLC foram preparadas a partir de suspensões diluídas em água e dispersas em ponteira de ultrassom. Posteriormente, a solução foi gotejada em uma grade de cobre revestida de carbono e posteriormente tingidas com uma solução aquosa 2 % (m/m) de acetato de uranila.

A caracterização morfológica da polpa de celulose e dos compósitos obtidos por *casting* e extrusão foi realizada utilizando Microscópio de Varredura Philips XL 30 FEG e FEI Inspect S 50, com o objetivo caracterizar a polpa de celulose branqueada, verificar fibrilação e o grau de dispersão e/ou aglomeração das estruturas de celulose na matriz. A imagem dos compósitos e nanocompósitos foram obtidas da região de ruptura dos corpos de prova após o ensaio de tração.

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) foi realizada para analisar a presença de elementos químicos nas amostras, além de C, H e O.

#### 4.2.8 Teor de Umidade

O ensaio de absorção de umidade foi realizado em ambiente com umidade relativa controlada de  $75 \pm 5\%$ . O procedimento de condicionamento foi realizado em um recipiente hermético, contendo solução saturada de cloreto de sódio (NaCl), de acordo com a norma ASTM E 104 [6]. As amostras retiradas dos filmes após prensagem foram secas à  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 72 horas e pesadas em sucessivos intervalos de tempo até atingir o equilíbrio ou a absorção máxima de água. A quantidade de água absorvida (AA) foi calculada pela Equação 1:

$$AA (\%) = \left( \frac{M_t - M_0}{M_0} \right) \times 100 \% \quad (2)$$

onde  $M_t$  e  $M_0$  são as massas da amostra após um tempo  $t$  de exposição à água ou a um ambiente com umidade relativa controlada e antes da exposição do referido ambiente, respectivamente.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização das Estruturas De Celulose

A Figura 5.1 mostra a morfologia da (A) NFC, (B) NFLC e (C) FC produzida pela Suzano Papel & Celulose, no Brasil. Observam-se fibrilas de celulose nanométricas longas, flexíveis e emaranhadas tanto na NFC quanto na NFLC. As fibras da polpa de celulose branqueadas são formadas por um grupo de fibras celulósicas micrométricas, sendo o diâmetro da fibra muito maior em relação às aquelas observadas na NFC e na NFLC.

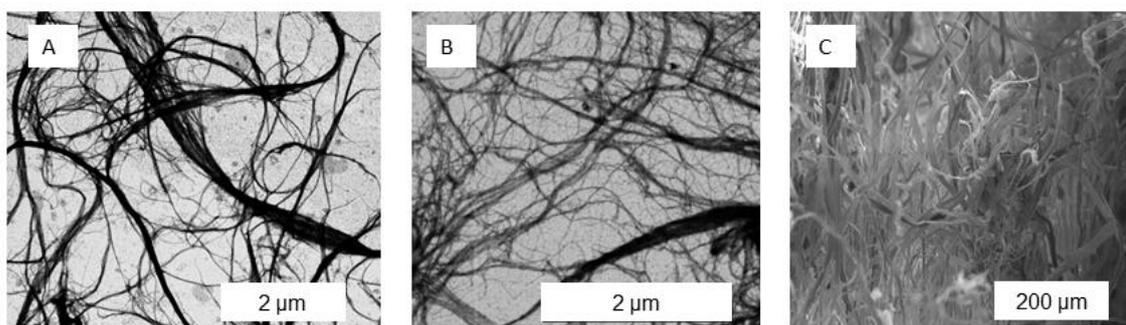


Figura 5.1 – Morfologia da (A) NFC e (B) NFLC, obtidos por MEVT, e morfologia de (C) FC, obtidos por MEV.

### 5.2 Efeito do Tamanho e da Composição da Fibra

Os resultados de caracterização dos compósitos PE/NFC, PE/FC e PE/NFLC são apresentados a seguir.

#### 5.2.1 Caracterização Ótica

O aspecto visual dos filmes de PE/NFC, PE/FC e PE/NFLC pode ser visto na Figura 5.2. Nota-se que os filmes são transparentes a olho nu para teor de fibras de até 10% em massa, tendo sua turbidez aumentada à medida que o conteúdo do NFC aumenta para

30% e tornando-se fosco com 30% de FC. Já os filmes de PE/NFLC são translúcidos e amarelados para teores de 5% de NFLC, tornando-se castanhos e opacos para o teor de 30%. Adicionalmente, pode-se observar a heterogeneidade para os filmes com 30% de FC e NFLC, resultante da dificuldade de distribuir a polpa de celulose e a lignina pelos processos de secagem e prensagem dos filmes.

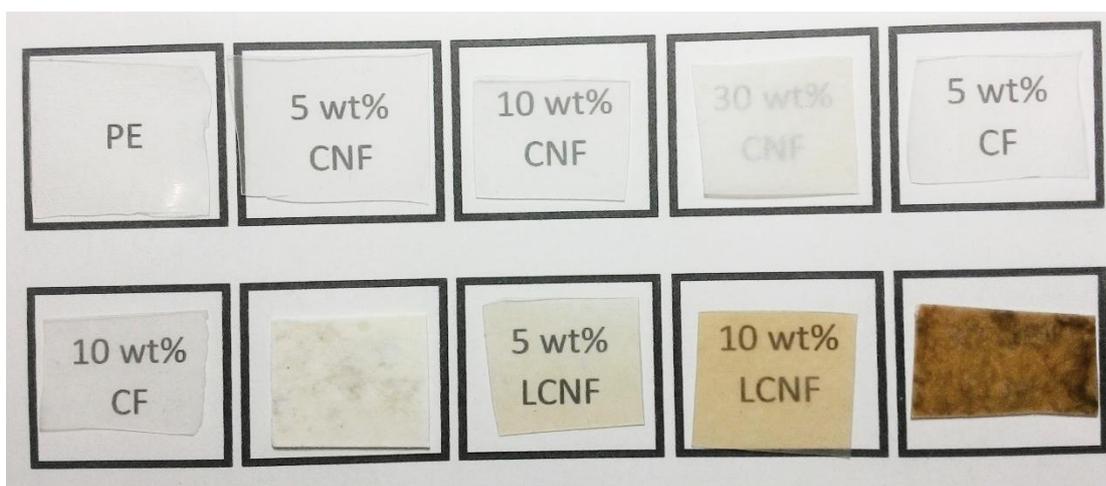


Figura 5.2 – Aspecto visual dos filmes de PE/NFC, PE/FC e PE/NFLC, após prensagem à 100 °C.

A Figura 5.4 e Figura 5.4 apresentam os valores de transmitância, claridade e opacidade para os compósitos de PE/NFC, PE/FC e PE/NFLC. A adição de fibras reduz a qualidade ótica do filme puro, principalmente, devido ao aumento acentuado da opacidade. Observa-se uma acentuada perda da qualidade ótica para os filmes com 10% de FC em relação ao mesmo teor de NFC, isto ocorre devido o maior tamanho das fibras, as quais espalham a luz, resultando no aumento da opacidade e redução da claridade. O aumento do teor de fibra adiciona mais obstáculos ao caminho da luz aumentando a opacidade e reduzindo a claridade dos compósitos para valores próximos no teor de 30%, contudo a transmitância de luz para a NFC é maior e o filme ainda é translúcido. Portanto, uma dispersão efetiva das estruturas de celulose reduz a dispersão da luz em partículas com tamanhos comparáveis ao comprimento de onda na faixa da luz visível. Adicionalmente, efeitos de superfície das

amostras como imperfeições e rugosidade também diminuem a qualidade ótica dos filmes.

Para o compósito PE/NFLC uma acentuada redução da claridade e transmitância, assim como acentuado aumento da opacidade ocorre para os filmes com 10% de NFLC em relação ao mesmo teor de NFC, devido aos grupos cromóforos presentes na lignina que causam a absorção de luz azul, resultando em diminuição da transmitância e um aspecto amarronzado para os compósitos PE/NFLC [91].

O aumento da opacidade e redução na transmissão e claridade pode prejudicar o apelo visual do material em determinadas aplicações como: embalagens e filmes para proteger alimentos, implantes ortopédicos e instrumentos cirúrgicos.

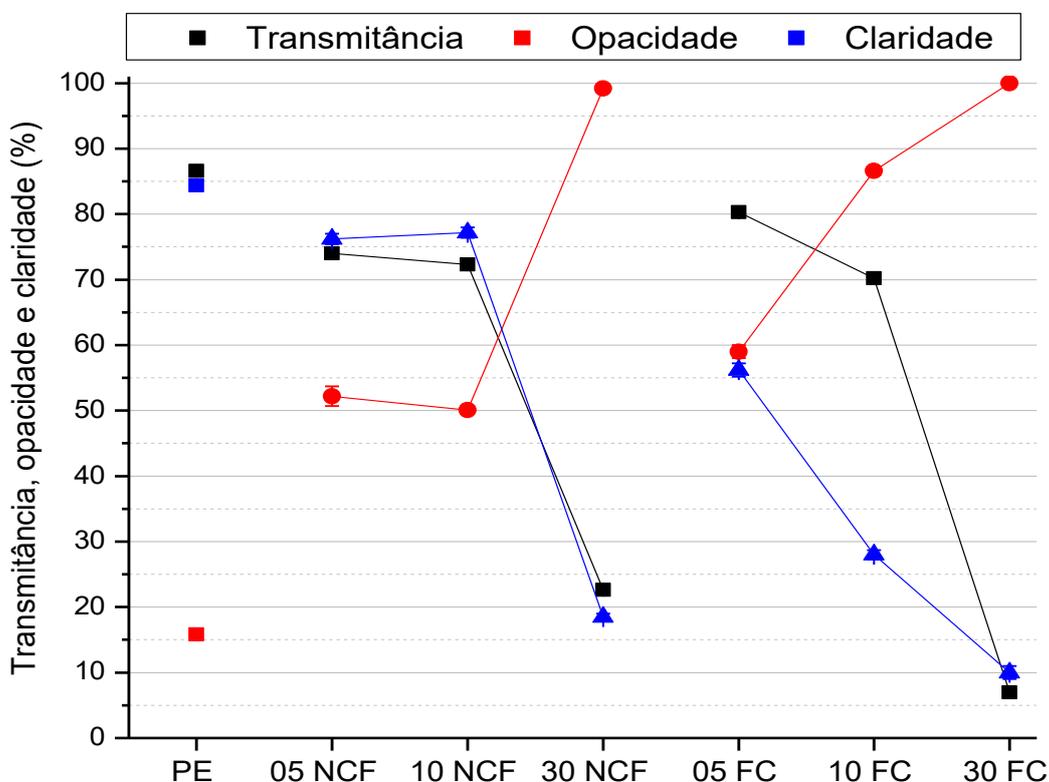


Figura 5.3 – Propriedade ótica dos filmes PE/NFC e PE/FC

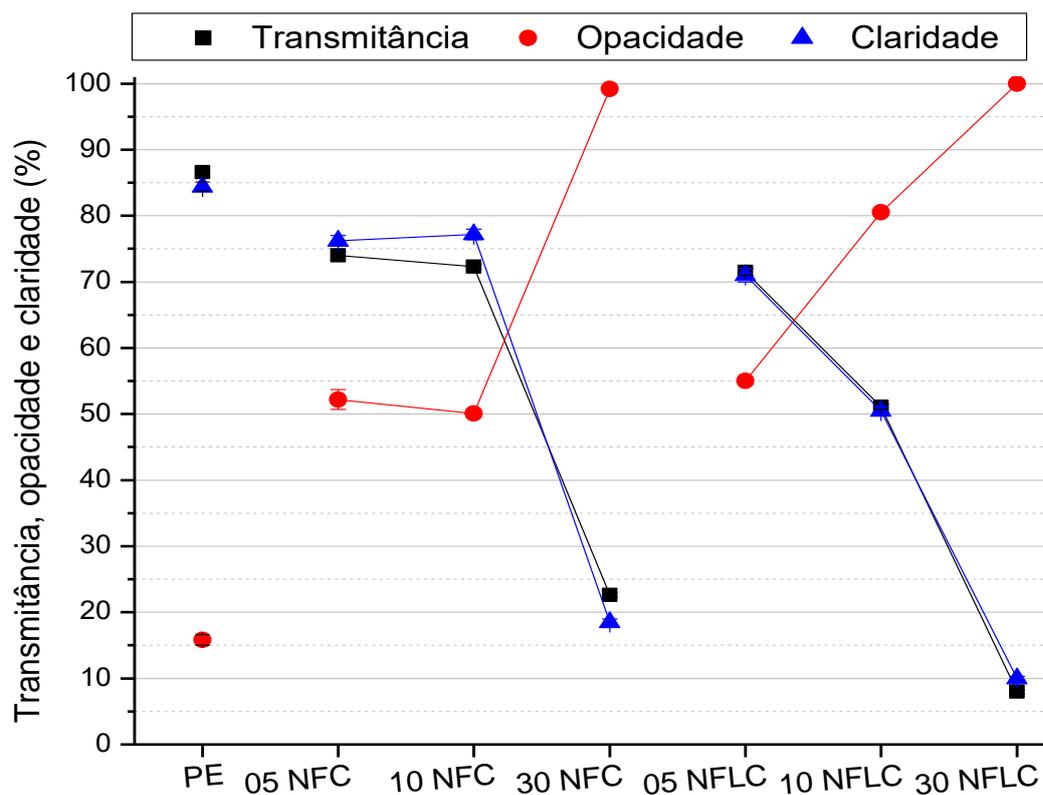


Figura 5.4 – Propriedade óptica dos filmes PE/NFC e PE/NFLC.

### 5.2.2 Caracterização Térmica

A temperatura de degradação da celulose, a temperatura de início de degradação da matriz e o teor de água nos compósitos PE/NFC, PE/FC e PE/NFLC, calculados conforme Apêndice B, podem ser visualizados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Temperaturas de degradação e teor de água para os compósitos PE/NFC, PE/FC e PE/NFLC.

Amostra	T <sub>Celulose</sub> (°C)	T <sub>onset, PE</sub> (°C)	Teor de água (%)
PE	-	433	2.4
PE 5% NFC	270	453	2.3
PE 5% FC	268	461	2.3
PE 5% NFLC	266	461	2.5
PE 10% NFC	275	455	2.3
PE 10% FC	275	459	2.5
PE 10% NFLC	267	452	2.2
PE 30% NFC	288	463	3.2
PE 30% FC	293	463	3.2
PE 30% NFLC	285	461	3.6

As curvas de perda de massa e sua derivada (dTG) para compósitos PE/NFC, PE/FC e PE/NFLC podem ser observadas nas Figura 5.5 e Figura 5.6, respectivamente. Em destaque nas curvas, observam-se três eventos: perda de água em torno de 100 °C, degradação da celulose em torno de 325°C e degradação da matriz em torno de 455 °C, isto é, ao adicionar os reforços ligno-celulósicos o processo de degradação dos compósitos ocorre em duas etapas correspondentes ao reforço e à matriz. Contudo, a menor temperatura de degradação da celulose não compromete a estabilidade térmica do compósito na faixa de temperatura de processamento e aplicação e a diferença no tamanho das fibras usadas (NFC e FC) e na composição das fibras (NFC e NFLC) não exerceu influência significativa nos eventos observados.

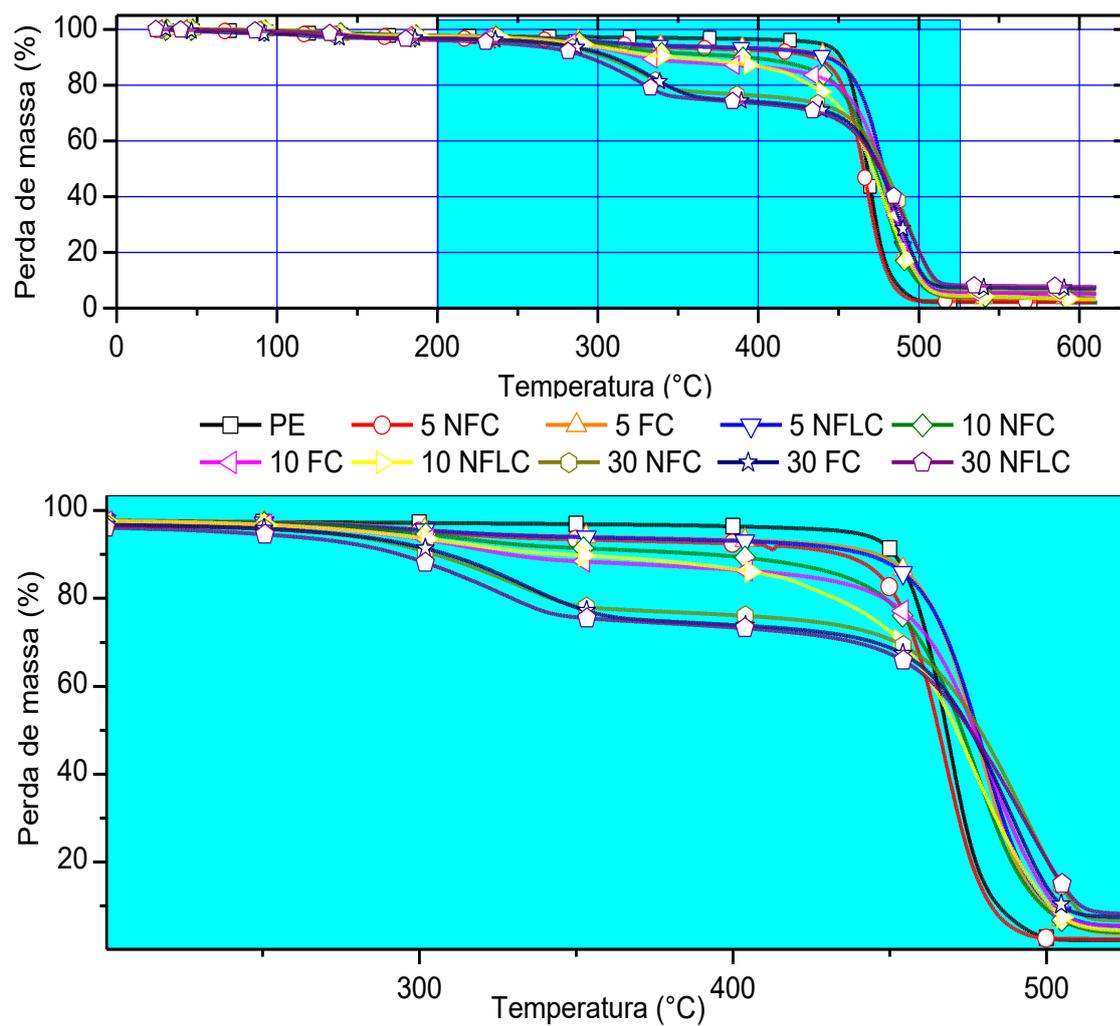


Figura 5.5 – Curva de perda de massa em função da temperatura para os compósitos PE/NFC, PE/FC e PE/NFLC.

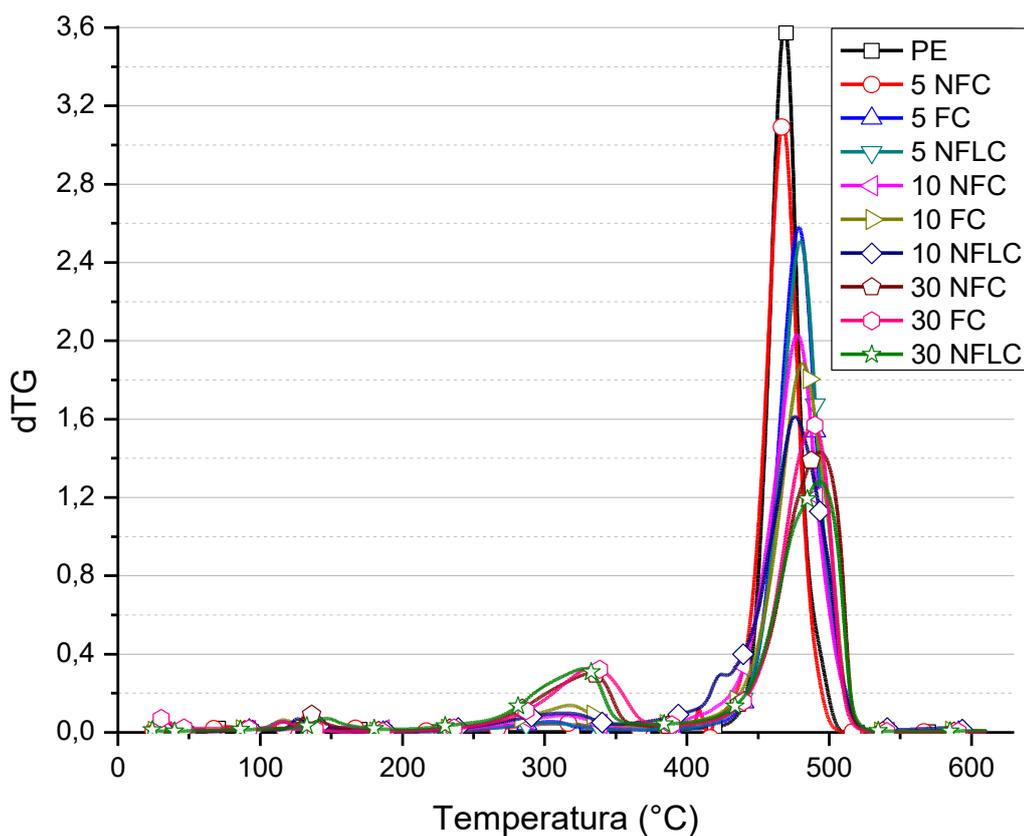


Figura 5.6 – Curva de dTG em função da temperatura para os compósitos PE/NFC, PE/FC e PE/NFLC.

A Figura 5.7 apresenta as curvas de DSC (primeiro aquecimento) para o PE e seus compósitos com NFC, FC e NFLC. A temperatura de transição vítrea da dispersão aquosa de polietileno é de cerca de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  e não foi afetada pela adição das fibras.

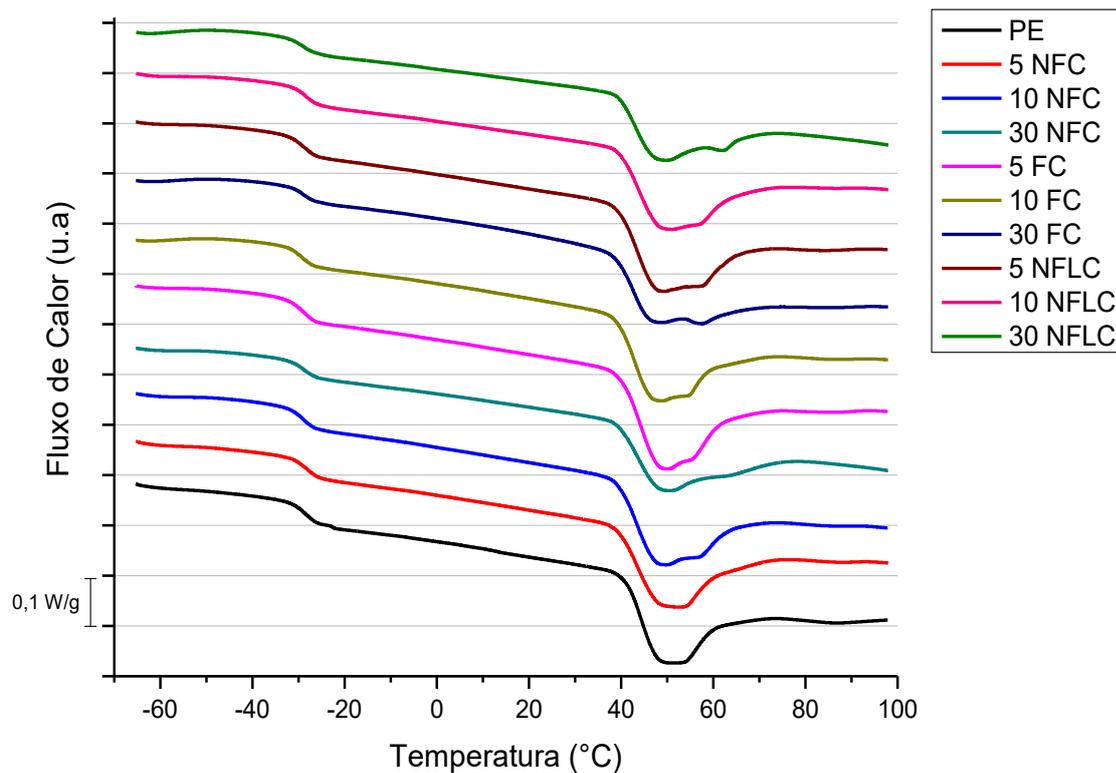


Figura 5.7 – Curva de DSC para compósitos PE/NFC, PE/FC e PE/NFLC.

Segundo a teoria do equilíbrio de fases proposta por Flory a temperatura de fusão e a cristalinidade do copolímero diminuem com o aumento do teor da unidade não cristalizável B, com relação ao polímero A. Esse fenômeno está associado à ocorrência de unidades cristalizáveis em sequências delimitadas ao longo da cadeia do polímero por unidades co-monômeras que são excluídas das regiões cristalinas, portanto o tamanho e a estabilidade dos cristalitos são reduzidos [92]. Desse modo, o grau de cristalinidade da dispersão aquosa é consideravelmente baixo, menor que 5% característico do comportamento elastomérico do copolímero e a temperatura de fusão para o copolímero é de aproximadamente 50 °C. A adição dos reforços não apresentou alteração significativa no índice de cristalinidade dos copolímeros, contudo o aumento do teor de fibra evidenciou um segundo pico de fusão associado à formação de cristalitos maiores.

O processo de cristalização em copolímeros é ainda influenciado pelo fato das unidades de repetição B (não cristalizável) serem predominantemente excluídos do cristal em crescimento. Como resultado, os cristais formados sob tais condições podem ser muito mais finos e menos perfeitos em comparação com os cristalitos formados a partir do material linear correspondente. Adicionalmente, não é possível cristalizar todas as cadeias a uma dada temperatura de cristalização, ou seja, a cristalinidade de um copolímero continua a aumentar significativamente com a diminuição da temperatura, devido ao comprimento variado das cadeias da fase cristalina determinados pela frequência do copolímero. Assim, o processo de formação de cristais em copolímeros é dominado em grande parte por fatores cinéticos, como o transporte e a mobilidade das cadeias [93]. Para os compósitos PE/NFC, PE/FC e PE/NFLC esse efeito pode ser verificado pela baixa entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ), observada em temperatura próxima à 50 °C, e pela baixa cristalização desenvolvida no segundo aquecimento. A adição de NFLC tem pouca influência nas propriedades de cristalização dos compósitos, sendo observada uma discreta ação nucleante, devido ao ligeiro aumento na temperatura de cristalização para os compósitos PE/NFLC em comparação aos compósitos PE/NFC.

O resumo das propriedades térmicas dos compósitos é apresentado na Tabela 5.2, e podem-se observar as curvas completas de DSC para todas as amostras no Apêndice A.

Tabela 5.2 – Propriedades térmicas para os compósitos PE/NFC, PE/FC e PE/NFLC.

Amostras	T <sub>g</sub>	T <sub>c</sub>	$\Delta H_c$ (J/g)	T <sub>m</sub>		$\chi_c$ (%)*
				T <sub>m1</sub>	T <sub>m2</sub>	
PE	-28,9	48,7	2,74	48,5	-	3,3
5 NFC	-28,1	49,3	3,0	48,5	-	5,0
10 NFC	-29,0	47,3	1,6	48,9	56,6	5,1
30 NFC	-29,1	-	-	48,6	64,7	5,4
5 FC	-28,9	49,0	2,5	48,5	55,5	5,2
10 FC	-29,2	49,0	2,1	47,5	54,5	5,5
30 FC	-29,3	49,6	1,6	46,9	57,0	4,9
5 NFLC	-28,4	50,0	6,3	48,0	-	4,8
10 NFLC	-28,7	50,4	5,1	48,5	-	4,8
30 NFLC	-28,8	54,2	3,0	48,7	61,2	5,3

### 5.2.3 Caracterização Mecânica

A Tabela 5.3 resume as propriedades mecânicas para os compósitos de PE/NFC, PE/FC e PE/NFLC.

Tabela 5.3 – Propriedades mecânicas dos compósitos PE/NFC, PE/FC e PE/NFC.

Amostra	Modulo de Young (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Elongação na ruptura (%)
PE	78 ± 20	12.6 ± 1.2	499 ± 0.7
PE 5% NFC	152 ± 12	12 ± 0.5	314 ± 125
PE 5% FC	180 ± 28	10.4 ± 1	361 ± 132
PE 5% NFLC	196 ± 20	16,6 ± 1,2	371 ± 67
PE 10% NFC	243 ± 33	12.6 ± 1.2	88 ± 22
PE 10% FC	225 ± 36	9.6 ± 0.6	26 ± 6
PE 10% NFLC	432 ± 59	17,2 ± 2,8	19 ± 5
PE 30% NFC	728 ± 56	11.8 ± 0.8	4 ± 0.6
PE 30% FC	722 ± 55	11 ± 1.6	6 ± 0.6
PE 30% NFLC	1310 ± 50	16,3 ± 1,9	3 ± 0,2

Os resultados revelam um aumento médio no módulo de Young em relação ao PE puro de aproximadamente 95% e 130% para apenas 5% em peso de NFC e FC, respectivamente, e aumento de 900% para 30% em peso de NFC e FC (Figura 5.8). Esse incremento pode ser atribuído à combinação de alto módulo elástico (acima de 50 GPa para a NFC) [49] e alta área interfacial das nanofibrilas e fibras celulósicas, como pode ser inferido a partir das imagens de microscopia eletrônica (Figura 5.1). Além disso, esses resultados também indicam uma boa interação entre a hidroxila da NFC e da FC com a carbonila do copolímero de etileno-ácido acrílico.

O compósito PE/NFC não apresentou melhorias na resistência à tração. A Figura 5.9 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos para os compósitos PE/NFC e PE/FC. Resultados anteriores mostram que uma melhora significativa desta propriedade é alcançada somente para concentrações superiores a 30% em massa [16], uma vez que as propriedades mecânicas seriam regidas principalmente pelo emaranhamento entre as fibras e a resistência à tração poderia ser afetada principalmente por fibras longas

que poderiam desempenhar o papel de ponte durante a deformação, aumentando a tensão de fratura.

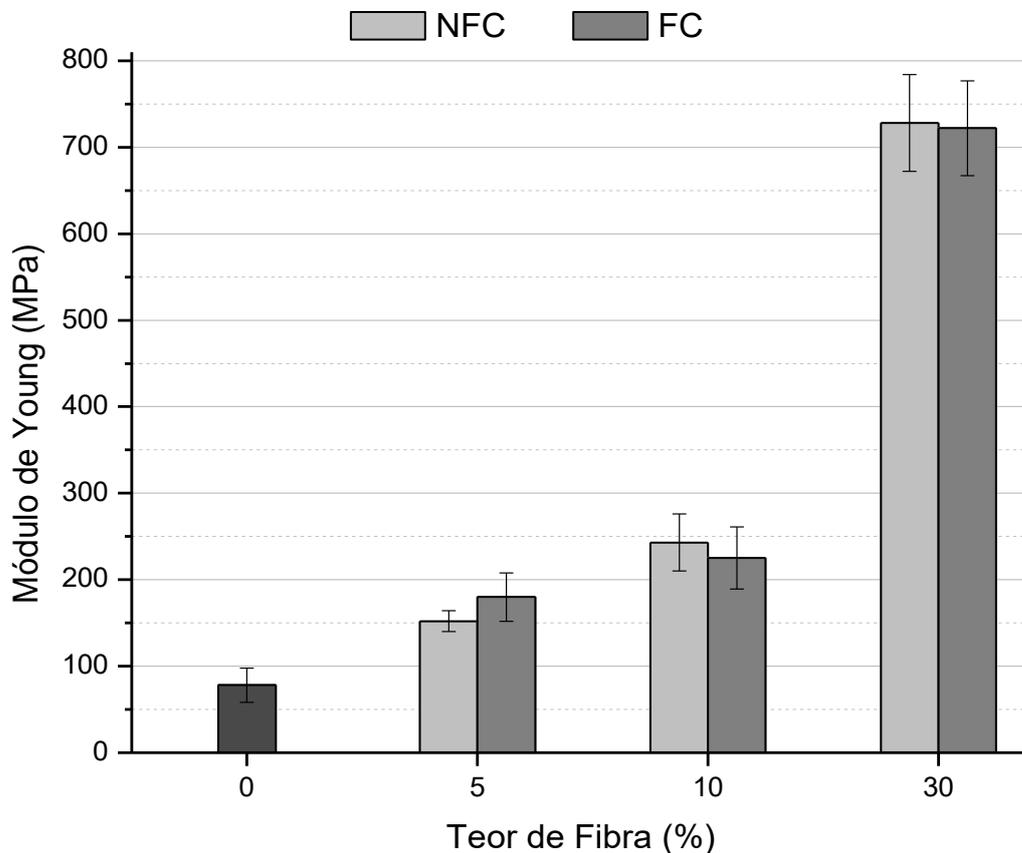


Figura 5.8 – Módulo de elasticidade para os compósitos PE/NFC e PE/FC.

Para os compósitos PE/FC a maior dimensão das fibras pode dificultar a interação entre os grupos polares da celulose e da matriz reduzindo a adesão interfacial e gerando pontos de concentração de tensão, os quais reduzem a tensão e a deformação na ruptura.

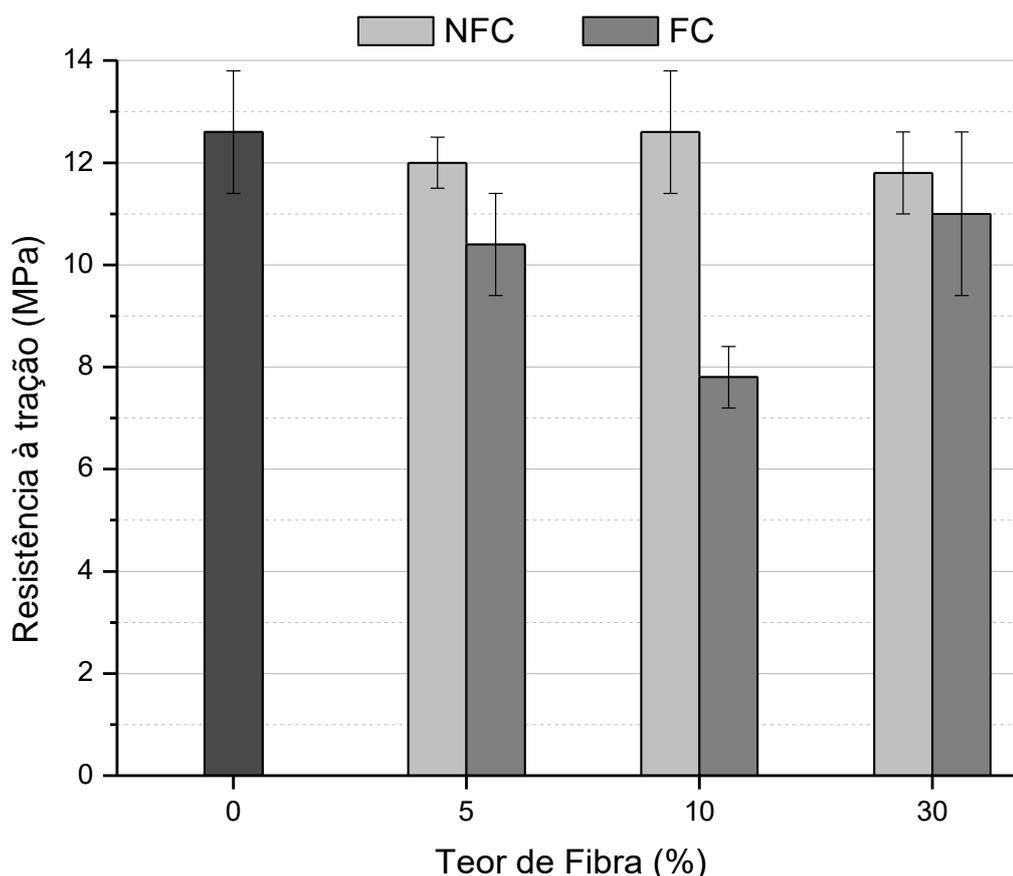


Figura 5.9 – Resistência à tração na ruptura dos compósitos PE/NFC e PE/FC

Para os compósitos PE/NFLC foi obtido um aumento de 80% no módulo de Young (Figura 5.10 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**) para as concentrações de 10 e 30% de NFLC e um aumento em torno de 35% na resistência à tração em comparação com os compósitos PE/NFC (Figura 5.11). Os resultados indicam boa interação entre os grupos funcionais (polares) das fibras de reforço com o grupo funcional da matriz. O maior incremento dos compósitos PE/NFLC com relação ao compósito PE/NFC indicam que a lignina, além de conferir rigidez às fibras, por ser mais apolar atua como compatibilizante da celulose com a matriz de PE aumentando a interação entre as fases e, conseqüentemente, a capacidade de reforço [17].

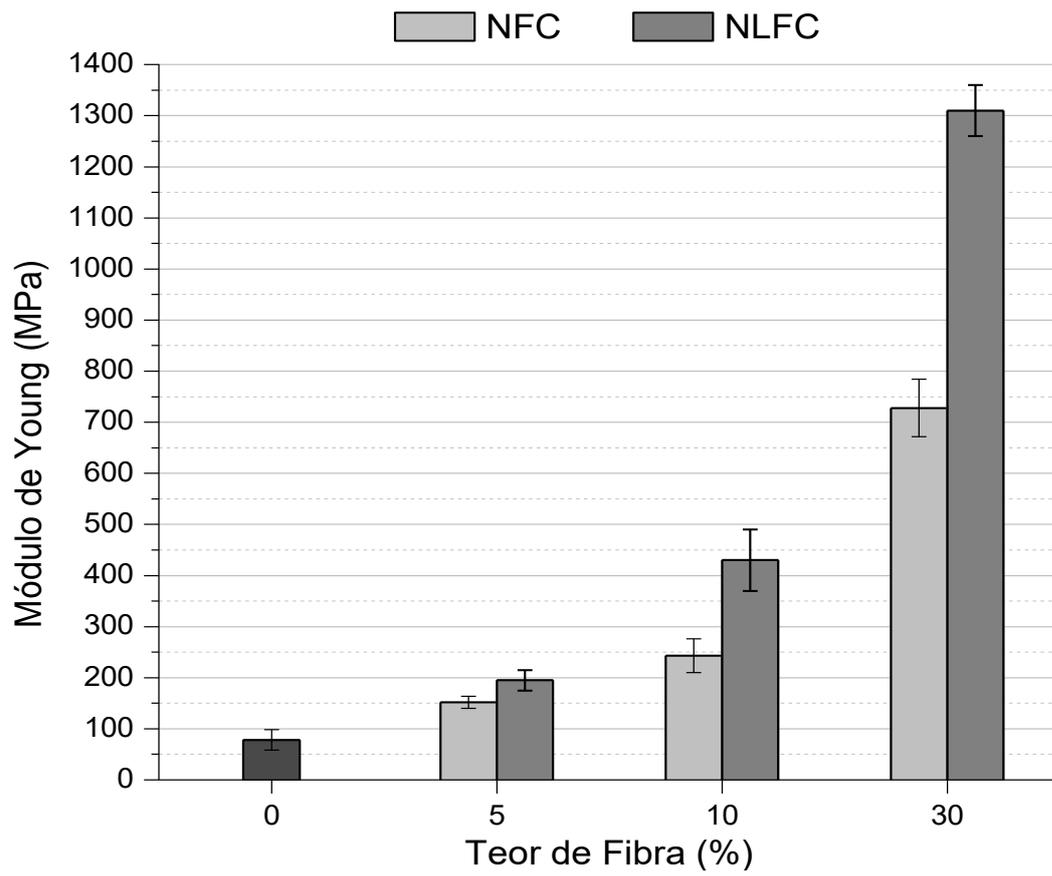


Figura 5.10 – Módulo de Young para os compósitos PE/NFC e PE/NLFC.

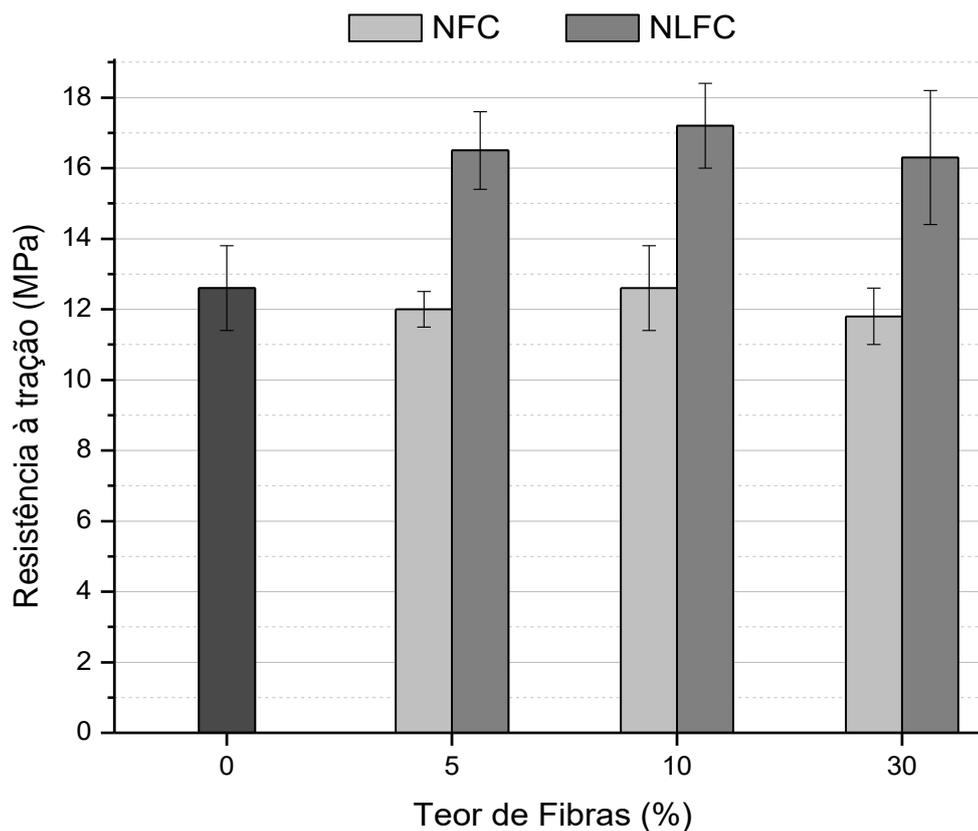


Figura 5.11 – Resistência à tração na ruptura dos compósitos PE/NFC e PE/NFLC.

A deformação na ruptura (Figura 5.12 e Figura 5.13) diminui com o aumento do teor de fibra, devido à restrição da mobilidade das cadeias poliméricas e consequente aumento da rigidez, reduzindo a capacidade de deformação plástica da matriz [95]. Contudo, valores razoáveis de deformação foram obtidos para teores até 10% de fibra, sobretudo para o compósito PE/NFC.

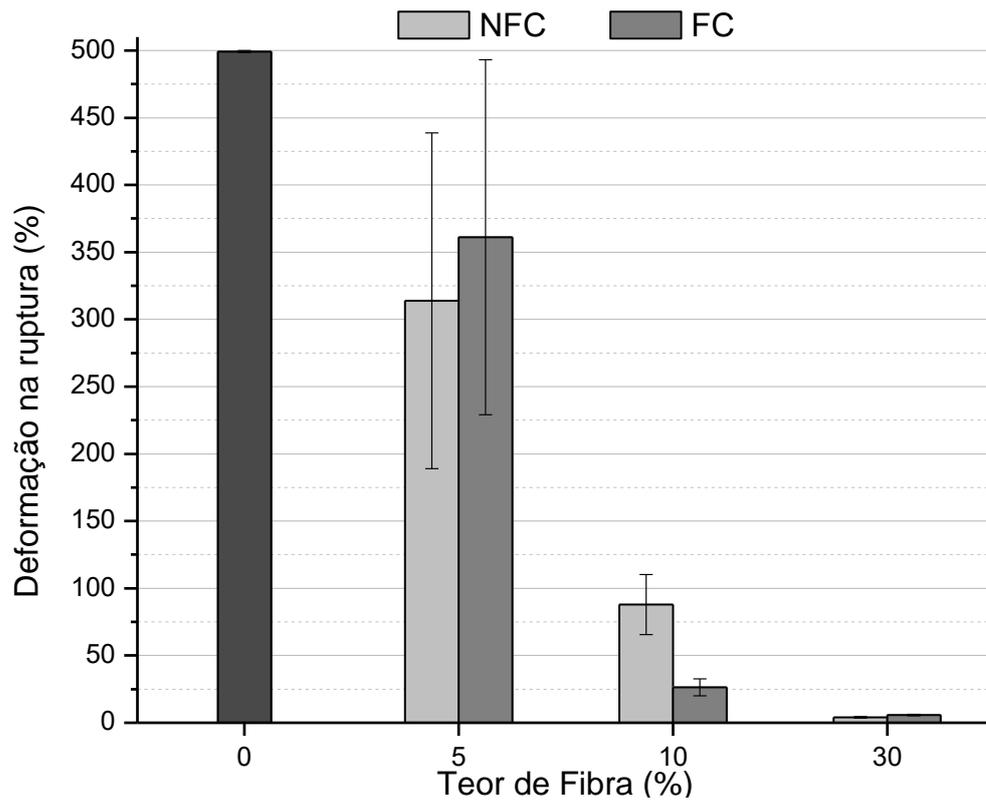


Figura 5.12 – Deformação na ruptura para os compósitos PE/NFC e PE/FC.

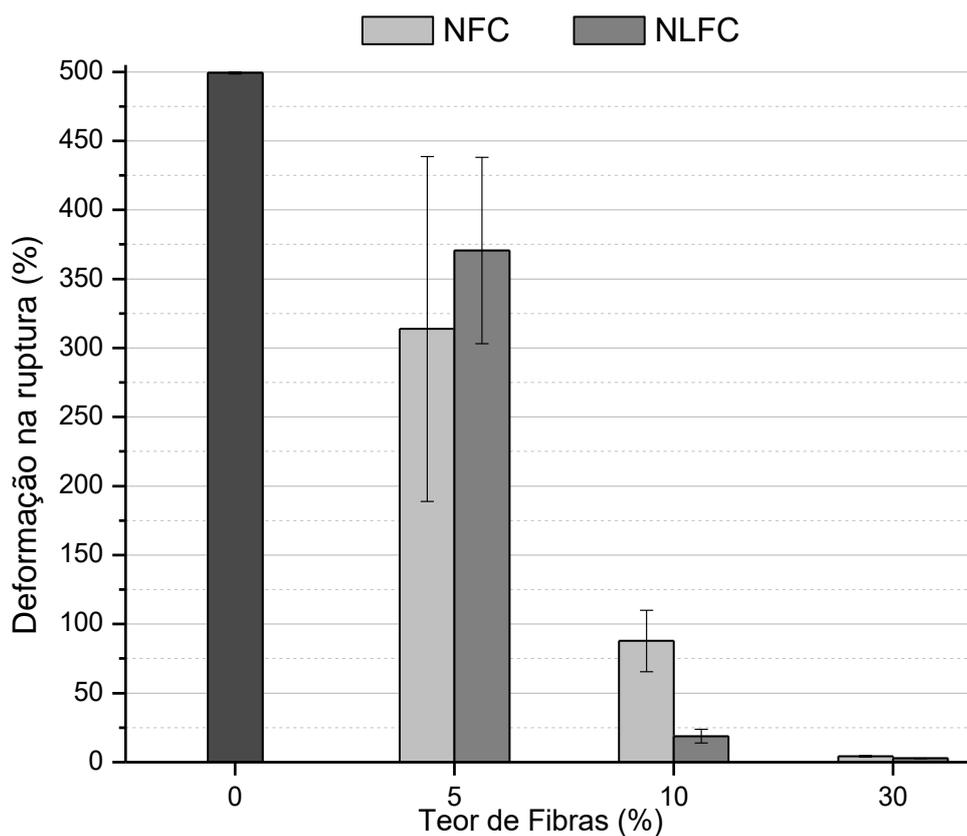


Figura 5.13 – Deformação na ruptura para os compósitos PE/NFC e PE/NLFC.

#### 5.2.4 Caracterização Morfológica

A micrografia da matriz (Figura 5.14) revela que ela possui superfície de fratura com aspecto homogêneo. A presença de pontos brancos foi investigada por análise de EDS e revelou a presença de potássio oriundo do hidróxido de potássio (KOH), estabilizante utilizado para manter a dispersão do PE em água.

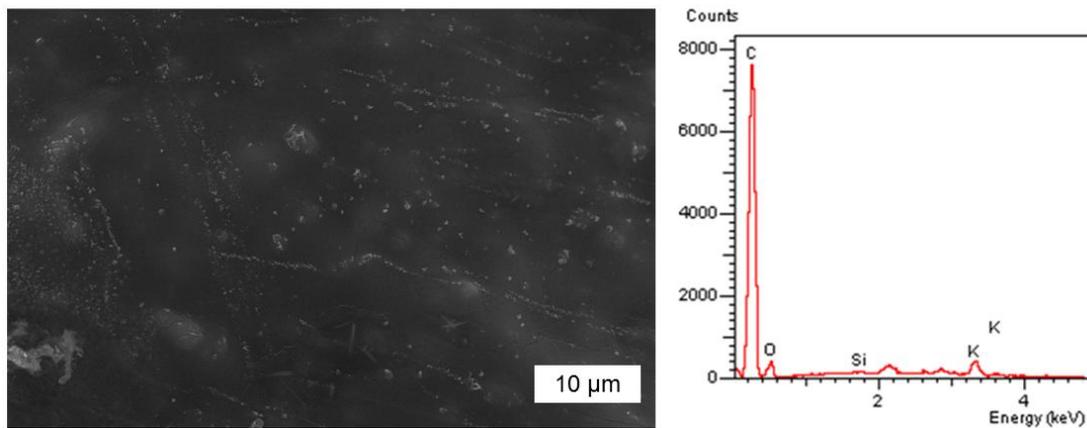
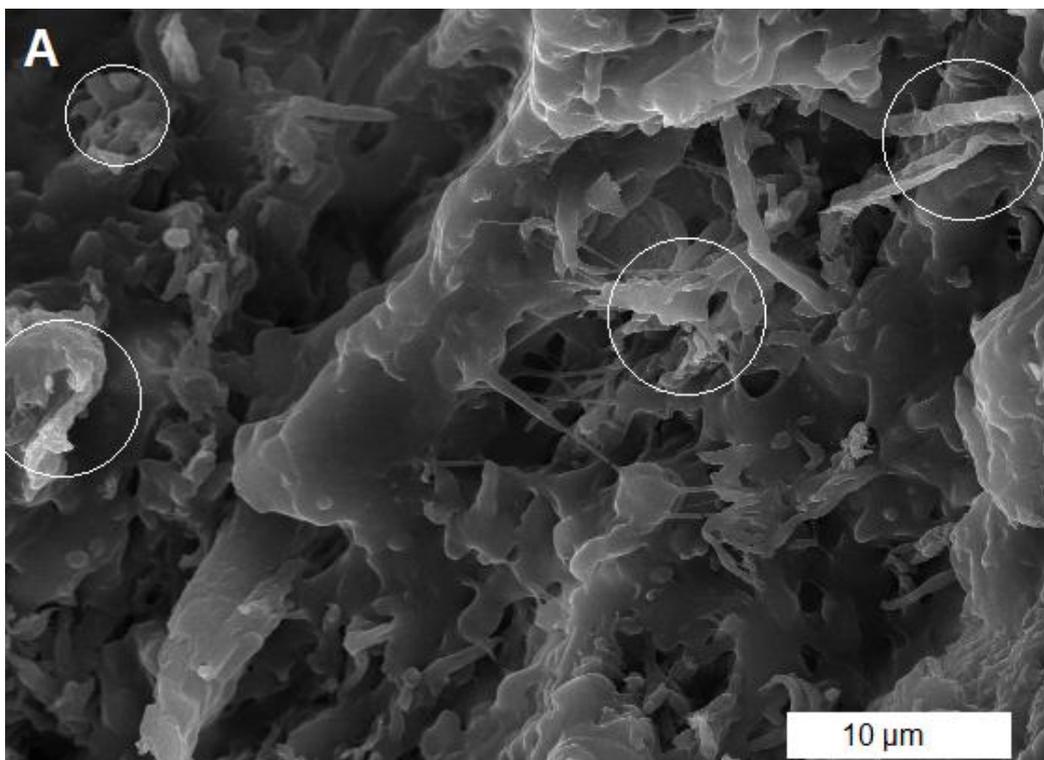


Figura 5.14 – Microscopia eletrônica de varredura da matriz (esquerda) e EDS (direita).

Regiões ricas em PE e ricas em fibras, destacadas dentro dos círculos brancos, podem ser observadas para os compósitos PE/NFC e PE/NFLC, na Figura 5.15.



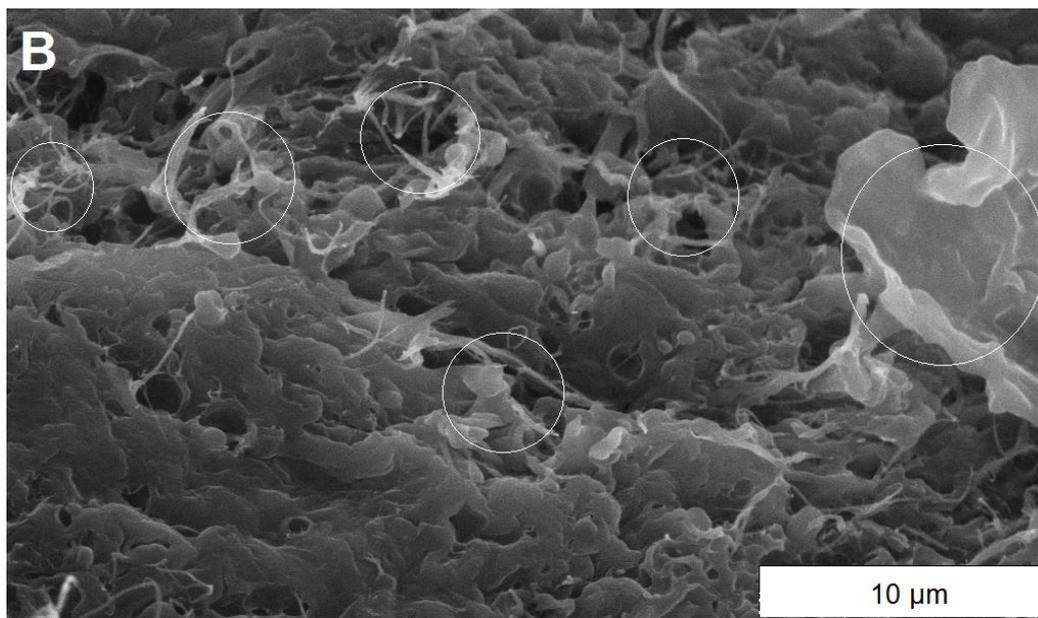


Figura 5.15 – MEV dos compósitos (A) PE/5NFLC e (B) PE/30NFC, com destaque as regiões ricas em fibra.

A má distribuição dos reforços ocorre devido à geometria globular do PE em dispersão aquosa que dificulta a distribuição dos reforços pelos processos de secagem e prensagem. Como se pode observar na Figura 5.16, as fibras em suspensão aquosa são adicionadas à dispersão aquosa da matriz e ficam em suspensão, assim como a fase polimérica. Em seguida a evaporação da água, durante a etapa de secagem, permite a aproximação das partículas esféricas de PE que se conectam umas às outras e concentram-se em um denso pacote, enquanto as fibras de reforço permanecem limitadas ao contorno das partículas esféricas. Posteriormente, o processo de termoprensagem auxilia no coalescimento das partículas e na formação de um filme contínuo, contudo pouco influência na disposição das fibras no compósito, não exercendo ação de forma a distribuir as mesmas ao longo da matriz de PE.

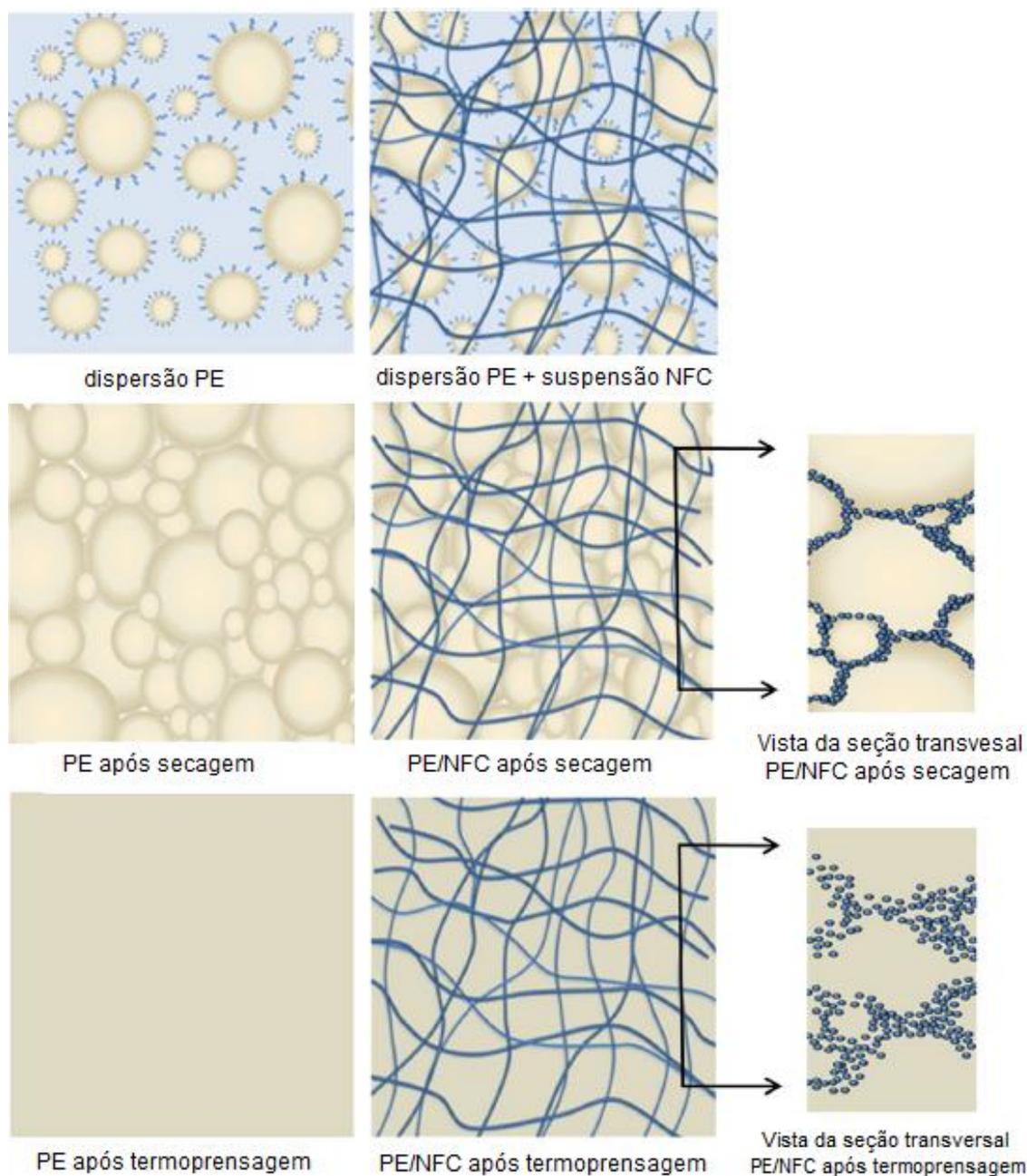
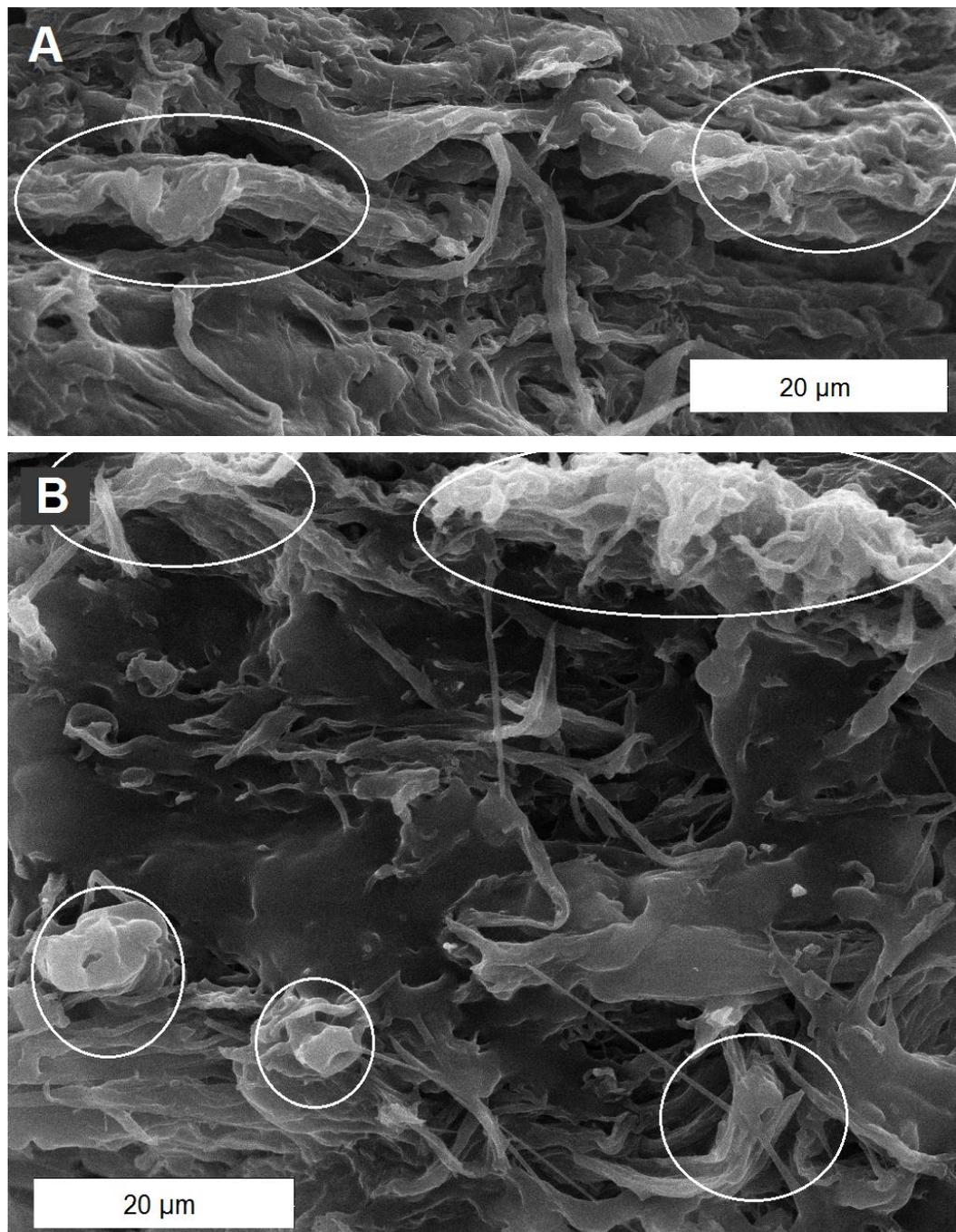


Figura 5.16 – Esquema da evolução morfológica dos compostos PE/NFC e PE/NFLC desde a dispersão aquosa até as amostras termoprensadas [Adaptado de 16].

Ainda que a dispersão para as NFC possa ser considerada boa pode-se observar a presença de fibras micrométricas e aglomerados (destacados dentro dos círculos brancos), neste caso as nanofibrilas de celulose atuam

como um reforço celulósico micrométrico em vez de um reforço nanométrico (Figura 5.17).



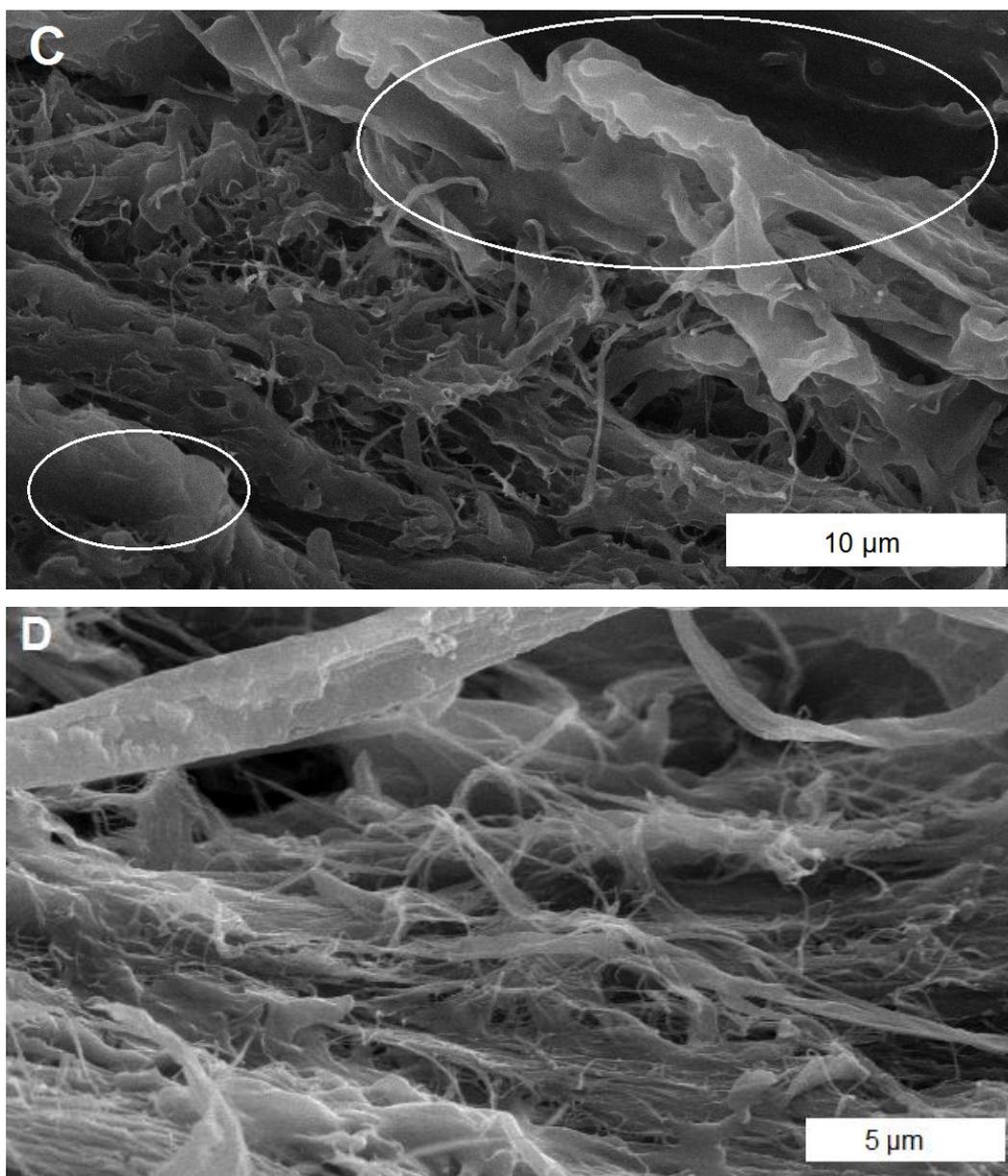
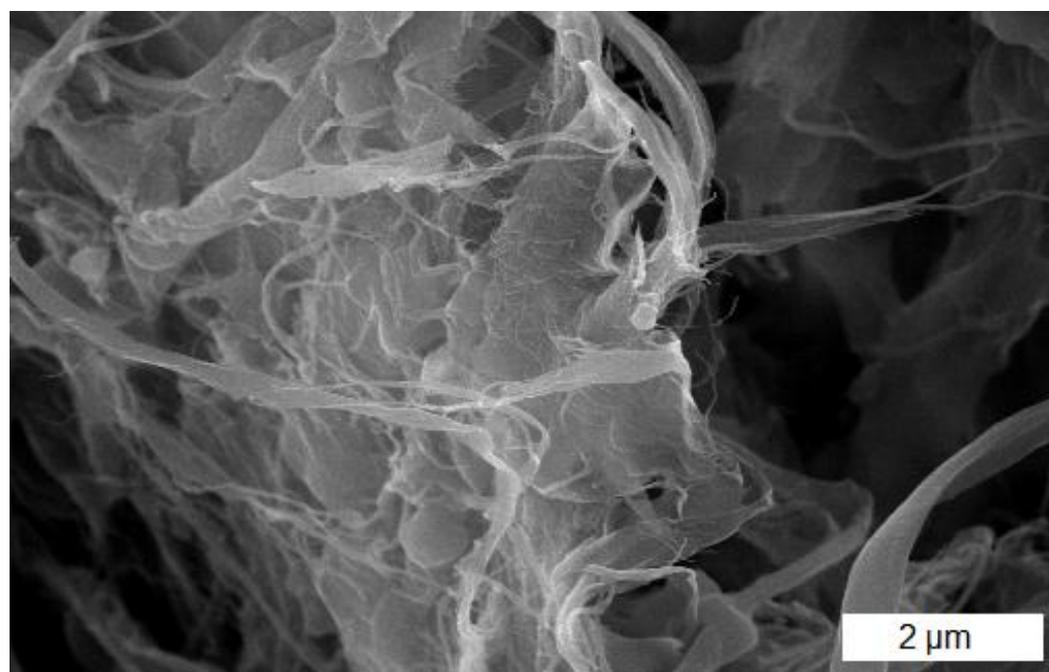
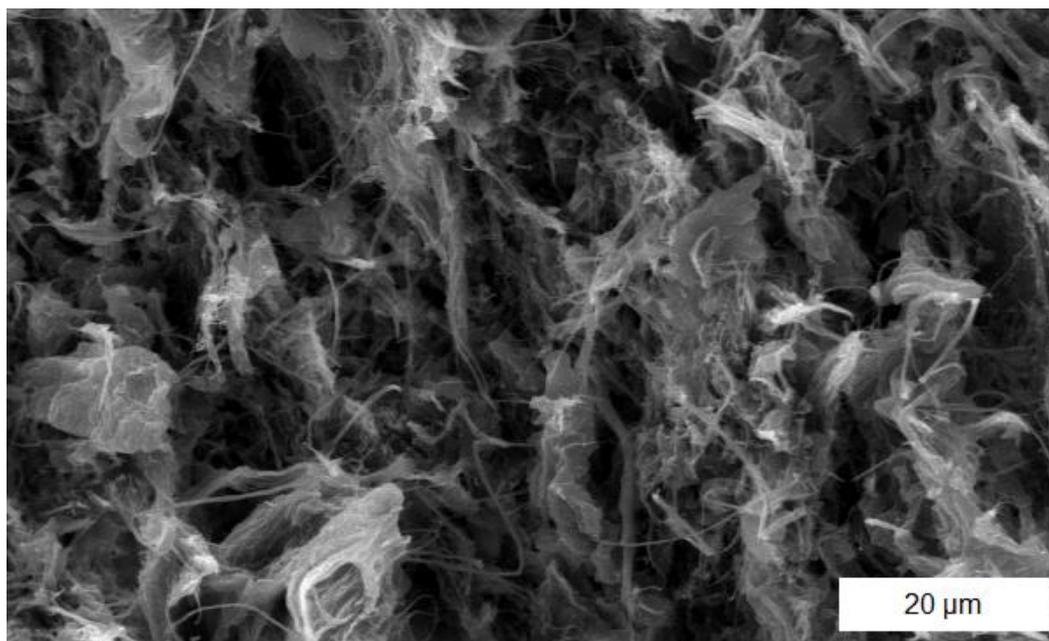


Figura 5.17 – Morfologia do compósito PE/NFC: (A) 5%, (B) 10% e (C e D) 30%.

Adicionalmente, observa-se redução dos aglomerados de celulose nos compósitos PE/NFLC (Figura 5.18), resultado da interação da lignina com as nanofibrilas de celulose e com a matriz, a qual dificulta a interação fibra-fibra.



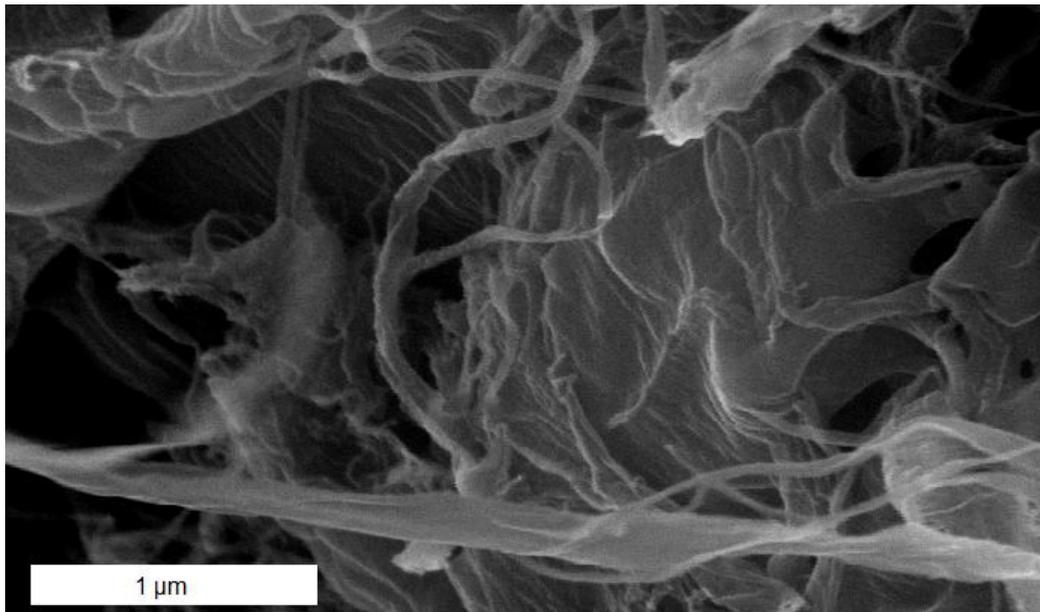
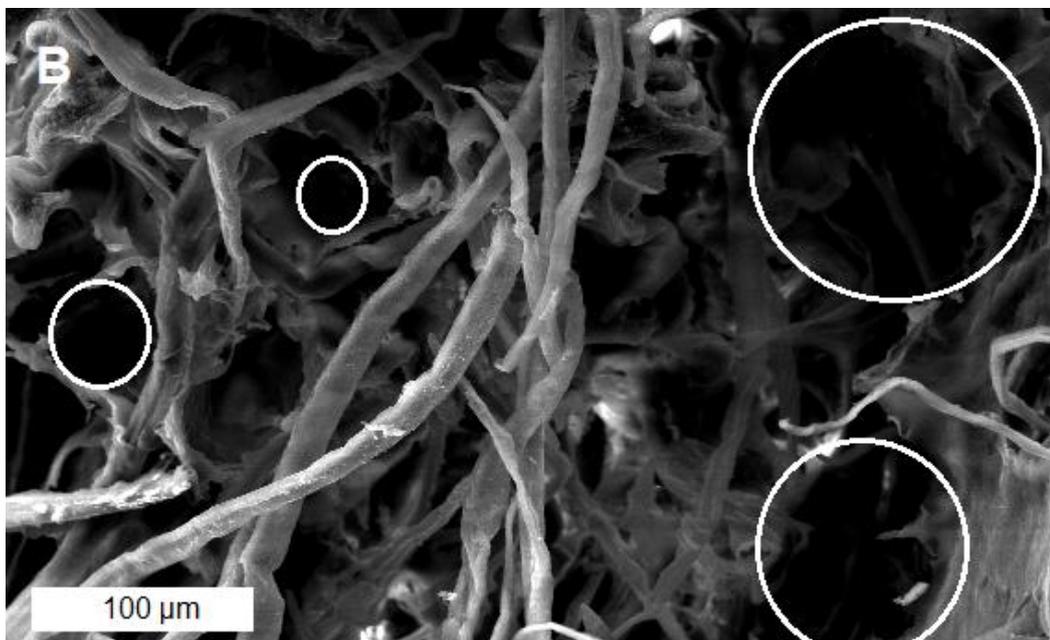
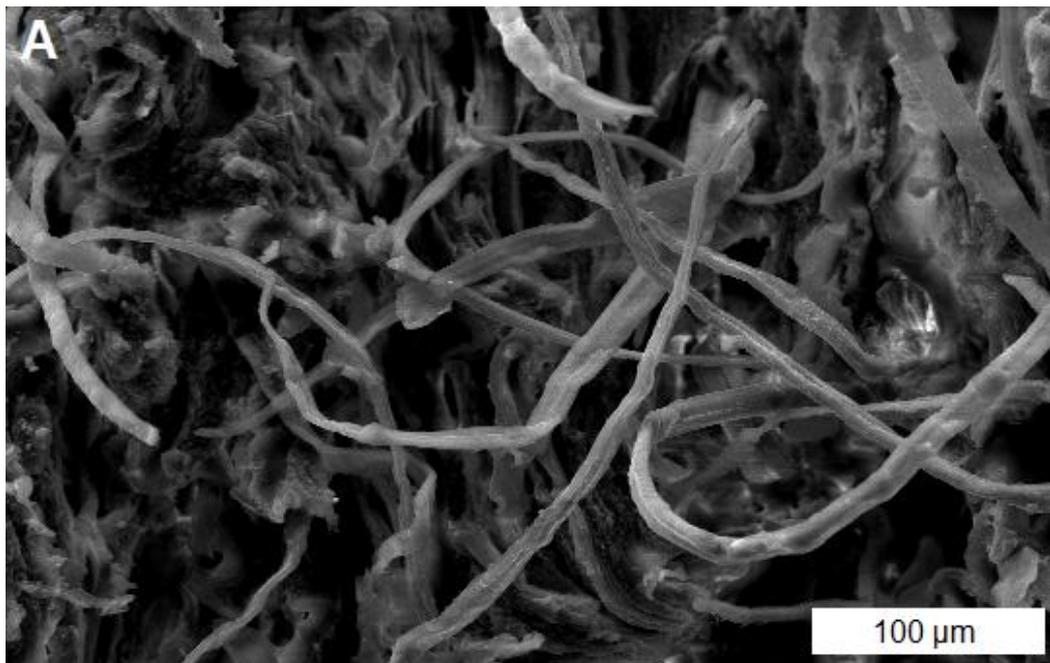


Figura 5.18 – Morfologia do compósito PE/30NFLC, em diferentes aumentos.

O compósito PE/FC apresentou fibras em escala micrométrica, como esperado (Figura 5.19), também, foram observadas regiões ricas em PE (destacadas nos círculos em branco) e regiões ricas em FC. Para a composição com 30%, é possível observar uma maior densidade de fibras em um lado da amostra, isso se deve a maior densidade da fibra durante a etapa de secagem. Enquanto a mistura ainda está em solução aquosa a FC tende a se concentrar no fundo do recipiente e a prensagem à quente após a secagem não é suficiente para melhorar a distribuição do reforço.



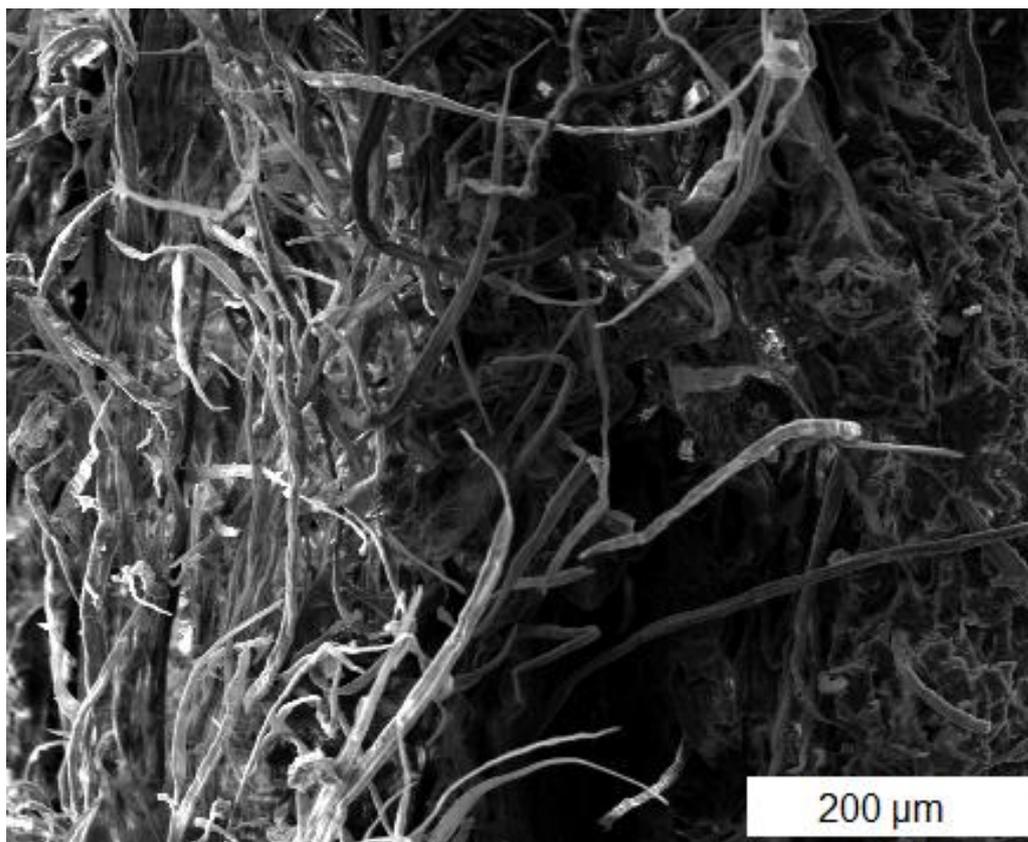


Figura 5.19 – Morfologia dos compósitos PE/FC: (A) 5%, (B) 10% e (C) 30%.

O resultado obtido com a microscopia eletrônica de varredura corrobora com as propriedades mecânicas, obtidas em tração (Seção 5.2.3), as quais apresentam valores próximos para os compósitos PE/NFC e PE/FC, sobretudo para o módulo de Young e a deformação na ruptura, e valores superiores para o módulo de Young e a resistência à tração para os compósitos PE/NFLC.

### 5.2.5 Teor de Umidade

As fibras celulósicas possuem a tendência de absorver umidade, como se pode observar na termogravimetria (Seção 5.2.2.), portanto um aspecto importante ao utilizar esses materiais como reforço em uma matriz termoplástica é o teor de umidade.

A absorção de água na parede celular destes materiais deve-se aos grupos hidroxila que interagem com a água por meio de ligações de hidrogênio. A umidade intumescer a parede celular da fibra celulósica, até sua saturação, e então passa a ocupar os espaços livres entre os feixes de fibras [96]. O teor de umidade encontrado nas fibras vegetais está entre 5 e 10 % [96 – 98].

O teor de umidade em função do tempo para os compósitos PE/NFC, PE/FC e PE/NFLC são apresentados na Figura 5.20, Figura 5.21, Figura 5.22, respectivamente. O teor de umidade na matriz polimérica e nos compósitos estabiliza em torno de 35 dias. O teor de umidade absorvida pela matriz, em torno 2,4% em massa após 35 dias, é um valor muito superior ao encontrado em poliolefinas convencionais, devido aos grupos polares do copolímero ácido acrílico. Adicionalmente, observa-se redução do teor de umidade da matriz para os compósitos com teor de 5 e 10% em peso de fibra, sobretudo na presença de NFC. Essa redução está associada ao efeito de acoplamento do grupo carboxílico (oriundo do ácido acrílico) e as hidroxilas dos componentes da fibra, formando ligações de hidrogênio e reduzindo o número de hidroxilas livres nas fibras [15; 99; 100]. Para os compósitos com teor de 30% de fibra ocorre à saturação dos grupos funcionais presentes na matriz, como resultado grupos hidroxila na fibra continuam livres e a absorção de água aumenta. Adicionalmente, estudos indicam que a permeabilidade aos gases em compósitos poliméricos depende não apenas da composição química, mas também da estrutura organizacional, ou seja, a adição das fibras de lignocelulósicas reduz a permeabilidade gasosa da matriz devido ao longo e tortuoso caminho de difusão criado no interior do compósito [101].

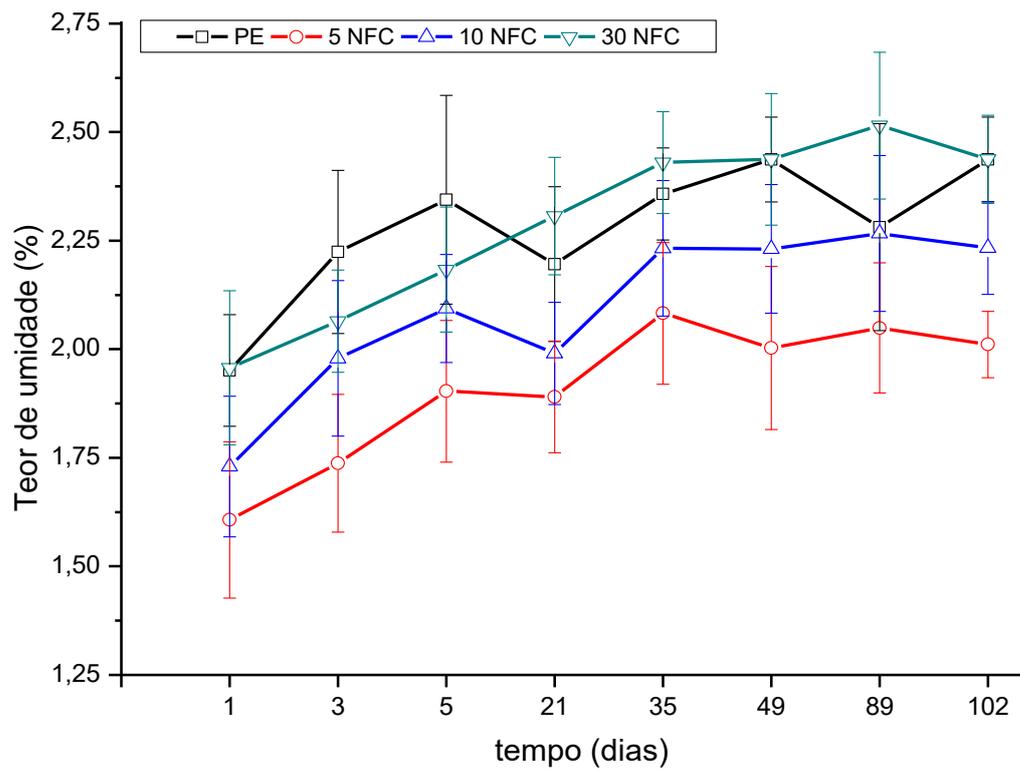


Figura 5.20 – Teor de umidade em função do tempo para os compósitos PE/NFC.

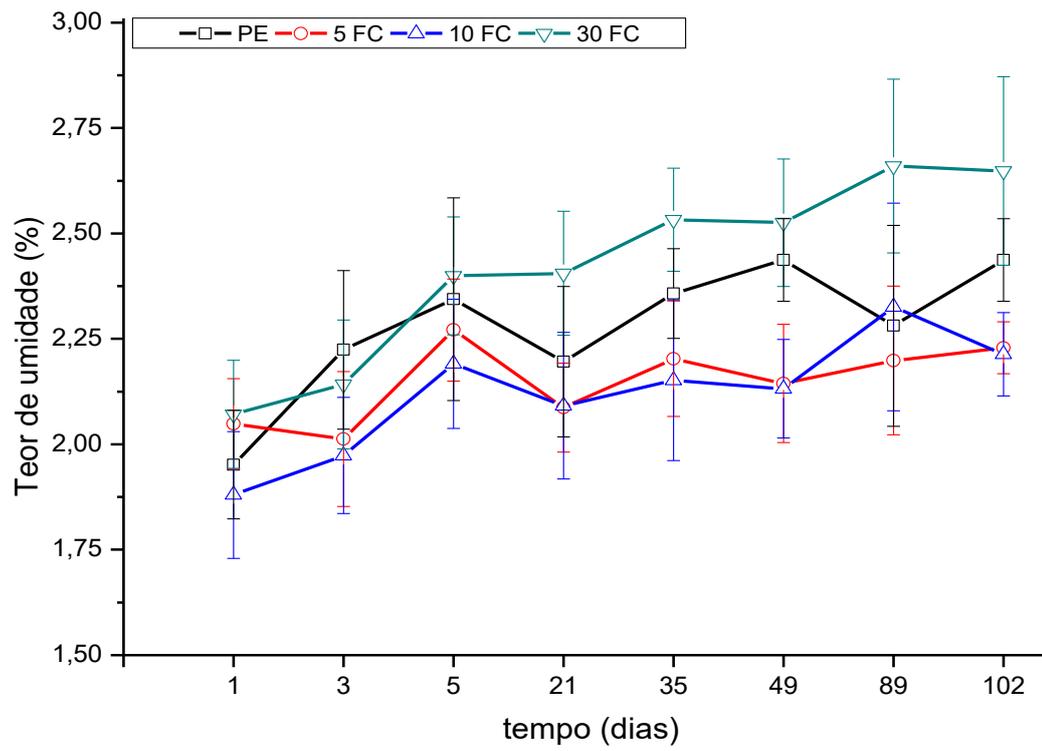


Figura 5.21 – Teor de umidade em função do tempo para os compósitos PE/FC.

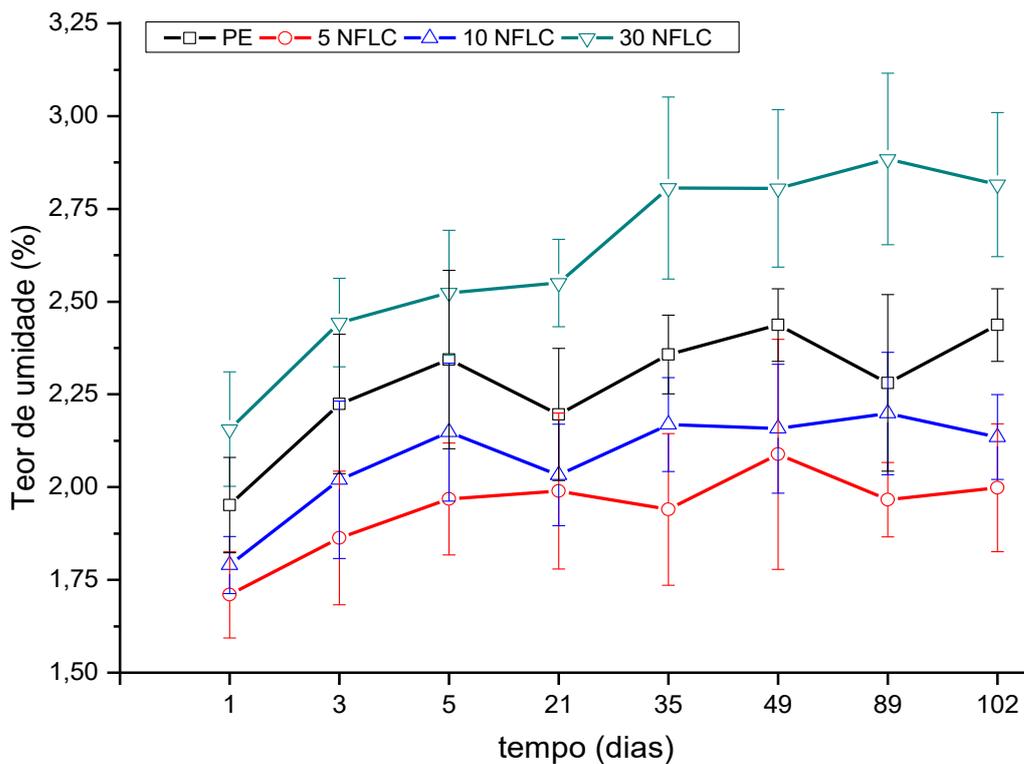


Figura 5.22 – Teor de umidade em função do tempo para os compósitos PE/NFLC.

### 5.3 Efeito Do Processamento

Os resultados de caracterização do compósito PE/NFC processado em três rotas distintas (*casting* e extrusão com duas velocidades de rotação de rosca) são apresentados a seguir. A proposta é avaliar o efeito do processamento nos compósitos lignocelulósicos, sobretudo na distribuição, dispersão e degradação das fibras no compósito.

#### 5.3.1 Caracterização Ótica

O aspecto visual dos filmes de PE/NFC processados por evaporação de solvente e extrusão, seguidos de prensagem, podem ser vistos na Figura 5.23. Nota-se que os filmes produzidos por evaporação de solvente são transparentes a olho nu para os teores de fibra de 5 e 10% em peso, tendo sua turbidez aumentada à medida que o conteúdo do NFC aumenta para 30%. O

processo de extrusão torna os filmes amarelados e amarronzados para teores de 10% e 30 % de NFC, respectivamente.

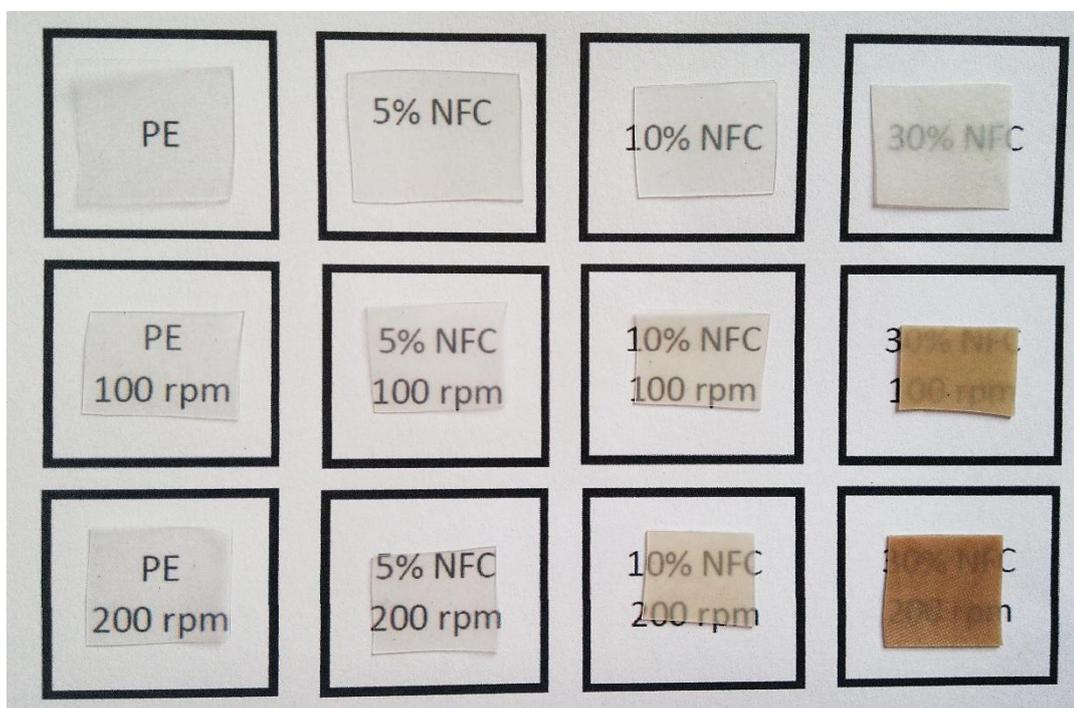


Figura 5.23 – Aspecto visual dos filmes prensados de PE/NFC em diferentes condições de processamento.

O amarelecimento nos compósitos PE/NFC sugere a degradação termo-oxidativa e termo-mecânica da celulose, devido ao cisalhamento e temperatura aplicados durante o processo de extrusão [102]. A degradação oxidativa da celulose gera grupos cromóforos (carbonila e carboxila) a partir dos grupos hidroxila nos carbonos primários e secundários dos anéis glicopiranosose [103]. Os grupos cromóforos absorvem luz visível no comprimento de onda do azul tornando os filmes amarelados [91]. Adicionalmente, as mudanças na morfologia após a extrusão explicam a evolução das propriedades ópticas, uma vez que existe uma quantidade considerável de fibrilas de tamanho micro (aglomeração) em toda a matriz após a extrusão (Seção 5.4.4), a dispersão da luz é mais intensa, portanto, a claridade e a transmitância diminuem, enquanto a opacidade aumenta. Em relação à velocidade de rotação da rosca durante o processo de extrusão há discreta redução da qualidade ótica dos filmes, sendo

o efeito de maior intensidade na composição de 10% em massa de NFC com redução na transmitância de 72 para 46%, uma vez que visualmente o material mais amarelado indica o aumento de grupos cromóforos.

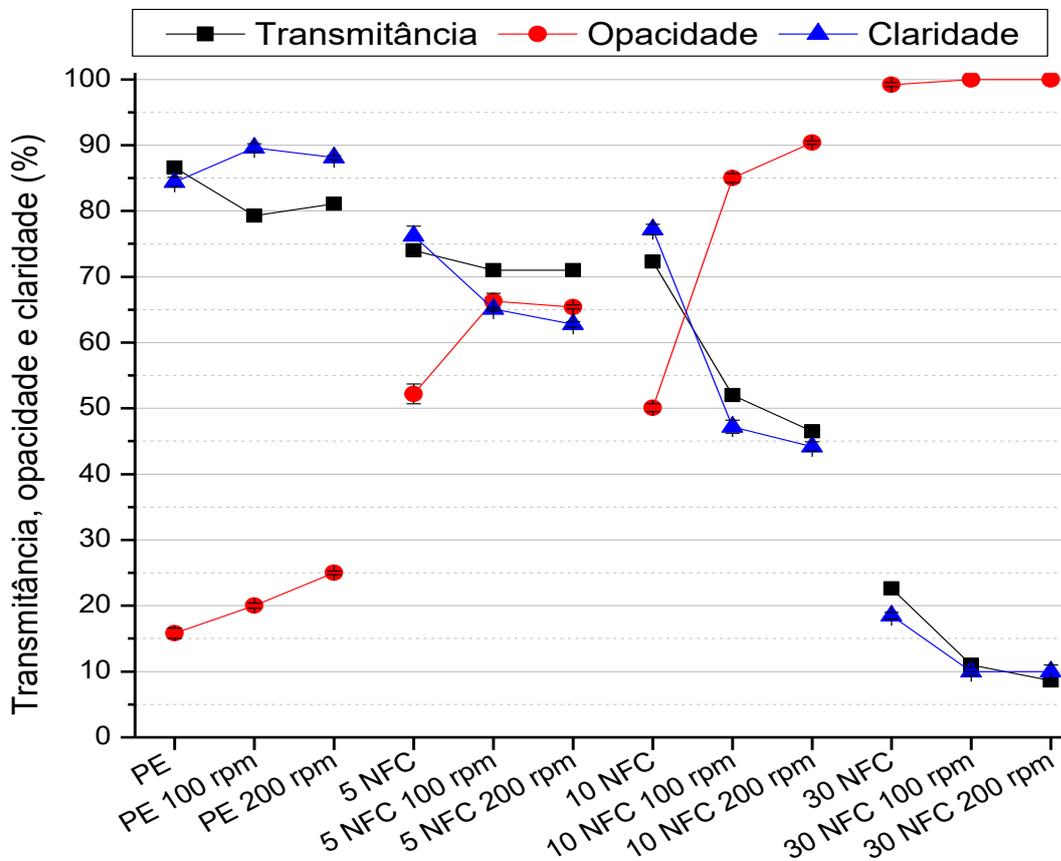


Figura 5.24 – Propriedade ótica dos filmes PE/NFC nas diferentes condições de processamento

### 5.3.2 Caracterização Térmica

A temperatura de degradação da celulose, a temperatura de início de degradação da matriz e o teor de água nos compósitos PE/NFC em diferentes condições de processamento podem ser observadas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Temperaturas de degradação e teor de água para os compósitos PE/NFC nas diferentes condições de processamento.

Amostra	T <sub>Celulose</sub> (°C)	T <sub>onset, PE</sub> (°C)	Teor de água (%)
PE	-	456	2,0
PE 100 rpm	-	453	1,8
PE 200 rpm	-	449	1,5
5 NFC	270	453	2,3
5 NFC 100 rpm	270	448	2,2
5 NFC 200 rpm	272	453	2,3
10 NFC	275	455	2,3
10 NFC 100 rpm	261	458	2,5
10 NFC 200 rpm	261	459	2,0
30 NFC	288	463	3,2
30 NFC 100 rpm	278	464	2,6
30 NFC 200 rpm	277	468	2,3

As curvas de perda de massa e sua derivada (dTG) para compósitos PE/NFC são mostradas nas Figura 5.25 e Figura 5.26 , respectivamente. Em ambas, pode-se observar três eventos distintos para os compósitos PE/NFC: perda de água em torno de 100 °C, degradação da celulose em torno de 270°C e degradação da matriz em torno de 455 °C, com destaque aos processos de degradação da celulose e da matriz. Além disso, o processamento por extrusão reduz ligeiramente a T<sub>celulose</sub> e o teor de água para as composições com 10 e 30% de NFC, devido à temperatura e ao cisalhamento aplicados durante o processamento. Contudo a menor temperatura de degradação dos compósitos não compromete a estabilidade térmica na faixa de temperatura de processamento e aplicação, ou seja, o processamento não apresentou efeito significativamente as propriedades termogravimétricas apresentadas.

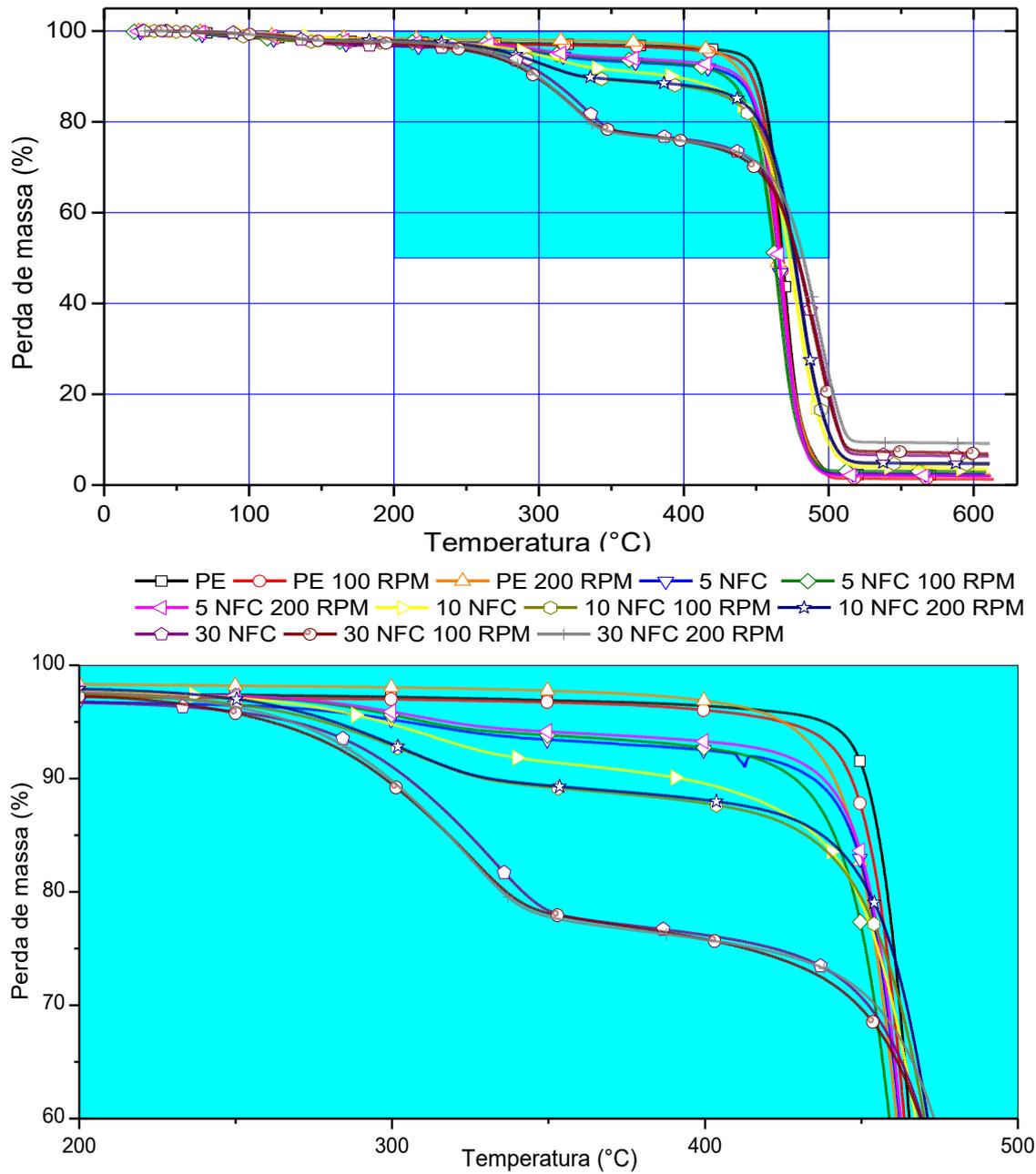


Figura 5.25 – Curva de perda de massa em função da temperatura para os compósitos PE/NFC nas diferentes condições de processamento.

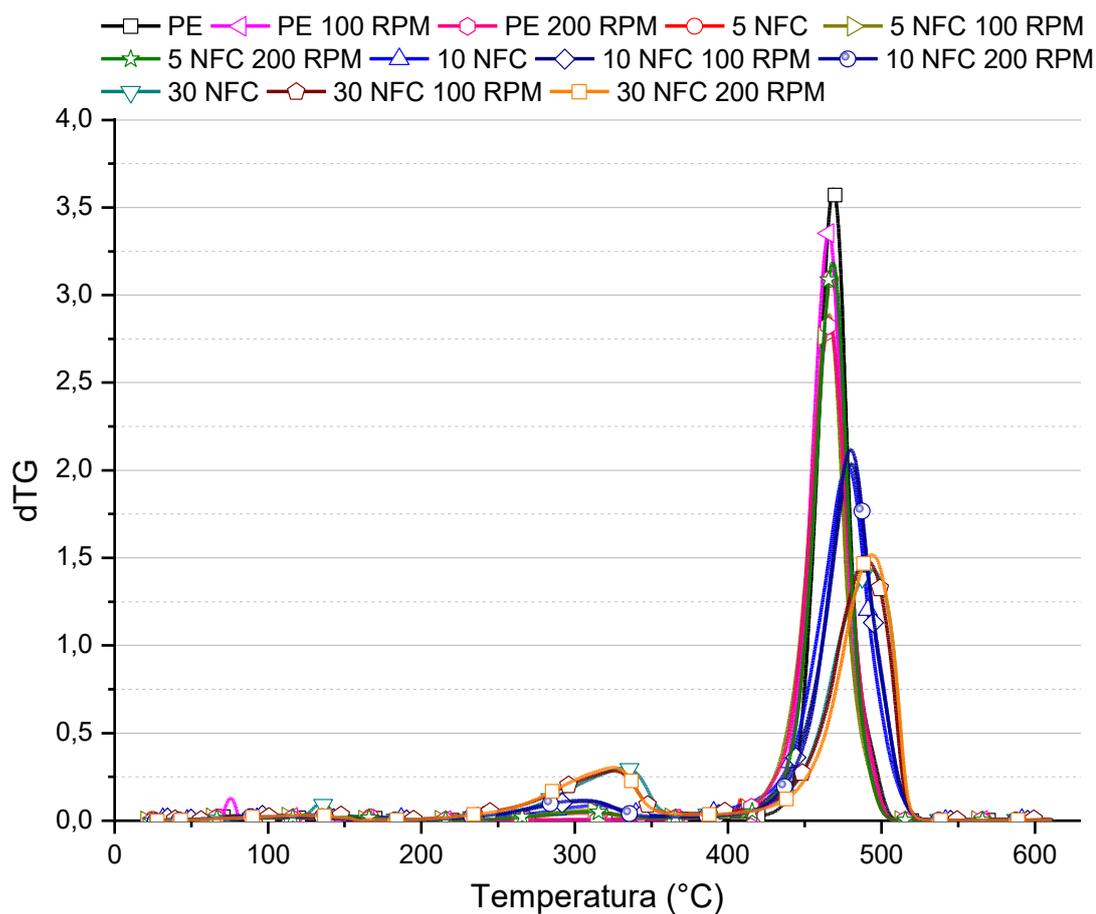


Figura 5.26 – Curva de dTG em função da temperatura para os compósitos PE/NFC em diferentes condições de processamento.

A Tabela 5.5 resume as propriedades térmicas obtidas pela técnica de DSC para os compósitos PE/NFC em diferentes condições de processamento.

Tabela 5.5 – Propriedades térmicas para os compósitos PE/NFC.

Amostras	$T_g$	$T_c$	$\Delta H_c$ (Jg <sup>-1</sup> )	$T_m$		$\chi_c$ (%)
				$T_{m1}$	$T_{m2}$	
PE	-28,9	48,7	2,74	48,5	-	4,0
PE 100 rpm	-28,5	52,0	9,0	49,0	-	6,7
PE 200 rpm	-28,4	51,1	9,3	48,5	-	5,8
5 NFC	-28,1	49,3	3	48,52	-	5,0
5 NFC 100 rpm	-28,4	53,1	7,6	49,6	-	5,9
5 NFC 200 rpm	-28,6	53,4	6,3	49,6	61,8	8,6
10 NFC	-29,0	47,2	1,6	48,9	56,57	4,8
10 NFC 100 rpm	-29,5	54,0	5,1	48,1	60,7	5,0
10 NFC 200 rpm	-29,0	52,6	5,6	47,8	60,7	4,7
30 NFC	-29,1	-	-	48,6	62,5	5,7
30 NFC 100 rpm	-28,9	55,5	3,3	48,6	60,8	4,9
30 NFC 200 rpm	-29,1	55,8	4,1	49,1	60,1	5,7

A temperatura de transição vítrea dos compósitos é de cerca de -30 °C, não sendo afetada pela adição de fibras. Assim como nos filmes obtidos por *casting*, o índice de cristalinidade do PE puro é consideravelmente baixo, menor de 5%, característico do comportamento elastomérico apresentado pela matriz. A temperatura de fusão para o copolímero é de aproximadamente 50 °C, inferior ao homopolímero corresponde, e a cristalização é fortemente dependente de fatores cinéticos conforme descrito na Seção 5.2.2.

Na Tabela 5.5, observa-se o aumento da temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e da entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) para os filmes obtidos pelo processo de extrusão. Esse resultado sugere que o processo de extrusão interfere no processo de cristalização, uma vez que promove o alinhamento sob fluxo e

facilita a aproximação das moléculas para a formação dos cristais. Sendo mais intenso para os filmes com até 5% de NFC, pois o aumento no teor do reforço reduz a mobilidade das moléculas não sendo observado considerável aumento na cristalinidade para as amostras com 10 e 30% de NFC processadas por extrusão. Adicionalmente, a redução da razão de aspecto das NFC, no processo de extrusão, e, conseqüente, redução na sua capacidade de reforço favorece o aumento da mobilidade das cadeias de PE favorecendo a cristalização.

Sobretudo é importante mencionar que este ligeiro incremento na cristalinidade propiciado pelo processo de extrusão não é suficiente para promover o incremento nas propriedades mecânicas dos filmes (Seção 5.4.3). A curva do primeiro aquecimento para os filmes de PE/NFC processado por *casting* e extrusão pode ser vista na Figura 5.27

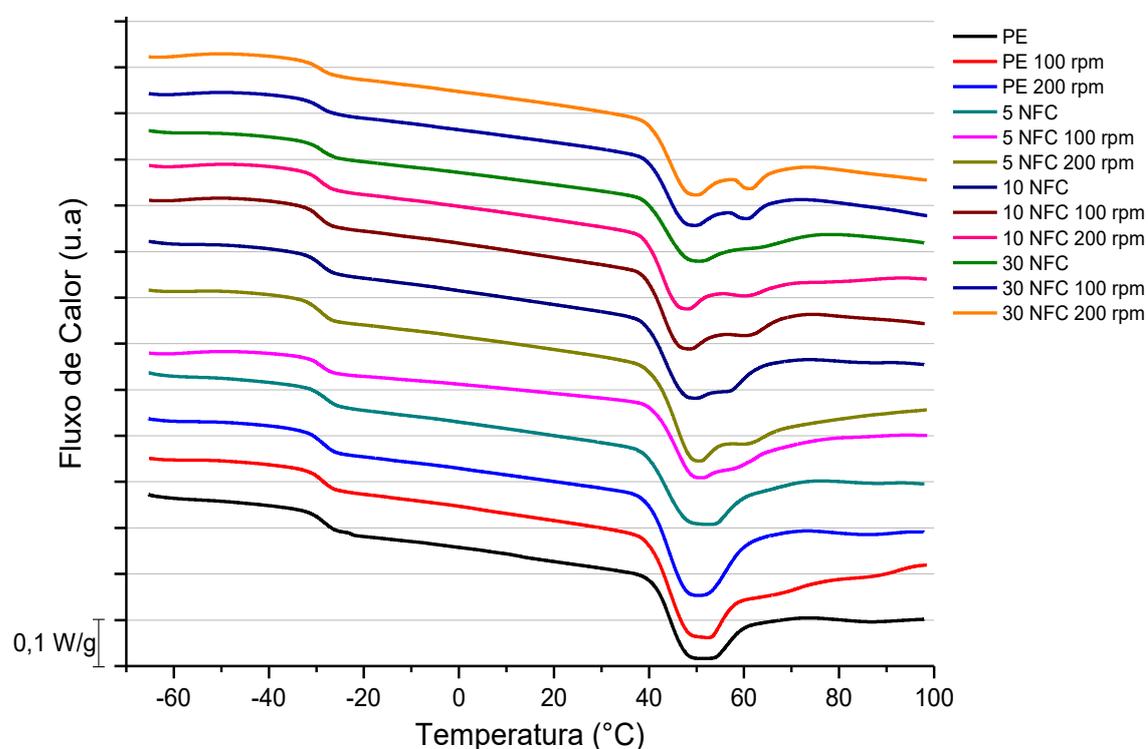


Figura 5.27 – Curva de DSC para compósitos PE/NFC em diferentes condições de processamento.

### 5.3.3 Caracterização Mecânica

Como visto nas Seções 5.2.3 e 5.2.4, o uso de uma dispersão aquosa de copolímero polietileno-ácido acrílico na matriz dos compósitos de NFC levou a um incremento significativo do módulo de Young e as morfologias finais apresentaram regiões ricas em NFC, com boa dispersão, mas uma baixa distribuição dos reforços na matriz, uma vez que as amostras foram secas e depois prensadas à quente. Neste contexto, o processo de extrusão poderia melhorar a dispersão e a distribuição da NFC, o que resultaria em um aumento nas propriedades mecânicas (módulo de Young e resistência à tração) do compósito.

Contudo, pode-se observar que o módulo de Young (Figura 5.28) para os compósitos processados pelo processo de fusão em extrusora dupla rosca é muito menor, para ambas as velocidades de rotação da rosca usadas, em todas as composições testadas. O aumento da temperatura por aquecimento viscoso, as forças de cisalhamento e elongacional durante o processo de extrusão podem promover a degradação química, quebra mecânica e/ou re-aglomeração da fibra. Ademais, a formação de grupos carboxila (oxidação da celulose) também está associada ao aumento da acidez que, por sua vez, pode induzir e/ou acelerar a despolimerização das cadeias de celulose, conseqüentemente diminuindo o seu potencial de reforço nos compósitos [103].

A resistência à tração (Figura 5.29) não mudou significativamente se considerarmos o alto desvio padrão. Essa variação e o alto desvio padrão podem estar associados a defeitos internos, como aglomerados devido à dificuldade de distribuição dos reforços nos filmes, e externos, como microfissuras na região de corte, os quais agem como concentradores de tensão.

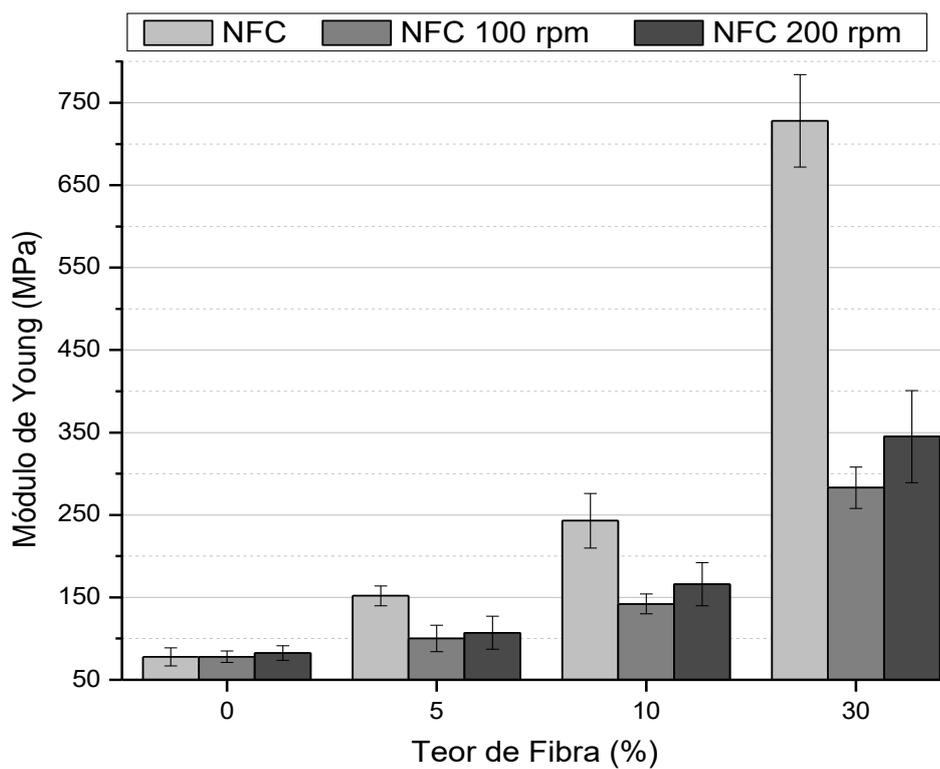


Figura 5.28 – Módulo de Young para os compósitos PE/NFC processados por *casting* e extrusão.

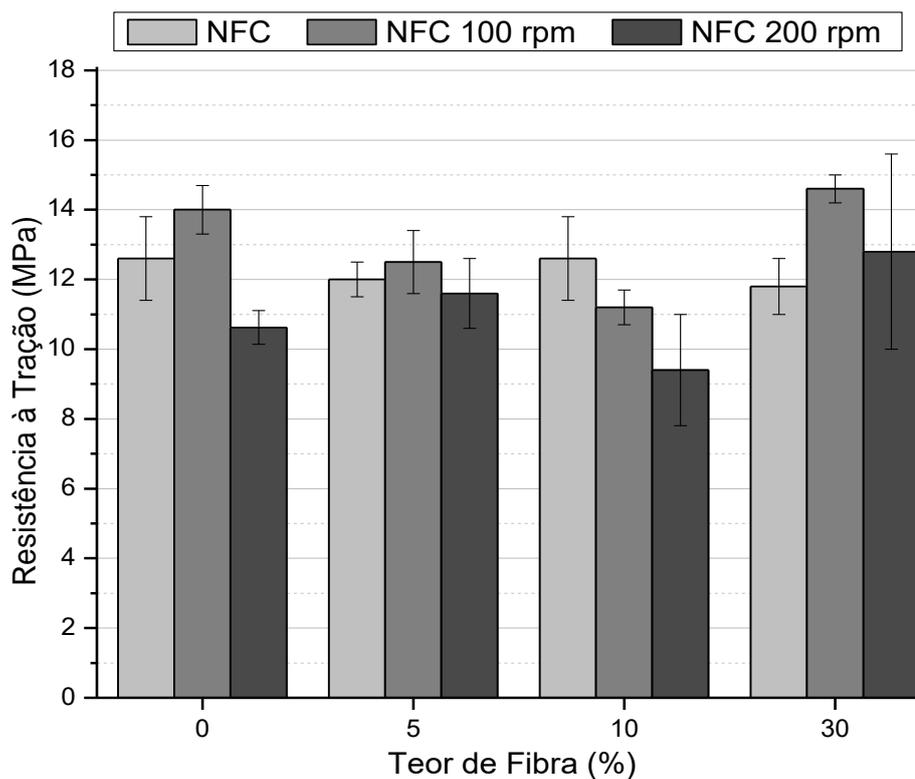


Figura 5.29 – Resistência à tração para os compósitos PE/NFC processados por *casting* e extrusão.

A deformação na ruptura (Figura 5.30) diminui com o aumento do teor de fibra, devido à restrição da mobilidade das cadeias poliméricas e consequente aumento da rigidez, reduzindo a capacidade de deformação plástica da matriz, como já discutido anteriormente [95]. Para o processo de extrusão, a redução da capacidade de reforço das fibras pouco restringe a mobilidade das cadeias e, portanto, a deformação na ruptura é maior para os compósitos extrudados.

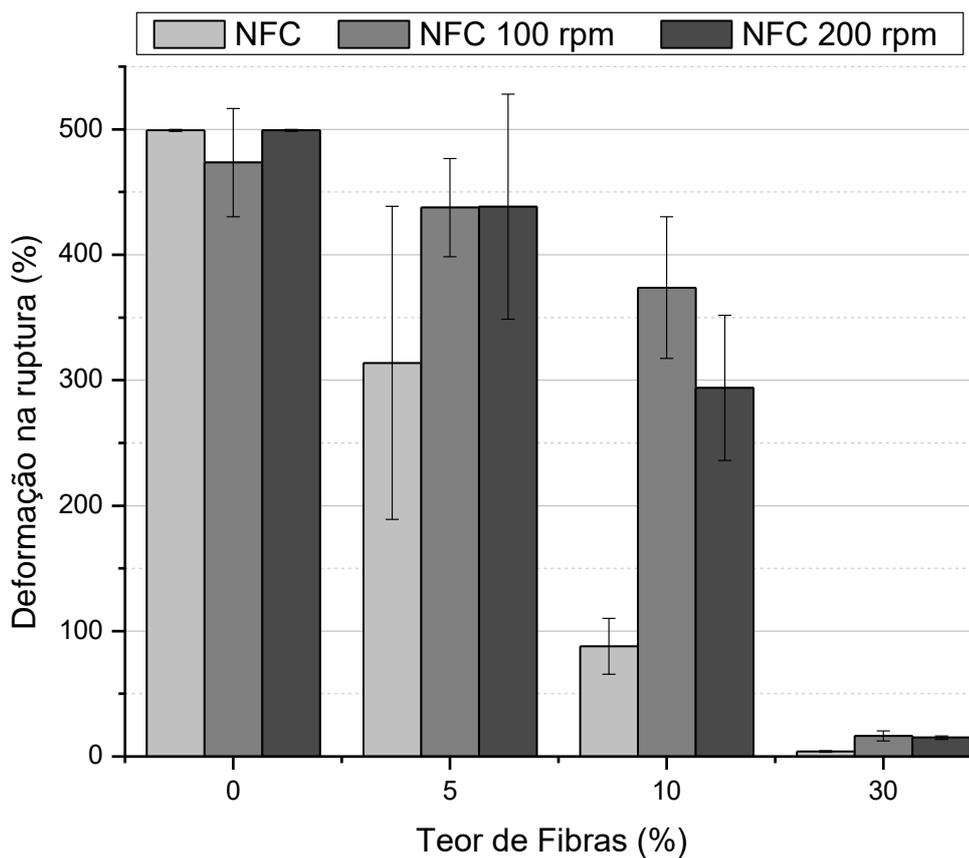
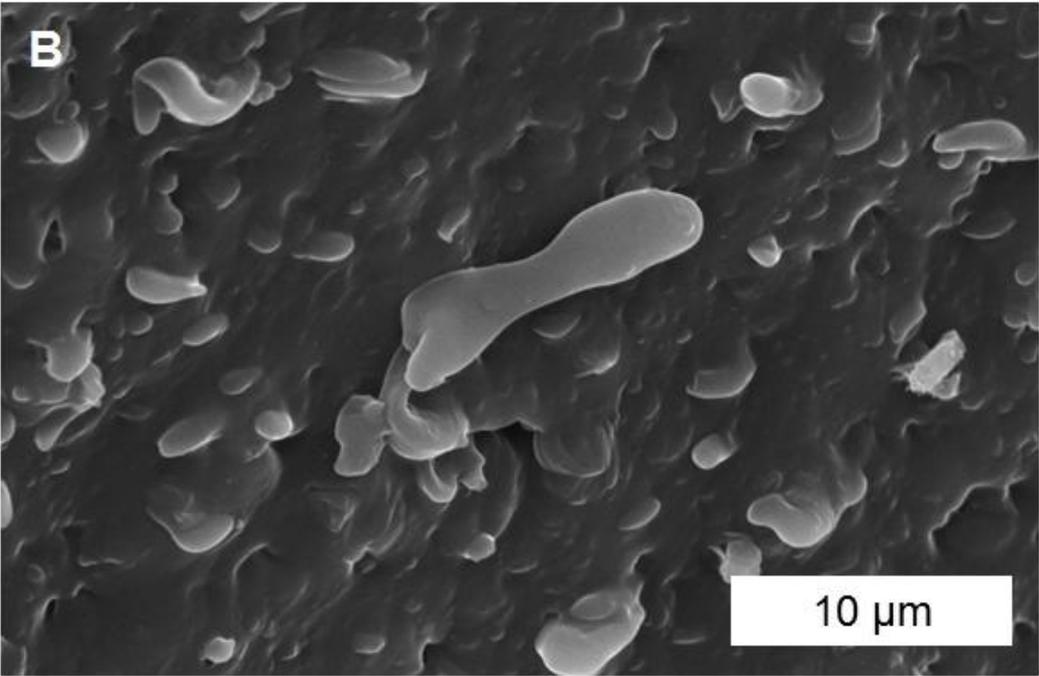
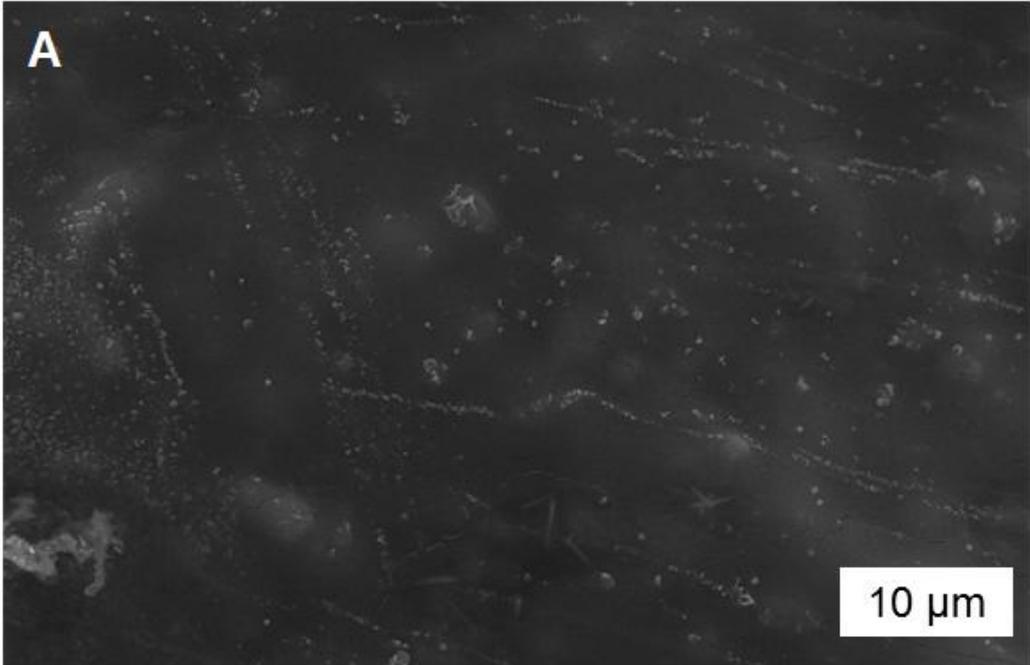


Figura 5.30 – Deformação na ruptura para os compósitos PE/NFC processados por *casting* e extrusão.

#### 5.3.4 Caracterização Morfológica

Na Figura 5.31, pode-se verificar a morfologia da matriz nas diferentes condições de processamento. O efeito do processamento na matriz é aglomerar as pequenas partículas dispersas do surfactante.



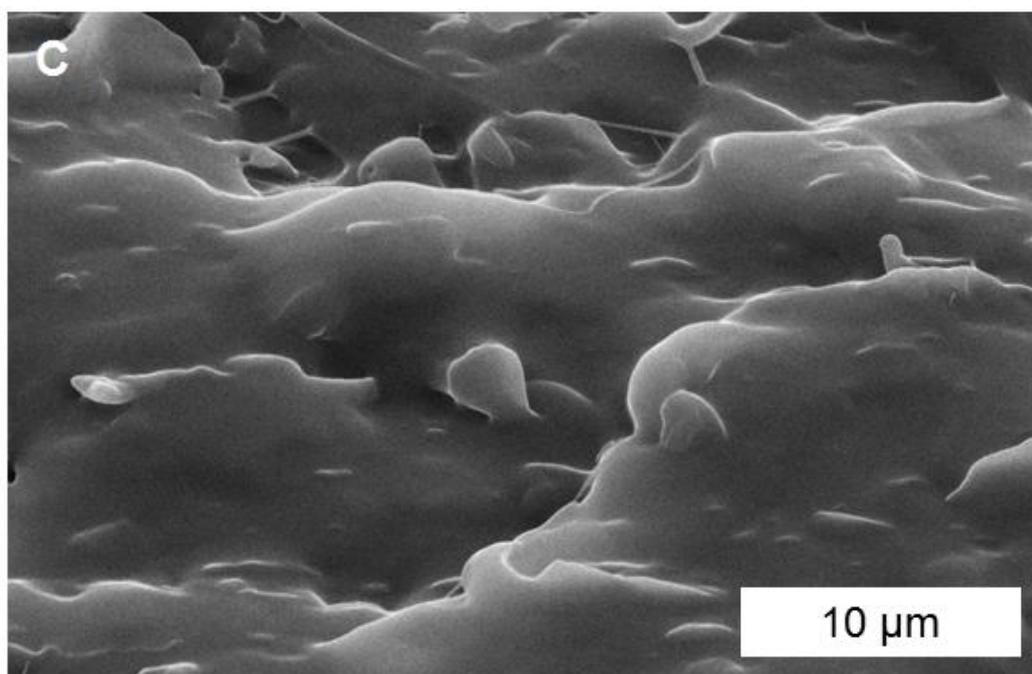
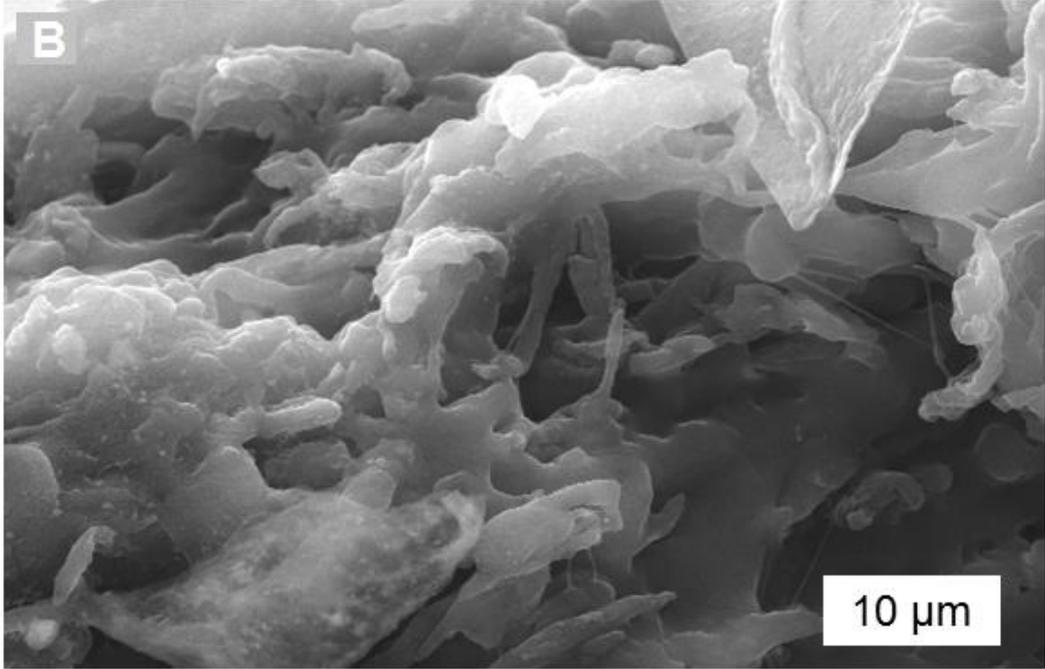
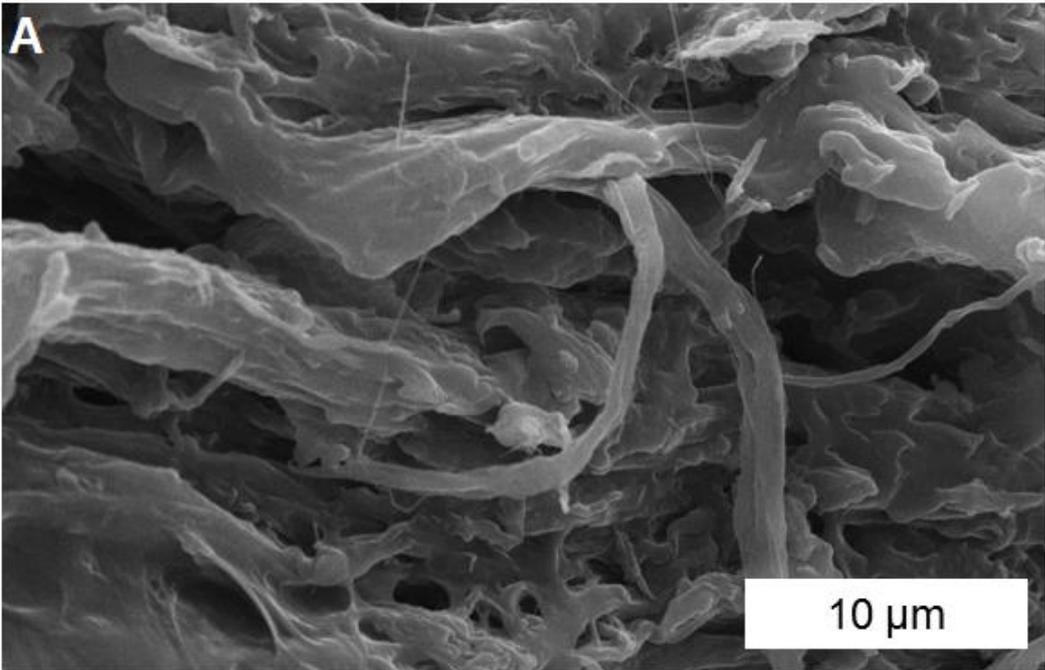


Figura 5.31 – Morfologia da matriz em diferentes condições de processamento: (A) *casting*, (B) extrusão à 100 rpm e (C) extrusão à 200 rpm.

Para os compósitos nota-se melhoria na distribuição após o processo de extrusão, contudo a re-aglomeração das nanofibrilas de celulose é evidente em todas as composições, formando microfibrilas de celulose, ou seja, apesar de algumas fibrilas nanométricas serem vistas, há presença significativa das fibras em tamanho micrométrico, contudo este fenômeno isolado não é o responsável pela perda da capacidade de reforço das NFC. Além disso, as micrografias (Figura 5.32, Figura 5.33, Figura 5.34) mostram aumento no diâmetro com redução na razão de aspecto das fibras [104], observadas principalmente para os teores de 5 e 10% de NFC. Após a extrusão, as NFC se tornam particuladas, isto é, a rede interconectada de nanofibrilas se desfaz.



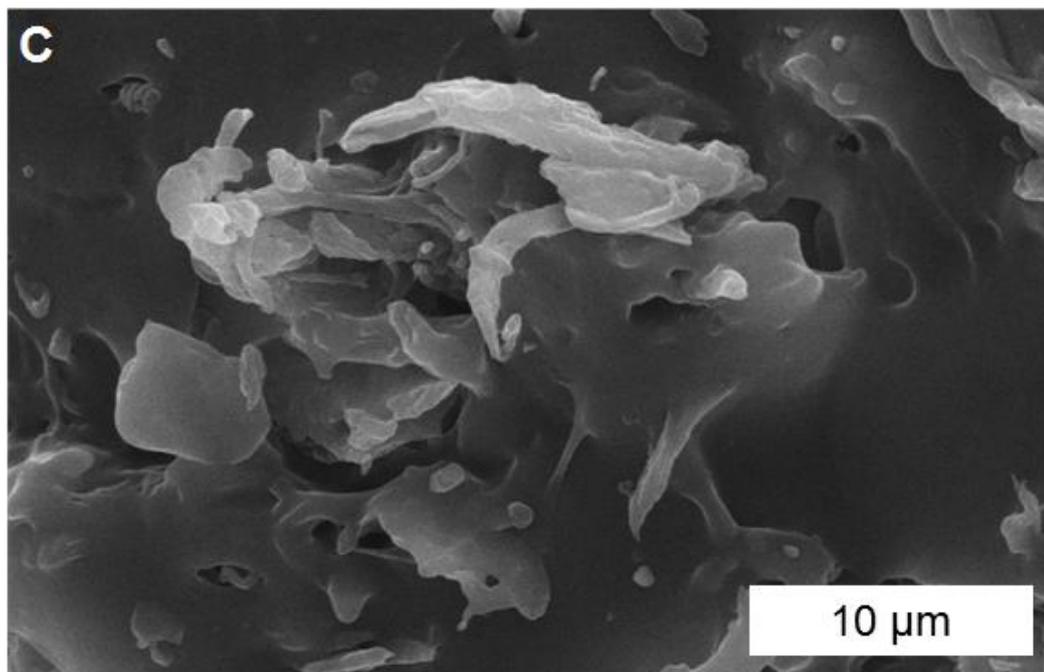
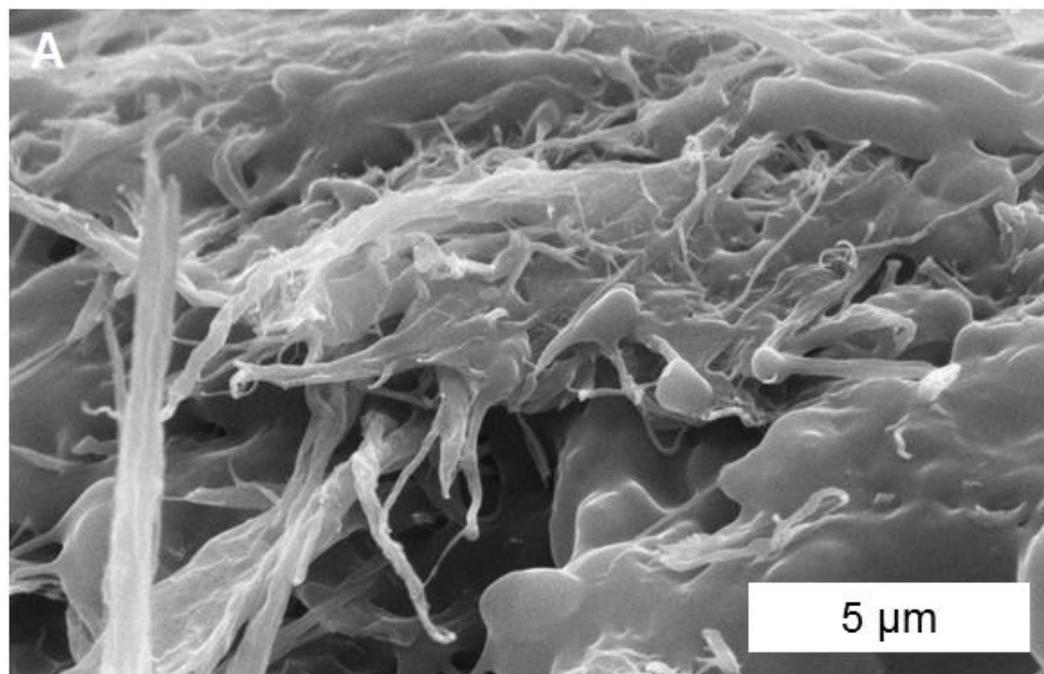


Figura 5.32 – Morfologia dos compósitos PE com 5% de NFC em diferentes rotas de processamento: (A) *casting*, (B) extrusão à 100 rpm e (C) extrusão à 200 rpm.



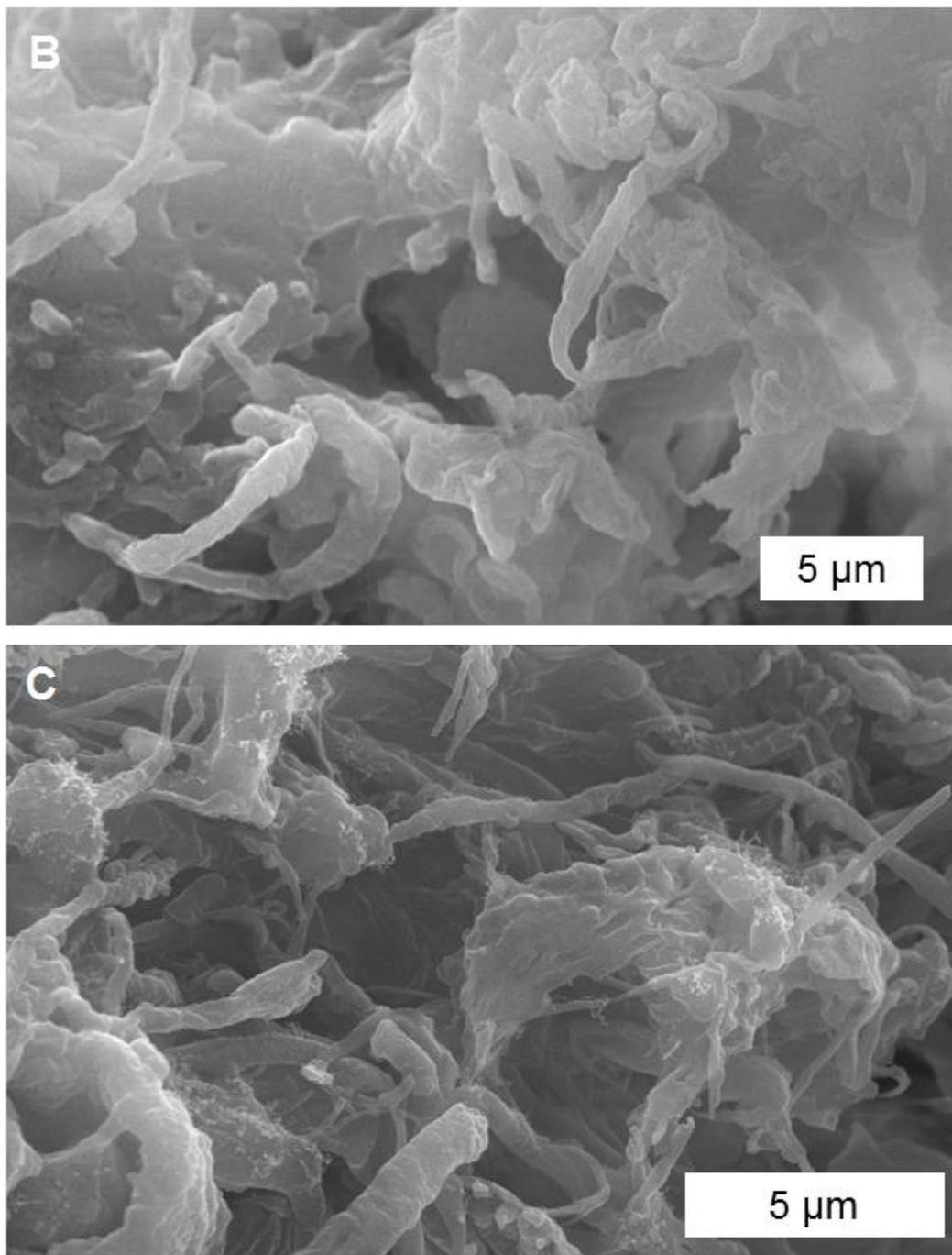
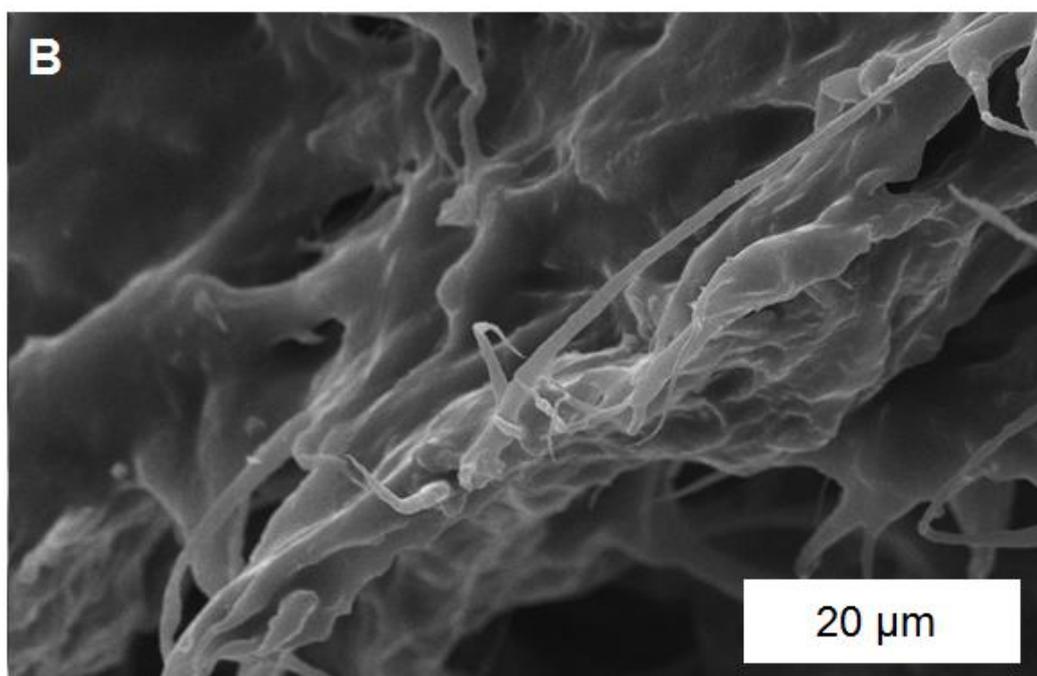
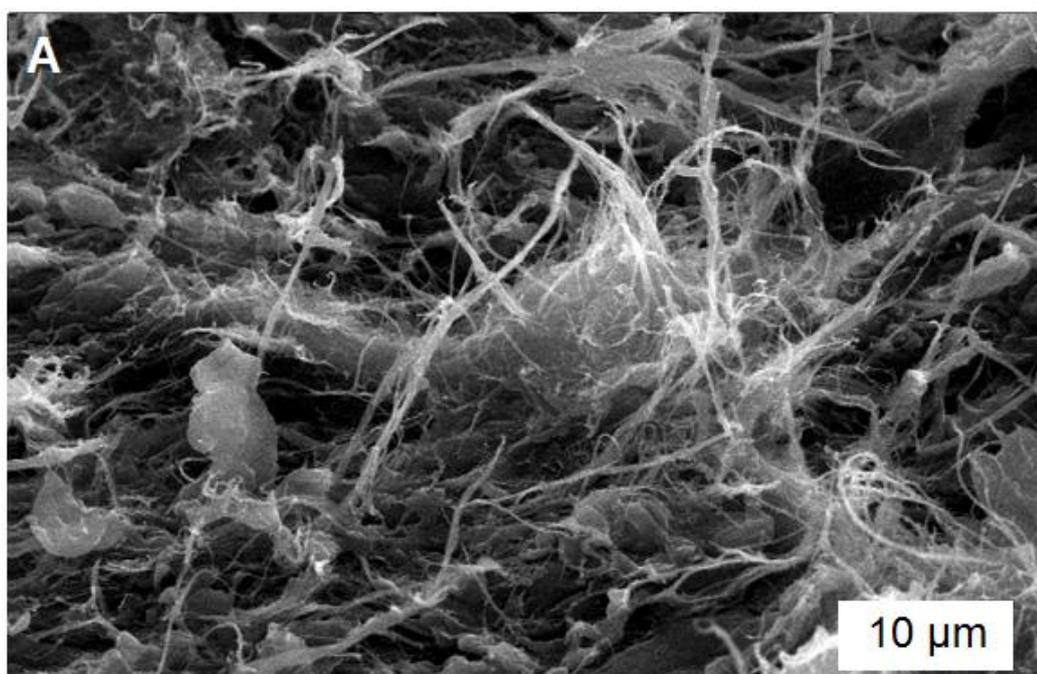


Figura 5.33 – Morfologia dos compósitos PE com 10% de NFC em diferentes rotas de processamento: (A) casting, (B) extrusão à 100 rpm e (C) extrusão à 200 rpm.



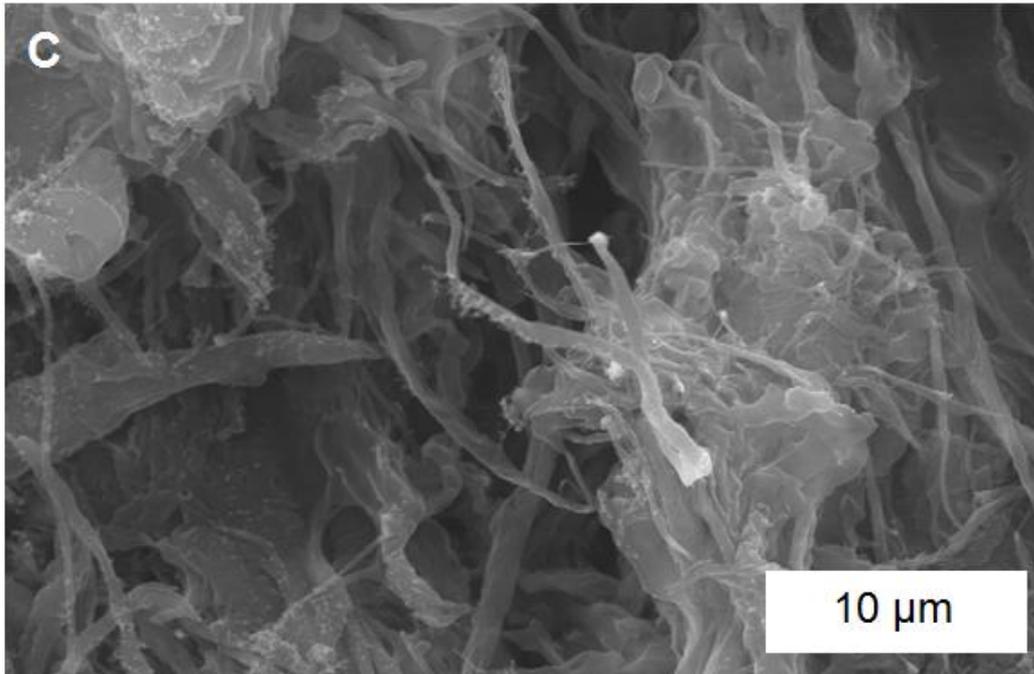


Figura 5.34 – Morfologia dos compósitos PE com 30% de NFC em diferentes rotas de processamento: (A) casting, (B) extrusão à 100 rpm e (C) extrusão à 200 rpm.

Portanto, durante o processo de *casting* seguido de termoprensagem as NFC formam uma rede tridimensional, emaranhada, interconectada e apresenta má distribuição, ou seja, há fibrilas nanométricas com regiões ricas em NFC e regiões ricas em polímero. No processamento por extrusão no estado fundido as forças cisalhantes e elongacionais aliadas a maior temperatura atuam na aproximação das nanofibrilas de celulose, as quais formam agregados de celulose micrométricos com baixa razão de aspecto (reaglomeração e formação de microfibrilas), devido às ligações de hidrogênio formadas entre as moléculas de celulose. Esse mecanismo é representado na Figura 5.35, e reduz as interações fibra-matriz, com o aumento das interações fibra-fibra e conseqüente redução da capacidade de reforço das NFC para o processamento por extrusão no estado fundido.

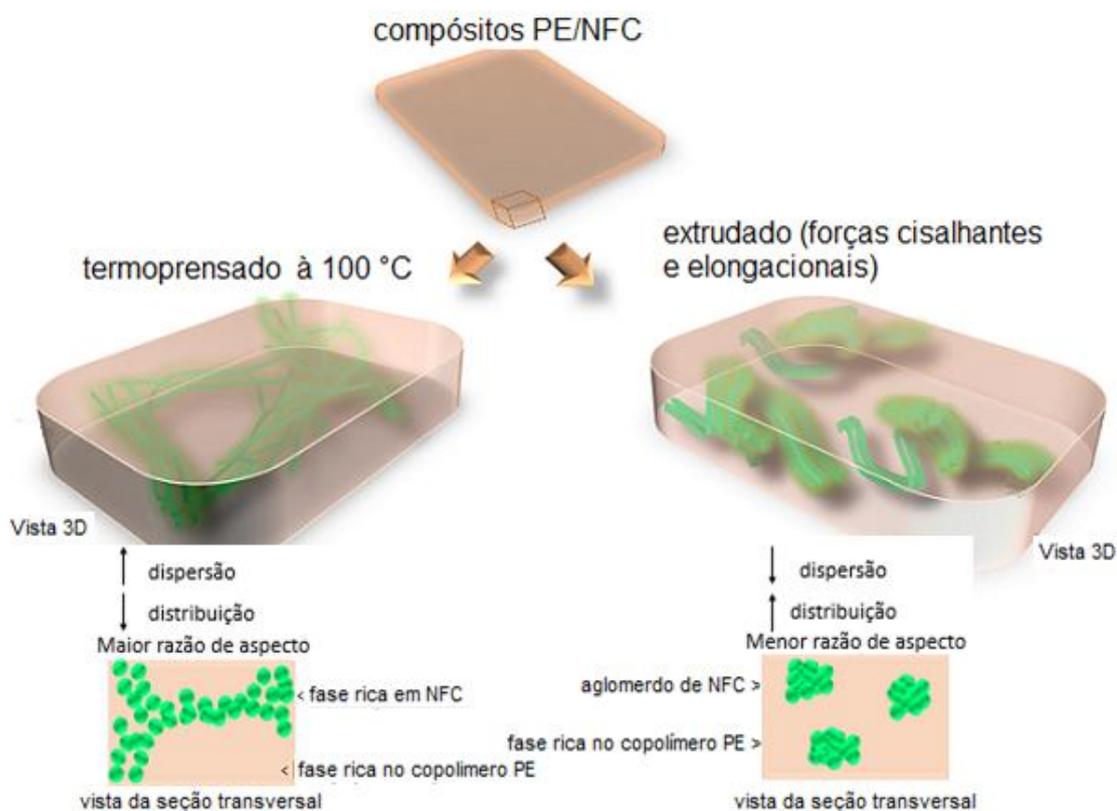


Figura 5.35 – Esquema ilustrativo do efeito do processamento por termoprensagem e extrusão no estado fundido na morfologia do compósito PE/NFC [Adaptado 64].

### 5.3.5 Teor de Umidade

Um aspecto importante na caracterização de compósitos lignocelulósicos é o teor de umidade, devido a característica hidrofílica dos reforços a absorção de água na parede celular destes materiais deve-se aos grupos hidroxila que interagem com a água por meio de ligações de hidrogênio.

O teor de umidade em função do tempo para os compósitos PE/NFC em diferentes condições de processamento são apresentados na Figura 5.36. Com exceção da composição com 5% de NFC devido ao efeito de acoplamento entre os grupos funcionais da fibra e da matriz [15; 99; 100], o processo de extrusão leva a uma redução inicial da umidade, uma vez que a rotação da rosca e a temperatura propiciam a eliminação mais efetiva das moléculas de

água, contudo o teor de umidade nos compósitos e na matriz estabilizam em torno de 35 dias, sendo similar tanto para os compósitos processados por *casting* como aqueles processados por extrusão.

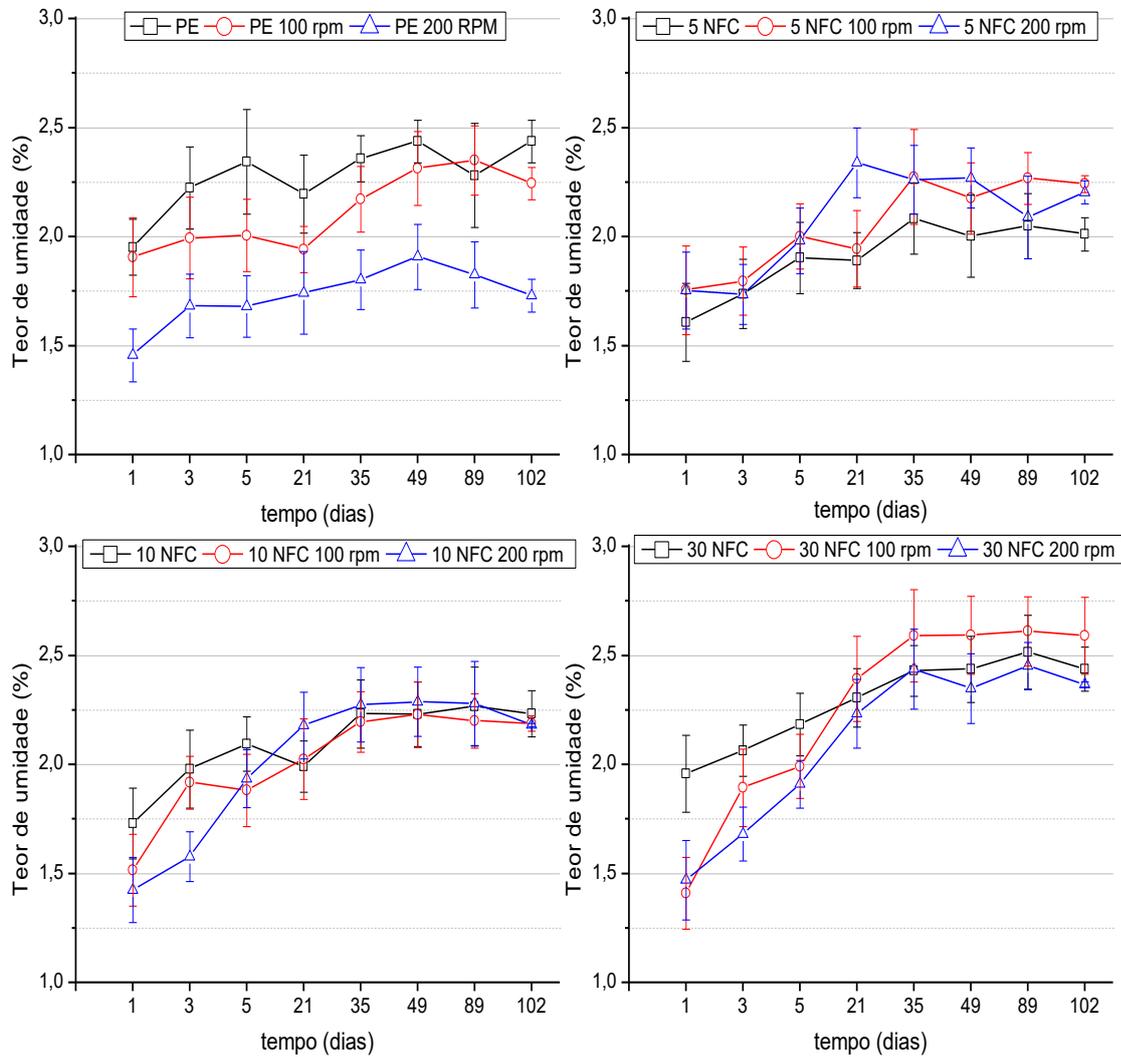


Figura 5.36 – Teor de umidade em função do tempo para os compósitos PE/NFC.

## 6 CONCLUSÕES

A incorporação das nanofibrilas de celulose (NFC), das nanofibrilas lignocelulósicas (NFLC) e das fibras de celulose (FC) em dispersão aquosa de copolímero modificado com ácido acrílico mostrou resultados positivos em termos de dispersão e capacidade de reforço.

Os filmes preparados por *casting* são transparentes para concentrações de até 10% em peso dos reforços, sendo amarronzadas para o compósito PE/NFLC, como esperado, devido aos grupos cromóforos presentes na lignina. Os filmes de PE/NFC preparados por extrusão, também mostraram tonalidade amarelada, associada a degradação da celulose e formação de grupos cromóforos.

As micrografias obtidas por MEV mostram boa dispersão e pobre distribuição dos reforços, sendo possível observar regiões ricas em PE e regiões ricas em fibra nas amostras preparadas por *casting*. A interação dos reforços de celulose (NFC, NFLC e FC) com o copolímero de polietileno modificado com ácido acrílico pode ser considerada como excelente, devido ao aumento expressivo do módulo de Young. Contudo, a prensagem a quente após a secagem não é suficiente para melhorar a distribuição dos reforços e há segregação de fases, sobretudo em altas concentrações de FC e NFLC. Ainda que a dispersão para as NFC possa ser considerada boa pode-se observar a presença de fibras micrométricas e aglomerados, neste caso as nanofibrilas de celulose atuam como um reforço celulósico micrométrico em vez de um nanométrico. Esse resultado corrobora com as propriedades mecânicas, obtidas em tração os compósitos PE/NFC e PE/FC, os quais apresentam propriedade mecânica com valores próximos, sobretudo para o módulo de Young e a deformação na ruptura.

A adição de NFC e FC levou a um aumento em torno de 300 e 900% no módulo de Young para 10 e 30% de NFC ou FC, respectivamente, enquanto que os compósitos de PE/NFLC apresentaram em torno de 550 e 1700% de aumento no módulo de Young para 10 e 30% de peso de NFLC,

respectivamente. O maior incremento de reforço das NFLC está associado a ação compatibilizante da lignina de caráter mais apolar e à sua natureza rígida.

Os compósitos PE/NFC processados por extrusão apresentaram aumento de módulo de Young inferior aos compósitos processados por *casting*, contudo com menor perda da deformação na ruptura.

A adição dos reforços lignocelulósicos reduziu a temperatura de degradação dos compósitos, entretanto a temperatura inferior não compromete a estabilidade térmica na faixa de temperatura de processamento e aplicação. Adicionalmente, as fibras pouco influenciaram a temperatura de transição vítrea da matriz e a sua cristalização, de modo que esses fatores não influenciaram nas propriedades mecânicas dos compósitos. O processo de extrusão reduz ligeiramente a temperatura de degradação da NFC nos compósitos e acelera a sua cinética de cristalização, contudo essas alterações não comprometem a estabilidade térmica na faixa de temperatura de processamento e aplicação e não tem influência nas propriedades mecânicas dos compósitos.

O teor de umidade nos compósitos é superior aquele encontrado nas poliolefinas convencionais e indica a boa interação entre matriz e fibra pelo acoplamento dos grupos polares em ambas as moléculas.

De acordo com estes resultados, as dispersões aquosas de poliolefina parecem ser uma via promissora para a obtenção de nanocompósitos de celulose e apresentam perspectiva interessante de crescimento de desenvolvimento, embora a matriz escolhida exiba um comportamento elastomérico, a dispersão pode ser adequadamente ajustada para qualquer poliolefina.

## 7 REFERÊNCIAS

- [1] CAMATTA, P. COMPÓSITOS POLIMÉRICOS - Conceito, Mercado, Aplicações, Processos de Fabricação, Desafios e Oportunidades. 2015.
- [2] PACHIONE, R. Compósitos: Em ano adverso, mercado de compósitos cresce. 2014. Disponível em: < <http://www.plastico.com.br/noticia-compositos-em-ano-adverso-mercado-de-compositos-cresce>>.
- [3] CALLISTER, W. D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. LTC, 2006. ISBN 8521615159.
- [4] WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 9, p. 1259-1264, 2003. ISSN 0266-3538.
- [5] AGRAWAL, R. et al. Activation energy and crystallization kinetics of untreated and treated oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 277, n. 1, p. 77-82, 2000. ISSN 0921-5093.
- [6] SATYANARAYANA, K.; GUIMARÃES, J.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 7, p. 1694-1709, 2007. ISSN 1359-835X.
- [7] KUMAR, A. P.; SINGH, R. P.; SARWADE, B. D. Degradability of composites, prepared from ethylene–propylene copolymer and jute fiber under accelerated aging and biotic environments. **Materials chemistry and physics**, v. 92, n. 2, p. 458-469, 2005. ISSN 0254-0584.
- [8] DEMIR, H. et al. The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene–luffa fiber composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, n. 3, p. 447-456, 2006. ISSN 1359-835X.
- [9] WANG, W.; SAIN, M.; COOPER, P. Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites. **Composites science and technology**, v. 66, n. 3, p. 379-386, 2006. ISSN 0266-3538.

- [10] MARIANO, M.; EL KISSI, N.; DUFRESNE, A. Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: review of some properties and challenges. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 52, n. 12, p. 791-806, 2014. ISSN 1099-0488.
- [11] KHALIL, H. A.; BHAT, A.; YUSRA, A. I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 963-979, 2012. ISSN 0144-8617.
- [12] SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 2, p. 425-432, 2008. ISSN 1525-7797.
- [13] BENINI, K. C. C. D. C. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra de casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar**. 2011. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de São Paulo.
- [14] BLEDZKI, A.; REIHMANE, S.; GASSAN, J. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. **Journal of applied polymer science**, v. 59, n. 8, p. 1329-1336, 1996. ISSN 1097-4628.
- [15] BLEDZKI, A.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in polymer science**, v. 24, n. 2, p. 221-274, 1999. ISSN 0079-6700.
- [16] MAIA, T. H. S. et al. Polyethylene cellulose nanofibrils nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, 2017. ISSN 0144-8617.
- [17] SUZUKI, K. et al. Development of continuous process enabling nanofibrillation of pulp and melt compounding. **Cellulose**, v. 20, n. 1, p. 201-210, 2013. ISSN 0969-0239.
- [18] AROLA, S. et al. The role of hemicellulose in nanofibrillated cellulose networks. **Soft Matter**, v. 9, n. 4, p. 1319-1326, 2013.
- [19] LI, Y.; MAI, Y.-W.; YE, L. Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. **Composites science and technology**, v. 60, n. 11, p. 2037-2055, 2000. ISSN 0266-3538.

- [20] ANDRADE, C. T. et al. **Dicionário de polímeros**. Interciência, 2001. ISBN 857193052X.
- [21] PARDINI, L. C.; LEVY NETO, F. Compósitos estruturais: ciência e tecnologia. **Edição. Ed. Edgard Blucher. São Paulo**, 2006.
- [22] HULL, D.; CLYNE, T. W. **An Introduction to Composite Materials**. Cambridge University Press, 1996. ISBN 9781107393189. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=Mb4LAQAAQBAJ> >.
- [23] PLUEDDEMANN, E. P. Nature of adhesion through silane coupling agents. In: (Ed.). **Silane Coupling Agents**: Springer, 1982. p.111-139.
- [24] SILVA, R. et al. Applications of lignocellulosic fibers in polymer chemistry and in composites. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009. ISSN 0100-4042.
- [25] ROWELL, R. M.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S. Characterization and factors effecting fiber properties. **Natural Polymers and Agrofibers Bases Composites. Embrapa Instrumentacao Agropecuaria, P. O. Box 741, Sao Carlos, 13560-970 SP, Brazil, 2000.**, p. 115-134, 2000.
- [26] CHUNDAWAT, S. P. et al. Multi-scale visualization and characterization of lignocellulosic plant cell wall deconstruction during thermochemical pretreatment. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 3, p. 973-984, 2011.
- [27] KLOCK, U. et al. Química da madeira. **Fupec, Curitiba**, 2005. Disponível em: <http://marioloureiro.net/ciencia/biomass/quimicadamadeira.pdf>. Acessado em: 22/03/2017
- [28] MORÁN, J. I. et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v. 15, n. 1, p. 149-159, 2008. ISSN 0969-0239.
- [29] HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479-3500, 2010. ISSN 0009-2665.
- [30] EICHHORN, S. J. et al. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 1, p. 1-33, 2010. ISSN 0022-2461.

- [31] KLEMM, D. et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005. ISSN 1521-3773.
- [32] PEREIRA, F. V. et al. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofição. **Quim. Nova**, v. 37, n. 7, p. 1209-1219, 2014.
- [33] AZIZI SAMIR, M. A. S.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 612-626, 2005. ISSN 1525-7797.
- [34] PÄÄKKÖ, M. et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, 2007. ISSN 1525-7797.
- [35] KLEMM, D. et al. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 24, p. 5438-5466, 2011. ISSN 1521-3773.
- [36] SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459-494, 2010. ISSN 0969-0239.
- [37] ZHU, J.; REINER, R. S. **Methods for integrating the production of cellulose nanofibrils with the production of cellulose nanocrystals**: Google Patents 2014.
- [38] SERPA, A. et al. Vegetable nanocellulose in food science: a review. **Food Hydrocolloids**, v. 57, p. 178-186, 2016. ISSN 0268-005X.
- [39] TAPPI. **Proposed New TAPPI Standard: Standard Terms and Their Definition for Cellulose Nanomaterial**. Standard Terms and Their Definition for Cellulose Nanomaterial 2011.

- [40] LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 15, n. 1, p. 25-33, 2007. ISSN 1566-2543.
- [41] LEE, K. Y. et al. On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. **Composites Science and Technology**, v. 105, p. 15-27, 2014. ISSN 0266-3538.
- [42] PRACELLA, M. et al. Functionalization, compatibilization and properties of polypropylene composites with hemp fibres. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 13, p. 2218-2230, 2006. ISSN 0266-3538.
- [43] IWAMOTO, S. et al. Solid-state shear pulverization as effective treatment for dispersing lignocellulose nanofibers in polypropylene composites. **Cellulose**, v. 21, n. 3, p. 1573-1580, 2014. ISSN 0969-0239.
- [44] LEE, S. H. et al. Increase in enzyme accessibility by generation of nanospace in cell wall supramolecular structure. **Bioresource technology**, v. 101, n. 19, p. 7218-7223, 2010. ISSN 0960-8524.
- [45] FERRER, A. et al. Reinforcement of polypropylene with lignocellulose nanofibrils and compatibilization with biobased polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 34, 2016. ISSN 1097-4628.
- [46] RETEGI, A. et al. Sustainable optically transparent composites based on epoxidized soy-bean oil (ESO) matrix and high contents of bacterial cellulose (BC). **Cellulose**, v. 19, n. 1, p. 103-109, 2012. ISSN 0969-0239.
- [47] ANSARI, F.; SKRIFVARS, M.; BERGLUND, L. Nanostructured biocomposites based on unsaturated polyester resin and a cellulose nanofiber network. **Composites Science and Technology**, v. 117, p. 298-306, 2015. ISSN 0266-3538.
- [48] KIZILTAS, E. E.; KIZILTAS, A.; GARDNER, D. J. Rheological and Mechanical Properties of Ultra-fine Cellulose-Filled Thermoplastic Epoxy Composites. **BioResources**, v. 11, n. 2, p. 4770-4780, 2016. ISSN 1930-2126.
- [49] LUO, Q. et al. Effective reinforcement of epoxy composites with hyperbranched liquid crystals grafted on microcrystalline cellulose fibers.

**Journal of Materials Science**, v. 51, n. 19, p. 8888-8899, 2016. ISSN 0022-2461.

[50] KARIAN, H. **Handbook of polypropylene and polypropylene composites, revised and expanded**. CRC press, 2003. ISBN 0203911806.

[51] SAMIR, M. et al. Tangling effect in fibrillated cellulose reinforced nanocomposites. **Macromolecules**, v. 37, n. 11, p. 4313-4316, 2004. ISSN 0024-9297.

[52] OKUBO, K.; FUJII, T.; THOSTENSON, E. T. Multi-scale hybrid biocomposite: processing and mechanical characterization of bamboo fiber reinforced PLA with microfibrillated cellulose. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 4, p. 469-475, 2009. ISSN 1359-835X.

[53] SURYANEGARA, L. et al. The synergetic effect of phenylphosphonic acid zinc and microfibrillated cellulose on the injection molding cycle time of PLA composites. **Cellulose**, v. 18, n. 3, p. 689-698, 2011. ISSN 0969-0239.

[54] IWATAKE, A.; NOGI, M.; YANO, H. Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 9, p. 2103-2106, 2008. ISSN 0266-3538.

[55] LU, Y. et al. Improved mechanical properties of polylactide nanocomposites-reinforced with cellulose nanofibrils through interfacial engineering via amine-functionalization. **Carbohydrate polymers**, v. 131, p. 208-217, 2015. ISSN 0144-8617.

[56] ROBLES, E. et al. Surface-modified nano-cellulose as reinforcement in poly (lactic acid) to conform new composites. **Industrial Crops and Products**, v. 71, p. 44-53, 2015. ISSN 0926-6690.

[57] LARSSON, K. et al. Polylactide latex/nanofibrillated cellulose bionanocomposites of high nanofibrillated cellulose content and nanopaper network structure prepared by a papermaking route. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. 3, p. 2460-2466, 2012. ISSN 1097-4628.

[58] JOHARI, A. P. et al. Influence of surface modified cellulose microfibrils on the improved mechanical properties of poly (lactic acid). **International**

**journal of biological macromolecules**, v. 84, p. 329-339, 2016. ISSN 0141-8130.

[59] KIZILTAS, A. et al. Method to reinforce polylactic acid with cellulose nanofibers via a polyhydroxybutyrate carrier system. **Carbohydrate polymers**, v. 140, p. 393-399, 2016. ISSN 0144-8617.

[60] TOMÉ, L. C. et al. Transparent bionanocomposites with improved properties prepared from acetylated bacterial cellulose and poly (lactic acid) through a simple approach. **Green Chemistry**, v. 13, n. 2, p. 419-427, 2011.

[61] WANG, T.; DRZAL, L. T. Cellulose-nanofiber-reinforced poly (lactic acid) composites prepared by a water-based approach. **ACS applied materials & interfaces**, v. 4, n. 10, p. 5079-5085, 2012. ISSN 1944-8244.

[62] NAKAGAITO, A. N. et al. Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 7, p. 1293-1297, 2009. ISSN 0266-3538.

[63] ABDULKHANI, A. et al. A study of morphological, thermal, mechanical and barrier properties of PLA based biocomposites prepared with micro and nano sized cellulosic fibers. **CELLULOSE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**, v. 49, n. 7-8, p. 597-605, 2015. ISSN 0576-9787.

[64] MAIA, T. H. S. et al. Role of cellulose nanofibrils in nanocomposites. In: **Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Materials**: Wiley Press

[65] PENG, Y. et al. Maleic anhydride polypropylene modified cellulose nanofibril polypropylene nanocomposites with enhanced impact strength. **Polymer Composites**, 2014. ISSN 1548-0569.

[66] SRITHEP, Y. et al. Nanofibrillated cellulose (NFC) reinforced polyvinyl alcohol (PVOH) nanocomposites: properties, solubility of carbon dioxide, and foaming. **Cellulose**, v. 19, n. 4, p. 1209-1223, 2012. ISSN 0969-0239.

[67] VIRTANEN, S. et al. High strength modified nanofibrillated cellulose-polyvinyl alcohol films. **Cellulose**, v. 21, n. 5, p. 3561-3571, 2014. ISSN 0969-0239.

- [68] BENHAMOU, K. et al. Bio-based polyurethane reinforced with cellulose nanofibers: a comprehensive investigation on the effect of interface. **Carbohydrate polymers**, v. 122, p. 202-211, 2015. ISSN 0144-8617.
- [69] HORMAIZTEGUI, M. E. V. et al. Waterborne polyurethane nanocomposites based on vegetable oil and microfibrillated cellulose. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 47, 2016. ISSN 1097-4628.
- [70] SANCHES, A. O. et al. Influence of cellulose nanofibrils on soft and hard segments of polyurethane/cellulose nanocomposites and effect of humidity on their mechanical properties. **Polymer Testing**, v. 40, p. 99-105, 2014. ISSN 0142-9418.
- [71] SEYDIBEYOĞLU, M. Ö.; OKSMAN, K. Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 3, p. 908-914, 2008. ISSN 0266-3538.
- [72] HIETALA, M.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 4, p. 950-956, 2013. ISSN 0014-3057.
- [73] GUIMARÃES, I. C. et al. Cellulose microfibrillated suspension of carrots obtained by mechanical defibrillation and their application in edible starch films. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 285-294, 2016. ISSN 0926-6690.
- [74] KARIMI, S. et al. Effect of cellulosic fiber scale on linear and non-linear mechanical performance of starch-based composites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 91, p. 1040-1044, 2016. ISSN 0141-8130.
- [75] BENDAHO, A.; KADDAMI, H.; DUFRESNE, A. Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles' morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 46, n. 4, p. 609-620, 2010. ISSN 0014-3057.
- [76] KATO, H. et al. Crosslinking via sulfur vulcanization of natural rubber and cellulose nanofibers incorporating unsaturated fatty acids. **RSC Advances**, v. 5, n. 38, p. 29814-29819, 2015.

- [77] VISAKH, P. et al. Effect of cellulose nanofibers isolated from bamboo pulp residue on vulcanized natural rubber. **BioResources**, v. 7, n. 2, p. 2156-2168, 2012. ISSN 1930-2126.
- [78] ABRAHAM, E. et al. Physicomechanical properties of nanocomposites based on cellulose nanofibre and natural rubber latex. **Cellulose**, v. 20, n. 1, p. 417-427, 2013. ISSN 0969-0239.
- [79] CANEVAROLO JR, S. V. Ciência dos polímeros. **Artliber editora, São Paulo**, 2002.
- [80] MANO, E. Introdução a Polímeros Editora Edgard Blucher Ltda. **São Paulo**, 1985.
- [81] CANTO, E. L. D. Plástico: bem supérfluo ou mal necessário. **São Paulo: Moderna**, p. 68-73, 1995.
- [82] KLYOSOV, A. A. **Wood-plastic composites**. John Wiley & Sons, 2007. ISBN 0470165928.
- [83] PATEL, R. M. et al. Polyethylene: an account of scientific discovery and industrial innovations. In: (Ed.): ACS Publications, 2008. ISBN 1947-5918.
- [84] SCHUTZIUS, T. M. et al. Water-based, nonfluorinated dispersions for environmentally benign, large-area, superhydrophobic coatings. **ACS applied materials & interfaces**, v. 5, n. 24, p. 13419-13425, 2013. ISSN 1944-8244.
- [85] KHOSRAVI, A. et al. Latex barrier thin film formation on porous substrates. **Langmuir**, v. 30, n. 46, p. 13994-14003, 2014. ISSN 0743-7463.
- [86] MANRICH, S. Processamento de termoplásticos. **Artliber, São Paulo**, p. 2044, 2005.
- [87] MARTELLI, F. G. **Twin-screw extruders: a basic understanding**. Van Nostrand Reinhold Company, 1983. ISBN 0442263635.
- [88] PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M. Agro-residue reinforced high-density polyethylene composites: fiber characterization and analysis of composite properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 6, p. 1445-1454, 2007. ISSN 1359-835X.

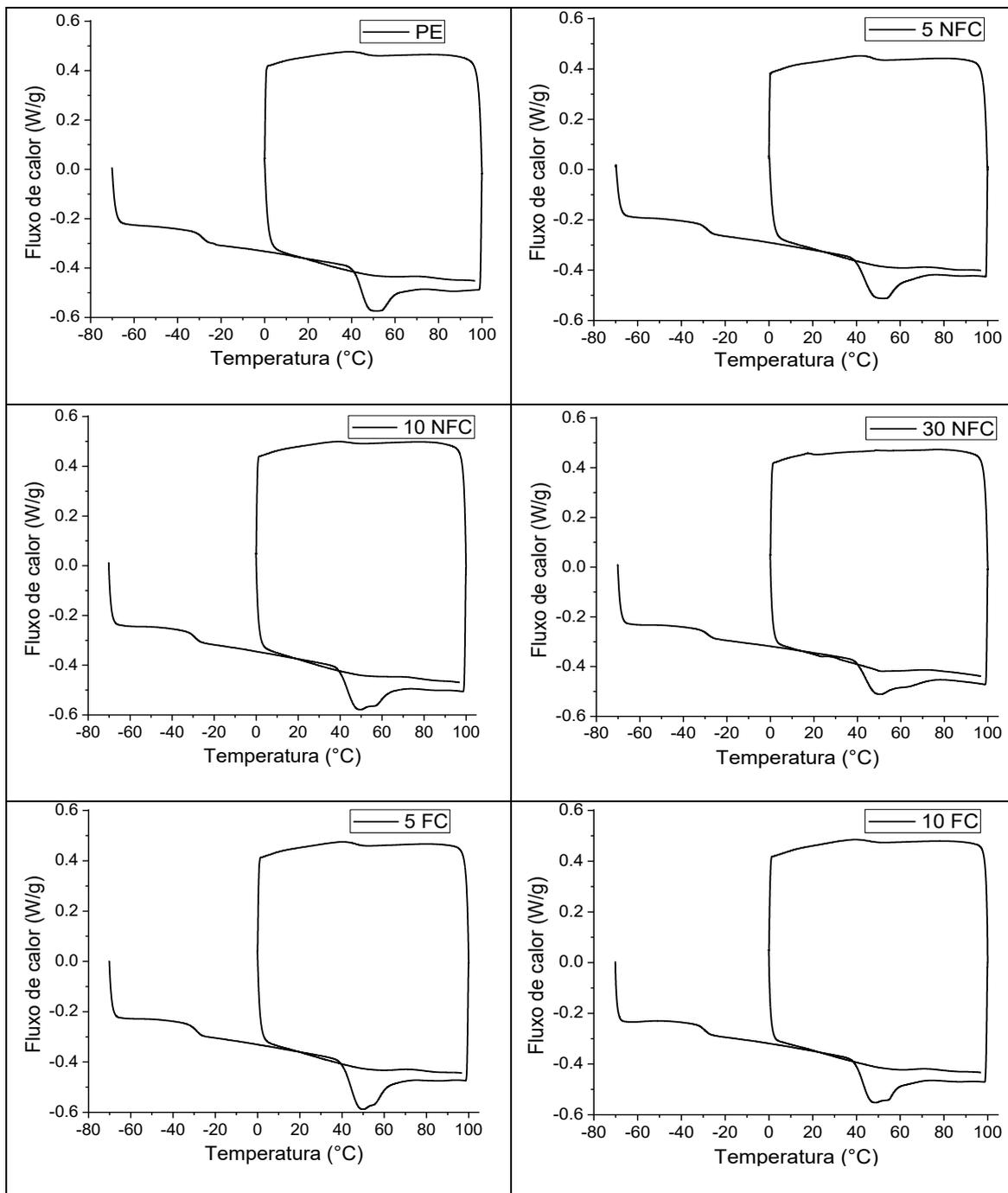
- [89] BROWN, S.; ORLANDO, C. Reactive extrusion. **Wiley-Interscience, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.**, v. 14, p. 169-189, 1988.
- [90] INSTRUMENTS, B. A. Intro Transparency. Disponível em: <[http://www.byk.com/fileadmin/byk/support/instruments/theory/appearance/en/Intro\\_Transparency.pdf](http://www.byk.com/fileadmin/byk/support/instruments/theory/appearance/en/Intro_Transparency.pdf)>.
- [91] ARGYROPOULOS, D.; HEITNER, C.; SCHMIDT, J. Observation of quinonoid groups during the light-induced yellowing of softwood mechanical pulp. **Research on chemical intermediates**, v. 21, n. 3, p. 263-274, 1995. ISSN 1568-5675.
- [92] FLORY, P. J. Theory of crystallization in copolymers. **Transactions of the Faraday Society**, v. 51, p. 848-857, 1955.
- [93] SUBRAMANIAM, C. P. **Morphology, crystallization and melting behaviors of random copolymers of ethylene with 1-butene, 1-pentene and 1-hexene**. 1999. Virginia Tech
- [94] HULT, E.-L.; IOTTI, M.; LENES, M. Efficient approach to high barrier packaging using microfibrillar cellulose and shellac. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 575-586, 2010. ISSN 0969-0239.
- [95] DE PAULA, P. G. Formulação e caracterização de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica. 2011.
- [96] DAS, S. et al. Effect of steam pretreatment of jute fiber on dimensional stability of jute composite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, n. 11, p. 1652-1661, 2000. ISSN 1097-4628.
- [97] BOYNARD, C.; D'ALMEIDA, J. Morphological characterization and mechanical behavior of sponge gourd (*Luffa cylindrica*)–polyester composite materials. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 39, n. 3, p. 489-499, 2000. ISSN 0360-2559.
- [98] HORNSBY, P.; HINRICHSEN, E.; TARVERDI, K. Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibres: part I fibre characterization. **Journal of materials science**, v. 32, n. 2, p. 443-449, 1997. ISSN 0022-2461.

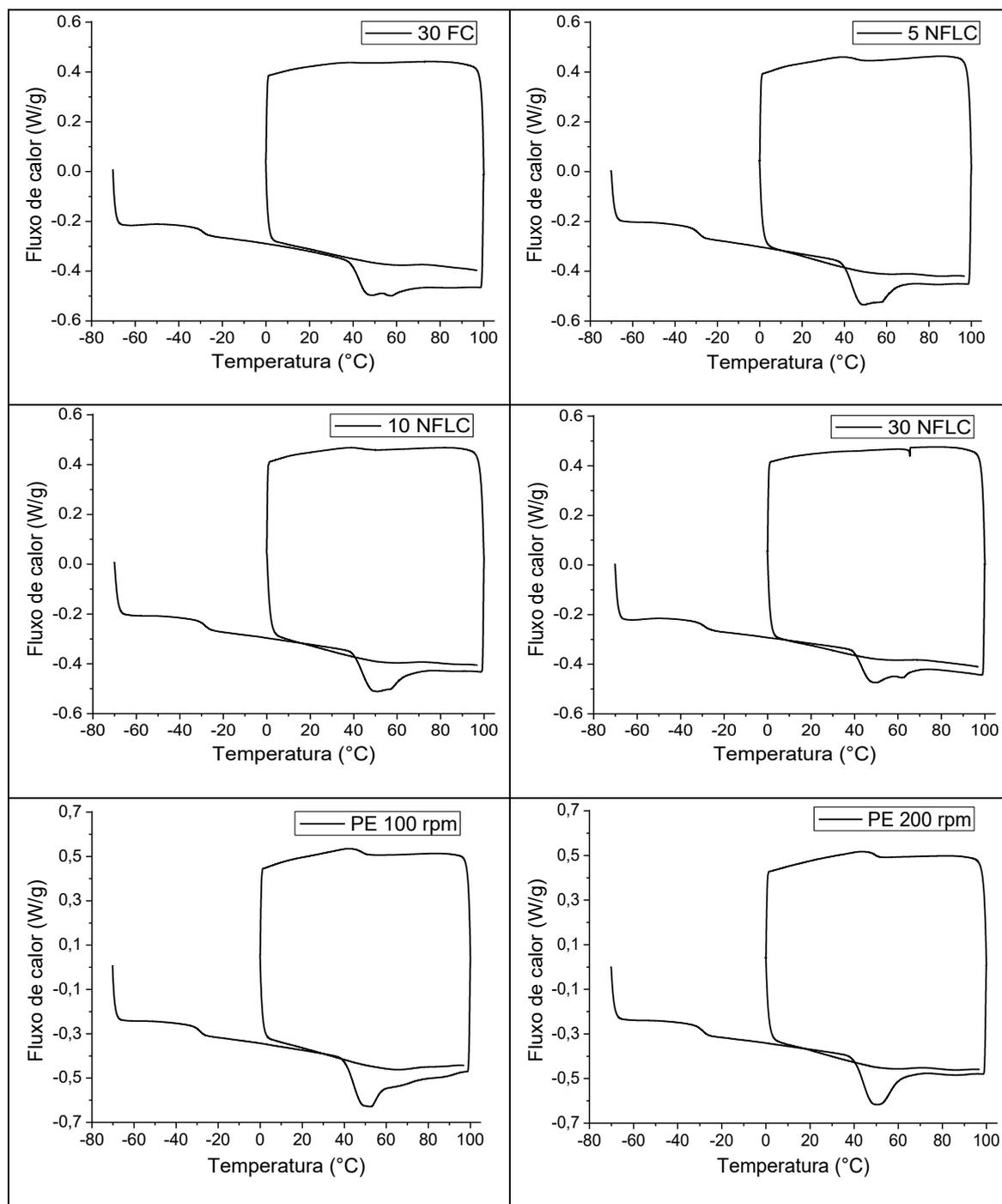
- [99] GAO, S.-L.; MÄDER, E. Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 7, p. 952-963, 2006. ISSN 0266-3538.
- [100] ARAUJO, J. R. D. Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibra de curauá obtidos por extrusão e injeção. 2009.
- [101] BELBEKHOUCHE, S. et al. Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1740-1748, 2011. ISSN 0144-8617.
- [102] OKSMAN, K. et al. Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites. **Composites science and echnology**, v. 66, n. 15, p. 2776-2784, 2006. ISSN 0266-3538.
- [103] BATTERHAM, I.; RAI, R. **A comparison of artificial ageing with 27 years of natural ageing**. AICCM Book, Paper and Photographic Materials Symposium, 2008. 81-89 p.
- [104] HORNSBY, P.; HINRICHSEN, E.; TARVERDI, K. Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibres: Part II Analysis of composite microstructure and mechanical properties. **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 4, p. 1009-1015, 1997. ISSN 0022-2461.

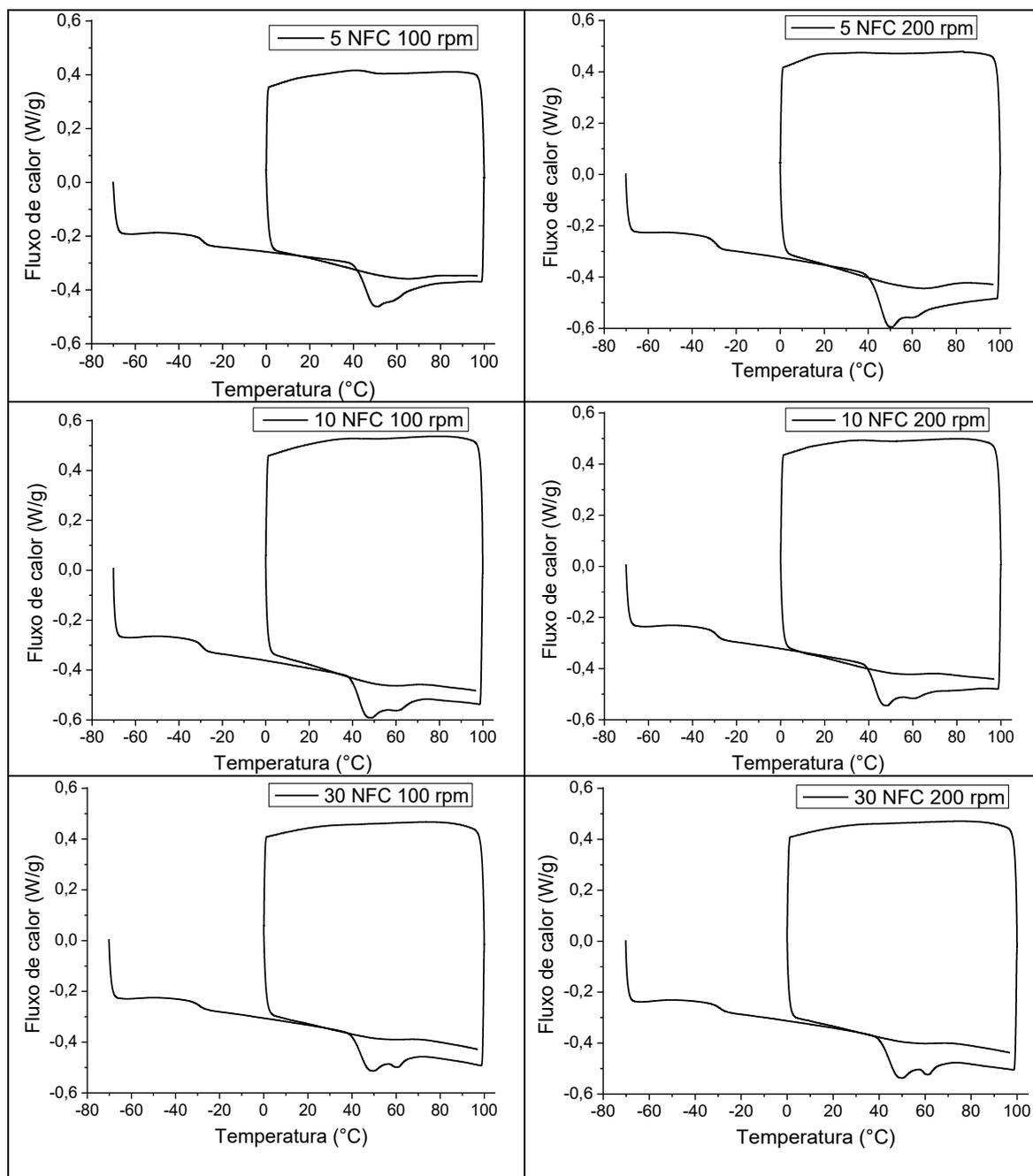


## APÊNDICE A

Curvas completas de DSC para as amostras analisadas no trabalho de mestrado.









## APÊNDICE B

A figura abaixo ilustra como foram calculados às propriedades termogravimétrica dos compósitos.

