



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Paulo Sérgio Alexandre Nunes Filho

**Desenvolvimento de materiais à base de poli(ácido láctico) e fibra de
celulose refinada com e sem XNBR**

Rio de Janeiro

2024

Paulo Sérgio Alexandre Nunes Filho

Desenvolvimento de materiais à base de poli(ácido láctico) e fibra de celulose refinada com e sem XNBR

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Área de Concentração: Polímeros.



Orientadora: Prof. Dra. Ana Maria Furtado de Sousa
Coorientadora: Prof. Dra. Ana Lúcia Nazareth da Silva

Rio de Janeiro

2024

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

N972 Nunes Filho, Paulo Sérgio Alexandre.

Desenvolvimento de materiais à base de poli(ácido láctico) e fibra de celulose refinada com e sem XNBR. – 2024.
79 f.

Orientador (a): Ana Maria Furtado de Sousa
Ana Lúcia Nazareth da Silva

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Biopolímeros – Teses. 2. Polímeros – Teses. 3. Fibras – Teses. I.
Sousa, Ana Maria Furtado de. II. Silva, Ana Lúcia Nazareth da. III.
Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV.
Título.

CDU 577.11

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.



Assinatura

06/03/2024
Data

Paulo Sérgio Alexandre Nunes Filho

Desenvolvimento de materiais à base de poli(ácido láctico) e fibra de celulose refinada com e sem XNBR

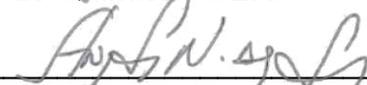
Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Química Ambiental.

Aprovada em 16 de janeiro de 2024.

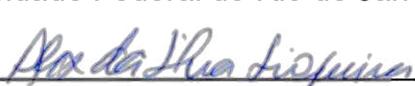
Banca Examinadora:



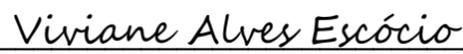
Prof^ª. Dr^ª Ana Maria Furtado de Sousa (Orientadora)
Instituto de Química - UERJ



Prof^ª. Dr^ª Ana Lúcia Nazareth da Silva (Coorientadora)
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof. Dr. Alex da Silva Sirqueira – Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias - UERJ



Prof^ª. Dra. Viviane Alves Escócio
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2024

Dedico este trabalho à minha esposa, Raiany Stein, e à minha filha, Mariana Nunes Stein, pelo constante apoio e inspiração. Aos meus pais, Paulo Sérgio Alexandre Nunes e Maria da Guia, aos meus irmãos, José Paulo e Patrícia Stephany, e aos meus amigos e familiares, expresso minha gratidão pelo apoio contínuo ao longo desta jornada acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha esposa, Raiany Stein, e à minha filha, Mariana Nunes Stein, por estarem comigo e por me proporcionarem o suporte necessário para enfrentar os desafios que surgiram ao longo da produção deste trabalho. Aos meus pais, irmãos e amigos, agradeço por todo incentivo e suporte durante esta jornada.

À professora Ana Maria Furtado, expresso minha gratidão pela orientação, ensinamentos e dedicação, os quais foram fundamentais para o bom desenvolvimento e conclusão deste trabalho. Agradeço também pela atenção e compreensão em momentos que considero desafiadores ao longo do processo.

Professora Ana Lúcia Nazareth, minha coorientadora, agradeço pela orientação e suporte no desenvolvimento deste trabalho. À professora Angela Sanches Rocha, minha orientadora de graduação, amiga e incentivadora para cursar o mestrado no PPGQ-UERJ, expresso minha sincera gratidão.

À Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), agradeço por proporcionar um ambiente de desenvolvimento humano, técnico-científico e excelência profissional. Ao Instituto de Macromoléculas Eloisa Mano (IMA-UFRJ), onde parte deste trabalho foi realizado, agradeço pela oportunidade.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), como a agência de fomento na qual fui bolsista, expresso minha gratidão. Sem essa ajuda, a conclusão deste trabalho teria sido muito mais difícil.

Os filósofos têm apenas interpretado o mundo de maneiras diferentes; a questão, porém, é transformá-lo.

Karl Marx

RESUMO

NUNES FILHO, P. S. A. *Desenvolvimento de materiais à base de poli(ácido láctico) e fibra de celulose refinada contendo, ou não, borracha XNBR*. 2023. 78f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2023.

Em um mundo que busca cada vez mais substituir materiais prejudiciais ao meio ambiente por alternativas bioamigáveis, o poli(ácido láctico) (PLA) surge como um biopolímero termoplástico produzido a partir de matéria-prima renovável, sendo, atualmente, uma opção para substituição de materiais plásticos de origem fóssil. No entanto, apesar de suas características biodegradáveis e potencial de compostabilidade, o PLA exibe comportamento frágil à temperatura ambiente. Neste contexto, o presente trabalho propõe a preparação de compósitos baseados em poli(ácido láctico) (PLA), com o intuito de explorar vantagens ao incorporar celulose mecanicamente processada e mecanicamente processada e revestida com borracha nitrílica carboxilada (XNBR) à matriz polimérica. Foram estudados os efeitos do grau de refino de 40-45° SR (Shopper-Rigler) ao qual as fibras de celulose foram submetidas, sendo comparadas com fibras de celulose não refinada e refinadas recobertas com XNBR. As propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e reológicas foram analisadas para ambos os tipos de compósitos, comparando-os entre si e com o PLA puro. O trabalho também se propõe a avaliar o teor de celulose refinada e modificada com XNBR, e os efeitos provenientes dos diferentes teores sobre as propriedades anteriormente mencionadas, tomando o PLA puro como referência. Dessa forma, os resultados obtidos contribuem para o desenvolvimento de materiais mais sustentáveis, considerando a busca por soluções bioamigáveis na substituição de plásticos convencionais.

Palavras-chave: poli(ácido láctico); fibra de celulose; borracha nitrílica carboxilada; compósito

ABSTRACT

NUNES FILHO, P. S. A. *Development of poly(lactic acid)-based materials and refined cellulose fiber containing, or not, XNBR rubber*. 2023. 78f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2023.

In a world increasingly focused on replacing environmentally harmful materials with bio-friendly alternatives, poly(lactic acid) (PLA) emerges as a thermoplastic biopolymer produced from renewable raw materials, currently serving as an option for substituting fossil-based plastic materials. However, despite its biodegradable characteristics and potential for compostability, PLA exhibits brittle behavior at room temperature. In this context, this study proposes the preparation of composites based on poly(lactic acid) (PLA) with the aim of exploring advantages by incorporating mechanically processed cellulose and mechanically processed cellulose coated with carboxylated nitrile rubber (XNBR) into the polymeric matrix. The effects of the refining degree of 40-45° SR (Shopper-Rigler) to which the cellulose fibers were subjected were investigated, comparing them with non-refined cellulose fibers and refined fibers coated with XNBR. Mechanical, thermal, morphological, and rheological properties were analyzed for both types of composites, comparing them with each other and with pure PLA. The study also aims to evaluate the content of refined cellulose modified with XNBR and the effects of different levels on the aforementioned properties, using pure PLA as a reference. Thus, the obtained results contribute to the development of more sustainable materials, considering the search for bio-friendly solutions in the replacement of conventional plastics.

Keywords: poly(lactic acid); cellulose fiber; carboxylated nitrile rubber; composite

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Ciclo de vida do PLA	18
Figura 2	Estrutura química do PLA	18
Figura 3	Resultado da busca feita na base de dados <i>Science direct</i>	19
Figura 4	Principais exportadores de celulose em 2021(US\$ BILHÕES) .	20
Figura 5	Estrutura da celulose	21
Figura 6	Estrutura fibrilar da parede celular	21
Figura 7	Estrutura molecular da XNBR	22
Figura 8	Resultado da busca feita na base de dados Science direct para <i>Cellulose</i> e <i>PLA</i>	25
Figura 9	Resultado da busca feita na base de dados Science direct para PLA e rubber	29
Figura 10	(a) Mecanismo de refino da celulose; (b) Forças durante o refino	32
Figura 11	Representação e imagens por microscopia das camadas da parede da Fibra vegetal	33
Figura 12	Diagrama de blocos contendo as etapas experimentais desenvolvidas no laboratório	36
Figura 13	Refinador REGMED MD-300 localizado na planta piloto da Teadit	37
Figura 14	Configuração da rosca extrusora TeckTril DCT-20d usada nesta dissertação	40
Figura 15	FTIR-ATR da amostra de PLA-pellet	46
Figura 16	TGA/DTG da amostra de PLA-pellet	46
Figura 17	Espectro de FTIR-ATR da borracha XNBR	48
Figura 18	TGA/DTG da amostra XNBR	49
Figura 19	Fotografias das fibras obtidas por SEM	50
Figura 20	Comparação dos espectros de FTIR-ATR das celuloses CNR e CR .	51
Figura 21	TGA/DTG da amostra CNR	52
Figura 22	TGA/DTG da amostra CR	52
Figura 23	Espectro de FTIR-ATR da amostra XCR	54
Figura 24	TGA/DTG da amostra XCR	54
Figura 25	Fotografias das fibras com adição de XNBR obtidas por SEM	56
Figura 26	FTIR-ATR: (a) PLA, CR-8 e CR e (b) PLA, CNR-2, CNR	57

Figura 27	FTIR para o compósito PLA/CR/XNBR	58
Figura 28	Perda de massa (TGA) para PLA puro, PLA/CNR, PLA/XCR e PLA/CR	59
Figura 29	Primeira derivada (DTG) em função da temperatura para PLA puro, PLA/CNR, PLA/XCR e PLA/CR	60
Figura 30	Microscopia SEM para o PLA e Compósitos	62
Figura 31	(a)Módulo Elástico e (b)Tensão no Escoamento para o PLA e compósitos com fibra refinada e não refinada	64
Figura 32	(a) Módulo Elástico e (b) Tensão no Escoamento para os compósitos com fibra CR e XCR	65
Figura 33	Resistência ao impacto para compósitos com fibras CR e XCR	67
Figura 34	Módulo Elástico (G') para PLA e compósitos contendo fibras CR, CNR e XCR	69
Figura 35	Módulo Viscoso (G'') para o PLA e compósitos contendo fibras CR, CNR e XCR	70
Figura 36	Viscosidade complexa (η^*) para PLA e compósitos	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Formulações PLA processado e dos compósitos de PLA e celulosos	39
Tabela 2	Parâmetros aplicados no processo de injeção	40
Tabela 3	Temperaturas referentes à perda de massa de 25, 50, e 75%: Comparação entre os dados do PLA 2003 desta dissertação com os dados de Coppola <i>et al</i> (2018)	47
Tabela 4	Resumo da caracterização térmica das celulosos CNR e CR por TGA	53
Tabela 5	Temperaturas das amostras XCR, CR e XNBR por TGA	55
Tabela 6	Razão CR/XNBR calculado a partir dos dados obtidos pelo TGA	55
Tabela 7	Resumo da caracterização térmica das amostras PLA puro, PLA/CNR, PLA/CR e PLA/XCR por TGA	60

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	13
1	OBJETIVOS	16
1.1	Objetivo geral	16
1.2	Objetivos específicos	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Poli(ácido láctico)	17
2.2	Celulose	19
2.3	Borracha Nitrílica Carboxilada	22
2.4	Compósitos à base de PLA e Celulose	23
2.5	Compósitos à base de PLA e Borracha	28
2.6	Processo de refino mecânico	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	Materiais	34
3.2	Equipamentos	34
3.3	Planejamento Experimental	35
3.4	Processo de Refino da celulose	36
3.5	Adição da XNBR a celulose refinada por coagulação	38
3.6	Preparo do PLA processado e dos compósitos de PLA/CR, PLA/CNR e PLA/XCR	39
3.7	Caracterizações das fibras, polímeros e compósitos	40
3.8	Análise dos dados	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1	Caracterização das matérias primas	45
4.2	Caracterização dos compósitos de PLA/Celulose e PLA/Celulose/XNBR	57
	CONCLUSÕES	73
	REFERÊNCIAS	75

INTRODUÇÃO

Uma das problemáticas da sociedade contemporânea é a elevada taxa de consumo e, como consequência, existe a necessidade de se ter um descarte adequado dos resíduos produzidos, desde a etapa industrial até o momento final de uso pelo consumidor. Como exemplo, o descarte inadequado de produtos plásticos agrava os problemas ambientais, visto que a maioria destes materiais são de origem fóssil e possuem elevado tempo de decomposição (Mujtaba *et al.*, 2022; Virtanen *et al.*, 2016).

Organizações que visam a proteção do meio ambiente, como a WWF - Brasil, Fundo Mundial para a Natureza (https://www.wwf.org.br/participe/peticao_oceano_sem_plastico/), afirmam que em 2050 haverá mais plásticos do que peixes nos oceanos, e que a contaminação por plástico pode trazer danos graves aos ecossistemas marinhos. A responsabilidade com o meio ambiente já é pauta recorrente entre as maiores lideranças mundiais. Nos anos de 2021 e 2022 foram realizadas as Conferências das Partes (COPs) de números 26 e 27, que são importantes reuniões sobre mudanças climáticas da atualidade, sendo realizadas desde o ano de 1995. As COPs têm como objetivo a discussão sobre a diminuição e estabilização da emissão de gases de efeito estufa na atmosfera a fim de evitar desastres oriundos da ação humana no clima. A mitigação dos efeitos das mudanças climáticas envolve a preservação ambiental, inovação tecnológica, utilização de fontes de energia renováveis, com foco na otimização de processos para que dessa forma as tornem mais eficientes. Portanto, observa-se o interesse em pesquisas envolvendo biomateriais, materiais de origem renovável ou biodegradáveis, como alternativa para a substituição de polímeros não-biodegradáveis.

O poli(ácido láctico) (PLA) é um biopolímero termoplástico produzido a partir do ácido láctico, um produto da fermentação de matéria-prima agrícola, e que se mostra como uma alternativa de uso. O PLA possui boas propriedades mecânicas no que tange ao módulo elástico e tensão na ruptura, mas, por outro lado, tem o comportamento frágil à temperatura ambiente. Motivado pelo seu caráter de

biodegradabilidade e compostabilidade, o desenvolvimento de estudos sobre o PLA vem sendo amplamente difundidos na literatura (Mckeown, 2020).

A celulose é um dos biopolímeros mais abundantes na Terra, ocorrendo em madeira, algodão, cânhamo entre outros vegetais. Ela também pode ser sintetizada por algas, tunicados e algumas bactérias. As fibras de celulose são excelente material de reforço e ecologicamente interessante frente às fibras sintéticas, tais como as fibras de carbono e de vidro (Hamad *et al*, 2018).

O refino mecânico da celulose é uma técnica amplamente usada na indústria de papel por prover a modificação da celulose através da ação de forças de cisalhamento e de compressão, gerando melhoras significativas nas propriedades mecânicas da fibra (Chen *et al.*, 2016; Gharehkhani *et al.*, 2015). Apesar das vantagens técnicas possíveis de se obter com este processo, não existem trabalhos voltados à avaliação do processo de refino aplicado à celulose usada na produção de compósitos. Pesquisa feita em janeiro de 2023 na base de pesquisa “Science direct”, cujo acesso foi concedido pela CAPES por meio de conexão remota fornecida pela Comunidade Acadêmica Federada (CAFe), com TITLE-ABS-KEY (Cellulose) AND (mechanical) AND (*refining*), aplicada no período de 2013 até 2023, resultou em 55 artigos e 3 revisões, porém, nenhum destes trabalhos são voltados ao uso da celulose em compósitos poliméricos.

Com o intuito de contribuir para o desenvolvimento científico e tecnológico e motivado por essa temática e seus desafios, o presente trabalho visa desenvolver e caracterizar compósitos feitos a partir da mistura PLA com celulose tratada em refinador de discos. Além disso, visa-se contribuir com o aumento da tenacidade do PLA, a ideia é avaliar também a incorporação de borracha adicionada à fibra de celulose, escolhendo-se a borracha nitrílica carboxilada, XNBR.

A XNBR é um terpolímero composto por acrilonitrila, butadieno e um terceiro monômero contendo grupos carboxila, como os ácidos acrílico e metacrílico. Desta forma, ela contém vários tipos de grupos funcionais ativos, ou seja, os grupos nitrila ($-CN$), carboxila ($-COOH$) e alceno. Todos esses grupos podem são potenciais participantes de ligações cruzadas, formando principalmente ligações covalentes e iônicas (Krzemińska *et al*, 2020). A possibilidade de formação de ligação cruzada puramente iônica é interessante, neste estudo, já que esses domínios iônicos se

reúnem em estruturas superiores conhecidas como múltiplos que, por sua vez, formam aglomerados que podem se dissociar e se associar em função da temperatura, demonstrando sua natureza reversível (Utrera-Barrios *et al*, 2020).

Pesquisa feita em janeiro de 2023 na base de pesquisa “Science direct”, acesso foi concedido pela CAPES, com TÍTULO (PLA) AND (*cellulose*) and (fibers), restrito ao período de 2013 até 2022, resultou em somente 16 documentos, sendo que 9 estudaram composições de PLA/celulose e os demais eram misturas de PLA com polietileno (PE), polipropileno (PP), poliuretano (PU) e polihidroxibutirato (PHB). Com relação aos artigos que estudaram PLA/Celulose, nenhum deles foi similar ao estudo proposto, como também não foi encontrado trabalho que tenha associado o uso de qualquer borracha em conjunto com a celulose.

Diante deste cenário, a presente dissertação visa avaliar o efeito da adição de fibras, tratadas e não tratadas mecanicamente, fibras refinadas e revestidas com borracha nitrílica carboxilada (XNBR), na produção de compósitos à base de PLA.

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral verificar se há vantagens técnicas em usar a celulose tratada por refino mecânico e/ou revestidas com borracha nitrílica carboxilada (XNBR) na produção de compósitos de poli(ácido láctico) (PLA).

1.2. Objetivos específicos

- Estudar o efeito da adição de celulose refinada com grau de refino de 40-45°SR (Shopper-Riegler) em matriz de PLA, comparando com a celulose não refinada, sobre as propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e reológicas.

- Verificar o grau de uniformidade da adição da XNBR na celulose refinada pelo processo de coagulação através das análises de termogravimetria e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

- Estudar o efeito da adição de celulose refinada com grau de refino de 40-45°SR (Shopper-Riegler) e modificada com a adição de XNBR em matriz de PLA, comparando com a celulose refinada sem a borracha, sobre as propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e reológicas.

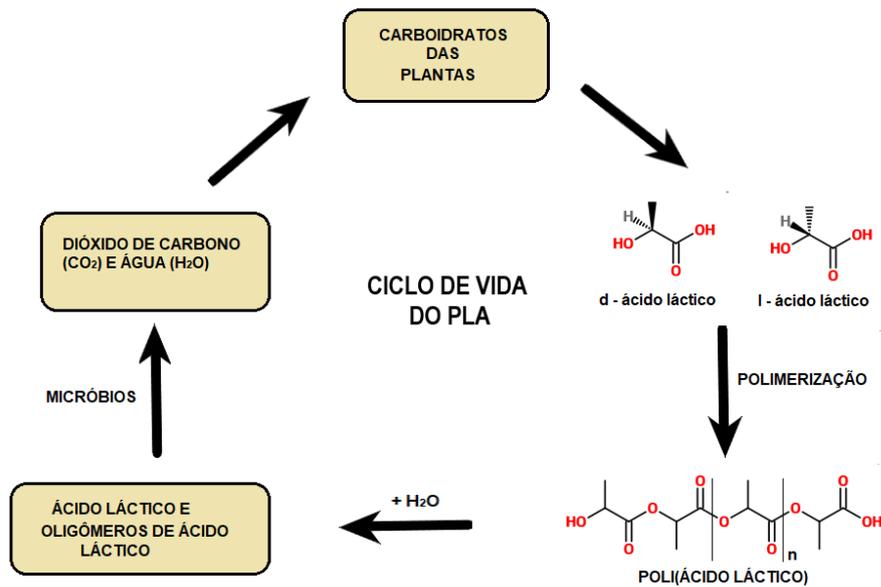
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Poli(ácido láctico)

A utilização de materiais poliméricos é uma realidade consolidada na sociedade atual. Produtos à base de termoplásticos são essenciais no nosso dia a dia, sendo praticamente impossível eliminar completamente o seu uso (Geyer; Jambeck; Law, 2017). Ao longo da última década, questões que circundam a produção, consumo e descarte de plásticos vêm sendo tema de debates e polêmicas. Normalmente esses polímeros provenientes do petróleo ficam dispostos na natureza durante muitos anos, o que é um agravante para problemas ambientais de poluição. Além da reciclagem, uma alternativa de minimizar esse impacto é a procura de polímeros que tenham um tempo de degradação menor e com desempenho semelhante, ou melhor, aos materiais tradicionalmente utilizados pela indústria. Entre os biopolímeros mais conhecidos está o poli(ácido láctico), PLA, que é um poliéster biodegradável, proveniente de matéria-prima renovável, que apresenta boa processabilidade e propriedades mecânicas (Marais *et al*, 2012; Saba; Jawaid; Al-othman, 2017; Hamad *et al*, 2018; Kyutoku *et al*, 2019). A Figura 1 ilustra o ciclo de vida do PLA.

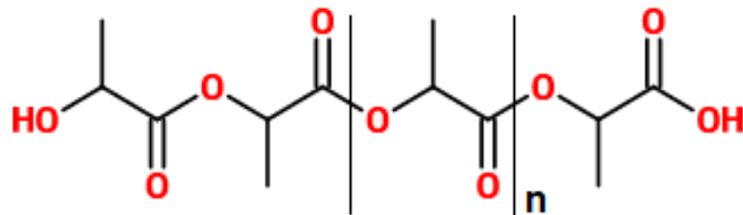
O PLA é um poliéster alifático semicristalino cuja estrutura química está presente na Figura 2. Ele é obtido através da polimerização via abertura de anel do lactídeo. Este processo se dá inicialmente pela polimerização direta do ácido láctico formando os oligômeros que, em seguida, sofrem o processo de despolimerização, formando o lactídeo. Em seguida, este lactídeo é novamente polimerizado produzindo polímeros com alta massa molar (Hamad *et al*, 2018). O PLA pode apresentar dois estereo-isômeros denominados poli(L-ácido láctico) e poli(D-ácido láctico), que são representados pelas siglas PLLA e PDLA, respectivamente.

Figura 1 – Ciclo de vida do PLA.



Fonte: O Autor, 2023, adaptado de Saba; Jawaid; Al-othman, 2017.

Figura 2 - Estrutura química do PLA.

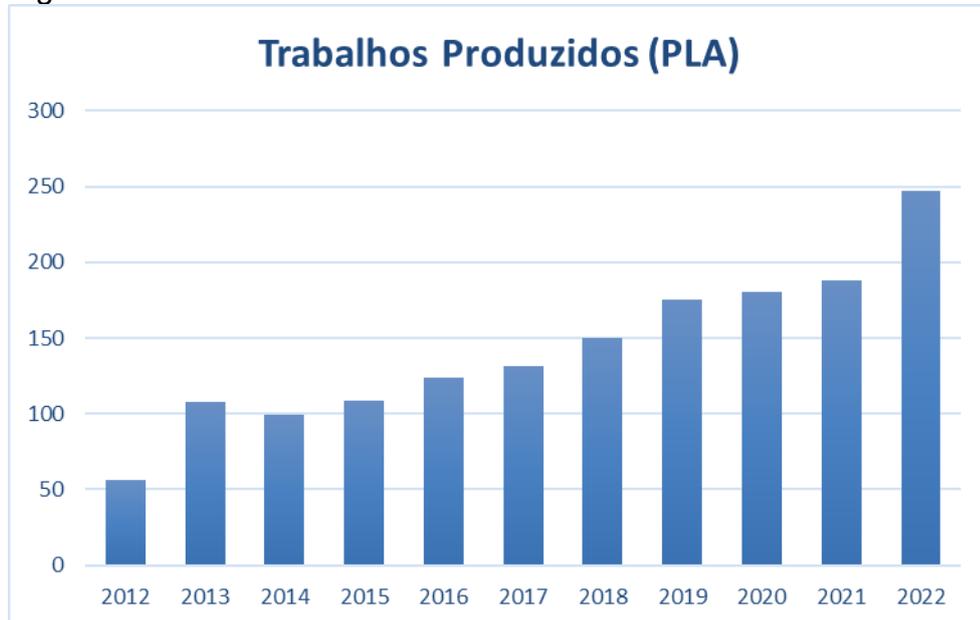


Fonte: O Autor, 2023.

O PLA possui uma extensa gama de aplicações que vão desde embalagens e materiais voltados a aplicações biomédicas até a produção de bens mais duráveis na indústria automotiva e de produtos elétricos e eletrônicos (Saba; Jawaid; Al-Othman, 2017; Marais *et al*, 2012). No entanto, o comportamento frágil à temperatura ambiente, além das baixas estabilidade térmica e taxa de cristalização, limitam o uso do PLA, motivando muitas pesquisas desenvolvidas para minimizar essas deficiências (Xiang *et al*, 2020). O grande interesse da comunidade científica sobre o PLA pode ser visto na Figura 3, que mostra o resultado da busca feita na base de pesquisa “Science direct”, cujo acesso foi concedido pela CAPES, com TITLE (PLA), sendo encontrados 1567 trabalhos entre os anos de 2012 e 2022. Observa-se uma tendência de aumento de pesquisas sobre o PLA, com um

crescimento de aproximadamente 500% comparando os anos de 2022 e 2012. Considerando o mesmo período de 2012 a 2022, novas pesquisas foram feitas na base de dados “Science direct com “TITLE (PLA) AND TITLE (CELLULOSE) AND TITLE (FIBER)” e com “TITLE (PLA) AND TITLE (RUBBER)” resultaram em 16 e 14 documentos, respectivamente, ou seja, aproximadamente 1% do total das pesquisas realizadas, o que mostra a carência de estudos voltados a este tipo de biocompósito.

Figura 3 – Resultado da busca feita na base de dados *Science direct*.



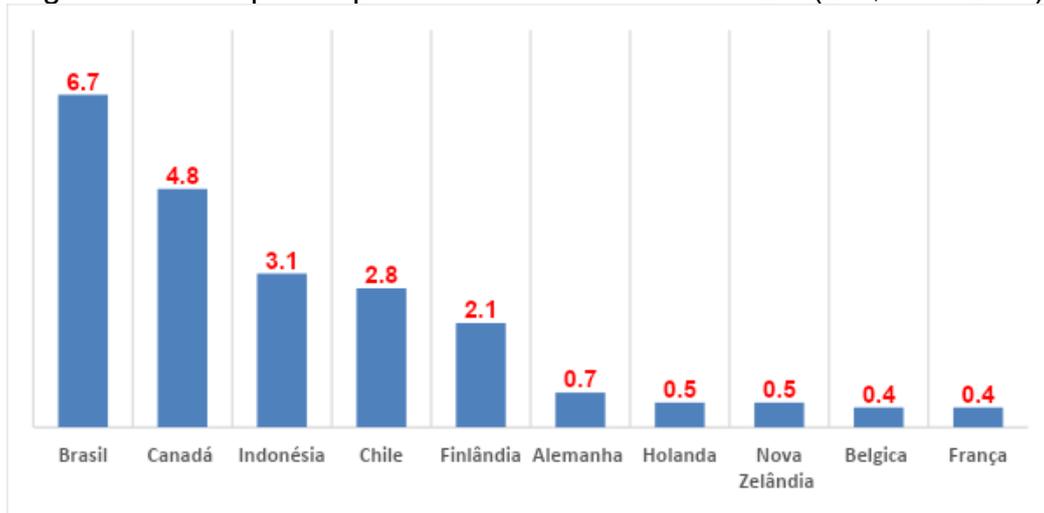
Fonte: O Autor, 2023.

2.2. Celulose

O Relatório feito em conjunto pelas organizações “Empresa de Pesquisa Energética (EPE)”, “*International Energy Agency* “(IEA) e a “Industria Brasileira de Árvores” (IBÁ) reporta que o Brasil é um dos principais países do mundo no que se refere à produção e exportação de celulose. De acordo com os dados divulgados pela IBÁ, o Brasil produziu 22,5 milhões de toneladas de celulose em 2021, e exportou 15,7 milhões de toneladas no mesmo ano, sendo o maior exportador dessa *comodity*. Essa quantidade de celulose exportada representou um valor de

6,7 bilhões de dólares no ano de 2021, tendo a China e os EUA como principais destinos da produção brasileira (IBÁ, 2022). A Figura 4 apresenta os maiores exportadores de celulose do mundo no ano de 2021.

Figura 4 – Principais exportadores de celulose em 2021(US\$ BILHÕES).



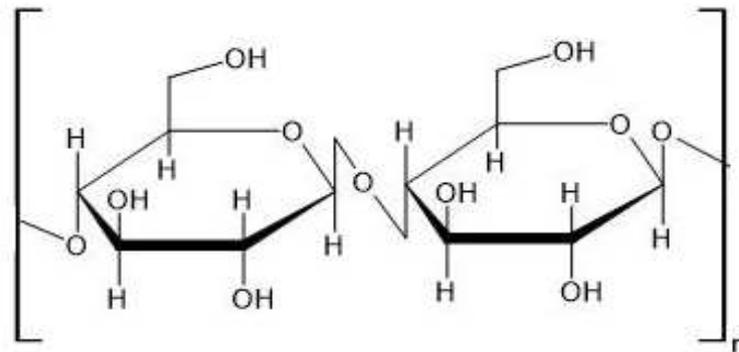
Fonte: O Autor, 2023, adaptado do IBA, 2022.

A celulose é um polímero natural, biodegradável e encontrado em abundância na natureza. Ela é um polissacarídeo formado por unidades repetidas de glicose, unidas através de ligações glicosídicas β -1,4, conforme ilustra a Figura 5 (Gharehkhani *et al*, 2014; Mujtaba *et al*, 2022). Esse biopolímero é obtido através de plantas e bactérias, sendo as plantas, madeira e biomassa de resíduos agrícolas lignocelulósicos as principais fontes para se produzir celulose comercialmente (DEB *et al*, 2021; Mujtaba *et al*, 2022). Segundo Moura *et al* (2020), o eucalipto é uma das principais fontes de fibra de celulose no Brasil. Existem diversas formas comerciais da celulose, por exemplo: microcelulose, nanocelulose, celulose nanowhiskers, microfibrilas, nanofibrilas e celuloses de fibras longas e curtas etc. (Mujtaba *et al*, 2022; Luzi *et al*, 2019). O presente trabalho, se propõe à utilização de fibras curtas de celulose mecanicamente refinada.

As madeiras são um aglomerado tridimensional de fibras, onde os principais componentes são a celulose, hemicelulose e lignina (Getme *et al*, 2020). As cadeias das moléculas de celulose organizam-se em fibrilas elementares que possuem diâmetros de cerca de 3,5 nm, e cada uma dessas fibrilas elementares pode conter até 40 cadeias de celulose (Figura 6). Essas microfibrilas podem ser

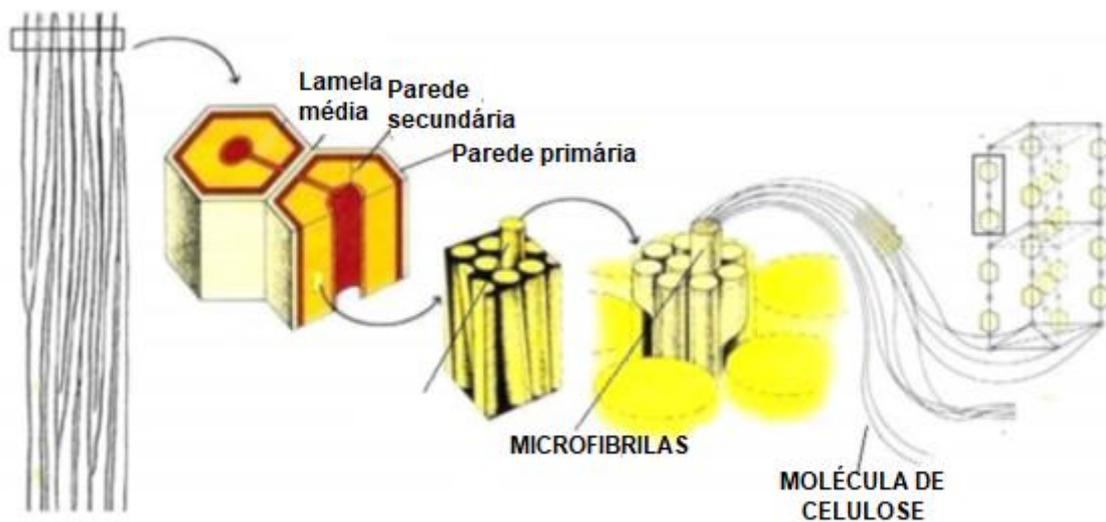
formadas a partir da agregação de fibrilas elementares e alcançar diâmetros entre 10 e 35 nm. Por fim, as macrofibrilas, formadas por agregação de microfibrilas, são torcidas em torno do eixo da parede celular e que recebe o nome de ângulo microfibrilar (Gharehkhani *et al*, 2014).

Figura 5 – Estrutura da celulose.



Fonte: O Autor, 2023.

Figura 6 – Estrutura fibrilar da parede celular.



Fonte: O Autor, 2023, adaptado de Gharehkhani *et al*, 2014.

Os grupos hidroxila ($-\text{OH}$) presentes na estrutura molecular da celulose fornecem propriedades interessantes, tais como alto módulo elástico e resistência à tração devido às fortes interações causadas por ligações de hidrogênio entre as moléculas (Luzi *et al.*, 2019; Sun *et al.*, 2022). Apesar de possuir vantagens em suas propriedades mecânicas e de caráter comercial, como o baixo custo comparado às fibras sintéticas, as fibras celulósicas apresentam algumas

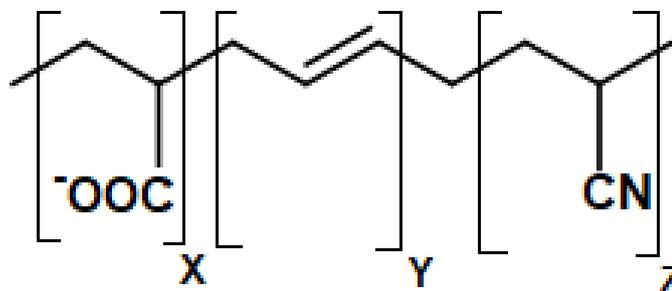
desvantagens como a alta afinidade por água, ser inflamável e ter baixa resistência ao calor (Deb; Jafferson, 2021; Sun *et al.*, 2022).

As composições poliméricas que utilizam celulose têm cada vez mais espaço na indústria, tais compósitos por apresentarem baixo dano ambiental, são nomeados como “bioamigáveis” (Sudamrao; Getme; Patel, 2020). Devido às boas propriedades mecânicas e físicas que a celulose possui, suas fibras são excelentes candidatas à substituição de fibras sintéticas e pode ter grande espaço em indústrias de alimentos, biomedicina, cosméticos etc. (Mujtaba *et al.*, 2022)

2.3. Borracha Nitrílica Carboxilada

A borracha nitrílica carboxilada (XNBR) é produzida, a partir da polimerização dos monômeros butadieno, acrilonitrila e ácido metacrílico (Ai *et al.*, 2017). Deste modo, a XNBR é uma variação da borracha nitrílica (NBR), apresentando propriedades similares, porém, com comportamentos de resistência à abrasão, à tração, ao rasgo e química superiores quando comparado à NBR (Cossa *et al.*, 2014). Possui em sua estrutura importantes grupamentos funcionais, tais como grupo nitrila ($-\text{CN}$), grupo carboxílico ($-\text{COOH}$) e também grupamentos alquenos (Laskowska *et al.*, 2014). A Figura 7 apresenta a estrutura molecular da XNBR.

Figura 7 – Estrutura molecular da XNBR.



Fonte: O Autor, 2023.

Um destaque especial para a XNBR, como ressalta Cossa *et al.* (2014), é que a presença dos grupos carboxílicos ao longo da cadeia polimérica também fornece sítios ativos extras para a cura. Os grupos carboxílicos laterais podem

realizar ligações iônicas cruzadas com alguns agentes de cura, como os óxidos de alguns metais multivalentes, sendo os principais: ZnO, MgO, CaO. A reticulação ocorre a partir da formação de sais dos metais supracitados anteriormente (Laskowska *et al.*, 2014). Dessa forma, a borracha nitrílica apresenta mais de uma possibilidade para cura, pois possui, para sua reticulação, dois sítios ativos, sendo eles: a cadeia carbônica com a utilização de peróxidos ou enxofre e através dos grupamentos carboxílicos com a formação de ligações do tipo iônica, como foi ressaltado anteriormente (Cossa *et al.*, 2014). Segundo Nascimento *et al.* (2019), os grupos carboxílicos da XNBR correspondem a aproximadamente 7%, sendo a borracha comercializada com diferentes quantidades de acrilonitrila e viscosidades Mooney.

2.4. Compósitos à base de PLA e Celulose

Tendo em vista as mudanças relacionadas ao clima e a preservação do ambiente são questões de muita relevância, o presente trabalho visou avaliar as propriedades de compósitos baseados em PLA que em sua formulação possuem fibras de celulose refinada e não refinada. Na contemporaneidade, os resíduos oriundos da indústria agrícola são um problema, entretanto, tem-se a oportunidade da utilização das fibras oriundas dessa indústria como as de origem da cana-de-açúcar, palha de arroz, banana, coco, etc, para a produção de celulose. (Nampitch, 2021).

A utilização de fibras de celulose é uma estratégia para se obter um resultado satisfatório no que se refere ao aperfeiçoamento das propriedades mecânicas do PLA, que são limitadas (Ruz-Cruz *et al.*; 2022). Dessa forma, para uma melhor compreensão dos efeitos da adição de fibras, em especial fibras de celulose, buscou-se na base de pesquisa “Science Direct”, trabalhos que pudessem elucidar essa questão. A pesquisa na plataforma digital foi realizada de forma semelhante às buscas descritas no presente trabalho, com a diferença apenas nas palavras utilizadas, que neste caso foram: (PLA) AND (FIBER). Aplicada aos anos entre 2012 e 2022, um total de 990 resultados foram obtidos.

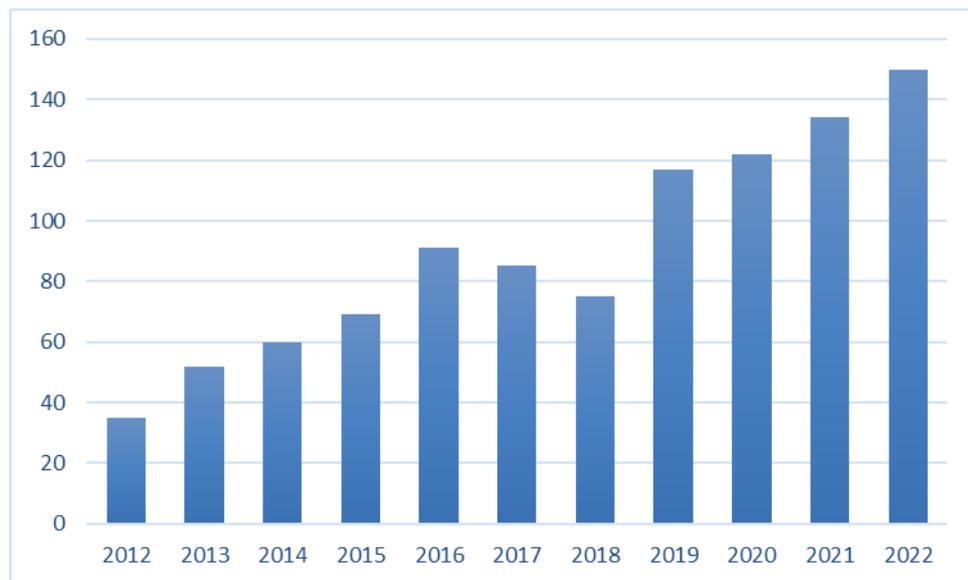
Tendo em vista o grande número de trabalhos publicados, buscou-se uma especificação maior utilizando-se para a busca TITLE-ABS-KEY (PLA) AND (CELLULOSE), o número de publicações obtidos na base de busca “Science Direct” foi de 419 trabalhos, um número mais restrito que o anterior. Após o levantamento dos dados, observou-se que a realização de trabalhos usando celulose incorporada ao PLA apresenta uma tendência de crescimento, conforme mostra a Figura 8, especialmente nos anos entre 2020 e 2022, momento em que o mundo inteiro foi abalado pela crise da pandemia de Covid-19. Esse fenômeno pode nos indicar uma preocupação por parte de pesquisadores em estudar uma nova gama de materiais ecologicamente viáveis para uma possível transição de materiais poliméricos (Ibrahim *et al.*, 2021).

Dentre os muitos trabalhos produzidos, foi possível observar a incorporação de fibras naturais de origens das mais diversas, tais como o artigo de revisão de Deb *et al.* (2021), que buscou em sua publicação a exploração de diferentes fibras naturais que podem ser extraídas de folhas de subprodutos agrícolas (pó de café, farelo de arroz, celulose etc.) para a produção de compósitos à base de PLA que podem ser de interesse para impressão 3D. O trabalho supracitado buscou, além da preparação dos compósitos à base fibras naturais de diferentes origens (coco, farinha de madeira, bambu etc.), a investigação no aperfeiçoamento de suas propriedades, tais quais, propriedades mecânicas (módulo de Young, elasticidade etc.). Este trabalho, entre outras coisas, relata que fibras de cânhamo e linho apresentam boa resistência, em comparação com as outras fibras naturais estudadas e que as fibras de filamentos de madeira não são interessantes do ponto de vista comercial, pois apresentam baixa adesão entre as camadas.

Kumar *et al.* (2022) realizaram um trabalho voltado para a produção de compósitos à base de PLA e fibras naturais oriundas da palha de arroz, tratadas e não tratadas quimicamente com hidróxido de sódio (NaOH). Este trabalho teve como objetivo a melhoria da resistência mecânica (resistência ao impacto e dureza) do material produzido. O tratamento químico com NaOH feito nas fibras utilizadas para a produção do compósito indicou uma diminuição na resistência ao impacto conforme aumentava-se o percentual em massa das fibras. Já a fibra sem tratamento incorporada ao PLA apresentou um aumento no valor do impacto com adição de fibra até 20% em massa, e acima desse valor percentual em massa foi

observado uma diminuição resultando em valores menores até mesmo que do PLA puro. A adição das fibras para a produção dos compósitos resultou em um aumento na dureza tanto para as fibras tratadas com NaOH, como para as fibras sem tratamento.

Figura 8 – Resultado da busca feita na base de dados Science direct para *Cellulose e PLA*.



Fonte: O Autor, 2023.

Esse levantamento bibliográfico feito a respeito de compósitos utilizando PLA e celulose mostrou que os trabalhos utilizaram diferentes formas de celulose. Por exemplo, no trabalho desenvolvido por Ruz-Cruz *et al.* (2022) visou preparar compósitos de PLA utilizando diferentes proporções de microfibras de celulose e nanocristais de celulose, sendo caracterizadas as propriedades térmicas e mecânicas dos biocompósitos. A substituição de microfibras por nanocristais na faixa de 1 a 5% modificaram de forma considerável as propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos. Um aumento na estabilidade térmica foi observado, como também nas propriedades mecânicas sendo, por exemplo, reportado que o módulo de armazenamento aumentou cerca de 35% e o de flexão em 40%, ambos na temperatura ambiente.

Zabidi *et al.* (2022) prepararam filmes ativos e sensíveis à mudança de pH à base de PLA/celulose nanofibrilada com diferentes teores de óleos (timol e curry). O processo utilizado para produzir os filmes foi por evaporação de solvente

(casting), sendo caracterizados quanto às suas propriedades físicas, mecânicas e térmicas. A adição de nanocelulose diminuiu a resistência à tração, entretanto houve um aumento da flexibilidade dos filmes devido ao efeito plastificante dos óleos essenciais (OE). Os filmes de PLA/EO e PLA/NFC/EO contendo curry apresentaram resistência ligeiramente superior aos filmes com timol. A avaliação térmica mostrou que o filme PLA puro teve uma temperatura máxima de degradação maior que os filmes ativos PLA/EO e PLA/NFC/EO. Com relação à sensibilidade ao pH, os filmes ativos de PLA/EO e PLA/NFC/EO contendo antocianina mudaram de cor em pH 2,0 e 14,0. Além disso, os filmes de PLA/NFC com timol e antocianina inibiram melhor o crescimento do fungo na amostra de tomate cereja do que os filmes de PLA/NFC com curry e antocianina.

Sucinda *et al.*(2021) produziram um material para embalagens com excelentes propriedades mecânicas e físico-químicas, biodegradável e com proteção ultravioleta (UV) à base de PLA e celulose na forma de nanowhiskers (NWCs). Para isso, o estudo foi feito variando a concentração da NWC em 0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0%, em massa. O método de produção dos filmes foi por evaporação de solvente. Através da avaliação da morfologia dos filmes por SEM, foi possível verificar que houve uma boa dispersão de NWC na matriz PLA somente para as concentrações de NWC de 0,5–1,5%. De modo geral, todas as amostras de filmes exibiram boa estabilidade térmica em torno de 343–359°C. O filme PLA contendo 1,0%, em massa, de NWC apresentou a maior cristalinidade (50%) e resistência à tração e módulo elástico de 21MPa e 11 MPa, respectivamente.

Xu *et al.* (2021) reagiram pó de celulose em celuloses esféricas em processo solvente-*free*, usando cristais líquidos (CNCfs), seguido de sua incorporação no PLA visando produção de uma membrana por eletrofiação. Segundo os autores, esta estratégia fácil e eficaz fornece uma rota promissora para a fabricação de membranas biodegradáveis multifuncionais para uso em têxteis médicos ecológicos, proteção pessoal e aplicações de saúde humana.

Bendourou *et al.*, (2021) avaliaram o potencial do uso de microfibras de celulose (CMF), extraídas de fibra de cânhamo e de resíduos sólidos de celulose e papel (lodo misto (MS) e lodo sem tinta (DS)) como agente de reforço em novos materiais à base de PLA reciclado (rPLA). Neste trabalho, as microfibrilas de celulose foram extraídas e tratadas pelo método físico-químico seguido de tratamento enzimático. Os efeitos dos teores de fibra variando de 1,5, 3 e 6%, em

massa, como também o tamanho da fibra (75 µm a 1,7 mm) foram investigados frente às variações nas propriedades mecânicas e de biodegradabilidade. Segundo os autores, os tratamentos físico-químicos e enzimáticos combinados levaram a uma redução considerável do tamanho das fibras celulósicas (CMF, MS e DS), resultando no aumento da adesão interfacial entre a matriz rPLA e as fibras. O biocompósito rPLA /HF produziu os valores mais favoráveis para o módulo de Young, resistência ao impacto e taxa de biodegradação.

Kyotoku *et al.* (2019) produziram biocompósitos à base de PLA/fibras celulose (CF) por processo de extrusão seguido por moldagem por injeção, similar a proposta deste trabalho. As fibras de celulose foram revestidas de agentes de tratamento de superfície à base de resina epóxi. Os materiais produzidos foram submetidos ao envelhecimento acelerado a 60 °C e 70% de umidade relativa. Os autores reportaram que o tratamento de superfície não apenas melhora a adesão interfacial entre CF e PLA, mas também desempenha um papel importante na inibição da degradação da matriz de PLA.

Qian *et al.* (2018) também produziram filmes à base de PLA reforçado com celulose *nanowhiskers* produzidos a partir do bambu (BCNW) nas quantidades de 0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5 e 4,0%, em massa, através do método de evaporação de solvente. Segundo os autores, os resultados mostraram que o máximo valor do módulo elástico (428 ± 19 MPa) e do alongamento na ruptura ($22 \pm 3\%$) foram obtidos para os teores de 2,5% e 1,0% em massa, respectivamente.

Graupner *et al.* (2017) prepararam compósitos de PLA/fibra de celulose por moldagem à compressão. Segundo os autores, o material obtido de característica quebradiça foi estudado com o objetivo de prever os valores de resistência à tração. Para esta abordagem, fibras de celulose regeneradas (Lyocell) de diâmetro variável foram usadas como reforço, com teores variando de 17, 26 e 36 %, em volume, e ângulos médios de orientação das fibras variando entre ± 20 e $\pm 65^\circ$. Segundo os autores, os modelos baseados na regra da mistura e de Kelly-Tyson gerou uma superestimação dos valores de resistência, enquanto o Taha & El-Sabbagh produziram valores subestimados.

Os exemplos de trabalhos supracitados indicam que a celulose pode ser utilizada das mais diversas formas para a produção de biocompósitos; entretanto, não se observou nenhum trabalho em que o refino mecânico da celulose para o

beneficiamento de fibras e a sua incorporação ao PLA tenha sido empregado na produção de compósitos.

2.5. Compósitos à base de PLA e borrachas

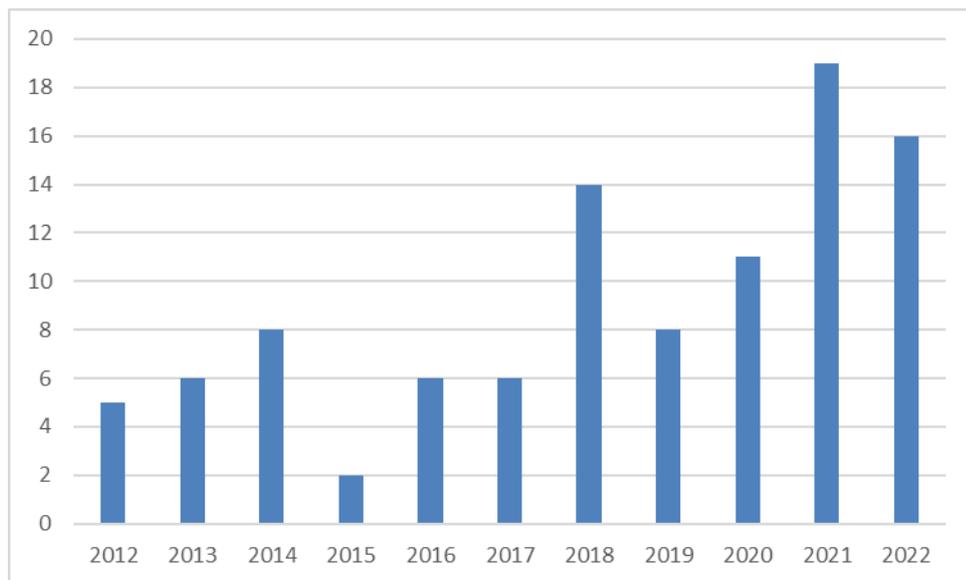
O PLA é um biopolímero que apresenta grande versatilidade e é tido como um material promissor na transição entre materiais de origem fóssil para materiais que causem um menor impacto ao meio ambiente (Maroufkhani *et al.*, 2017; Rosli *et al.*, 2019; Ruz-Cruz *et al.*, 2022). Entretanto, o PLA apresenta algumas limitações, como por exemplo, uma baixa flexibilidade e uma alta fragilidade (Ruz-Cruz *et al.*, 2022). Uma das possibilidades para solucionar os problemas relativos à fragilidade de determinados materiais, como o PLA, segundo (Phattarateera; Pattamaprom, 2019) é a produção de mistura polimérica onde utiliza-se polímeros flexíveis em bloco ou enxertados; entretanto, os métodos de síntese são complexos e caros. Sendo assim, uma outra forma de aprimorar o desempenho mecânico do PLA, como a sua tenacidade, é através da incorporação de borrachas sintéticas ou naturais.

Ao adicionar-se elastômeros em um material com uma fragilidade acentuada espera-se que a tenacidade seja aumentada e que a capacidade desses polímeros em absorver energia de impacto aplicadas a eles também sejam ampliadas, (Maroufkhani *et al.*, 2017).

Motivado pelo uso do elastômero XNBR (borracha nitrílica carboxilada) para a produção do compósito baseado em PLA utilizado no presente trabalho, realizou-se na base de pesquisa “Science Direct”, em que o acesso foi concedido pela CAPES, com *TITLE (PLA) AND TITLE (RUBBER)*, obtendo-se apenas 14 documentos produzidos entre o período de 2012 e 2022. Como a quantidade de trabalhos reportados a partir dessa busca foi consideravelmente pequena, optou-se por uma expansão, utilizando-se *TITLE-ABS-KEY “(PLA) AND (RUBBER)”*, o número de publicações obtidos na base da “*Science Direct*” foi de 101 resultados para o mesmo período, dos anos entre 2012 e 2022. A Figura 9 mostra a distribuição de publicações de trabalhos em que se utiliza PLA e borracha entre os anos de 2012 e 2022. A partir do levantamento realizado na plataforma *Science*

Direct, observou-se que em uma boa parte dos trabalhos, a borracha natural (NR), era uma das mais utilizadas pelos pesquisadores. Foram encontrados 44 trabalhos para a NR e apenas três trabalhos utilizaram NBR. Entretanto, não foi reportado nenhum trabalho utilizando-se borracha nitrílica carboxilada (XNBR).

Figura 9 – Resultado da busca feita na base de dados Science direct para PLA e rubber.



Fonte: O Autor, 2023.

Song *et al* (2022) produziram partículas de sílica (SiO_2) com revestimento de borracha de Butadieno Estireno (SBR) nas quantidades de 2, 4, e 6 g de borracha pelo método emulsão-gel, codificados por 2MSBR/ SiO_2 , 4MSBR/ SiO_2 e 6MSBR/ SiO_2 , respectivamente. A quantidade de partículas de MSBR/ SiO_2 adicionadas foi de 1, 2, 4, 6 e 8%, em massa, de PLA. As membranas compostas à base de PLA contendo partículas MSBR foram produzidas pelo método de evaporação de solvente. Filmes resultantes da sobreposição das camadas dos filmes PLA/MSBR com filmes PLA/fibra de juta foram preparados por moldagem por compressão. Segundo os autores, a adição das partículas revestidas com borracha contribuiu para alterar o comportamento de frágil para dúctil. A adição de partículas MSBR/ SiO_2 levou à deformação plástica e cavitação da matriz composta de PLA/juta, aumentando a tenacidade do material compósito. Quando 4% de MSBR são adicionadas à matriz de PLA, a resistência à flexão e a ruptura aumentaram em 266% e 82%, respectivamente. Com a adição de 6%, o aumento da resistência à

ruptura foi de 78%. Com base nestes e em outros resultados reportados no trabalho, os autores afirmaram que foi benéfico o uso das partículas de sílica revestidas. Neste estudo, será utilizado o processo de coagulação para revestir a celulose com borracha XNBR via coagulação do látex sobre as fibras.

Fekete *et al.* (2021) produziram filamentos por extrusora dupla rosca à base de PLA e borracha natural (NR), com teores de no máximo 20%, em massa, voltados à manufatura aditiva (ou impressão 3D). Por meio das análises dos resultados dos ensaios de tensão *versus* deformação e de impacto foi possível constatar que a NR produz um aumento da tenacidade dos filamentos de PLA.

Klinkajorn e Tanrattanakul (2020) investigaram o uso da borracha natural epoxidada (ENR) na tenacidade do PLA, usando como compatibilizante a borracha ENR graftizada com anidrido maleico (MA). O processo de mistura foi feito em misturador interno e os corpos de prova por moldagem por compressão. Os autores reportaram que houve uma redução das propriedades mecânicas das misturas PLA/ENR sem o compatibilizante ENR-MA, fato este atribuído ao grande tamanho da borracha. No entanto, o uso do compatibilizante levou à redução das gotas de borracha e, conseqüentemente, o aumento das propriedades mecânicas.

Phattarateera e Pattamaprom (2019) realizaram a investigação da incorporação de borrachas funcionais ao PLA, com o intuito de observar o desempenho na tenacidade e o aprimoramento do comportamento térmico. Foram usados como agentes tenacificantes as seguintes borrachas: natural (NR), poliisopreno (IR), silicone (SI), acrílica (ACM), acrílica core-shell rubber (CSR), copoliéster termoplástico (TPE) and poliuretano termoplástico (TPU). O produto foi formulado contendo 5% de PDLA, 80% de PLA e 15% de borracha. As misturas foram preparadas em misturador interno a 180°C com velocidade de 50 rpm. Os autores reportaram que a temperatura de fusão dos cristais e a resistência ao impacto teve forte correlação com o tamanho do domínio das borrachas na fase dispersa. Para as misturas feitas com as borrachas ACM, CSR, TPE e TPU – que possuem maior compatibilidade com o PLA – os domínios das borrachas na fase dispersa tendem a serem menores, e essas misturas apresentaram maiores resistências ao impacto e maiores temperaturas de fusão do que as das misturas feitas com as borrachas NR, IR e SI, que são incompatíveis com o PLA. Entre todas as borrachas a que produziu os melhores resultados foi a CSR.

Alias et. al (2018) produziram biocompósitos de PLA contendo NR e fibra de Kenaf em pó nos teores de 0, 5, 10, 15 e 20 phr¹. As misturas foram preparadas em um misturador interno e os corpos de prova por moldagem por compressão. Segundo os autores, a adição da fibra natural de Kenaf levou ao aumento da absorção de água devido ao seu caráter hidrofílico e à redução da resistência ao impacto devido à baixa adesão interfacial entre a fibra e o PLA.

Maroufkhani *et al.* (2017) preparam nanocompósitos à base de PLA, borracha nitrílica e nanoargila modificada organicamente (4%, em massa). O trabalho teve por objetivo a investigação do efeito dos teores de acrilonitrila (baixo, médio e alto teor) na localização e dispersão da nanoargila e também a morfologia das misturas. Em trabalho anterior, Maroufkhani *et al.* (2017) prepararam misturas de PLA e NBR e também investigaram o efeito do teor de acrilonitrila. Segundo os autores, o tamanho das gotas de NBR na matriz de PLA diminui com a redução do teor de acrilonitrila, sendo reportada a morfologia de gota dispersa. Além disso, a adição de 10% em massa de NBR ao PLA contribui para aumentar significativamente o alongamento na ruptura e resistência ao impacto.

2.6. Processo de refino mecânico

Um dos desafios mais importantes da indústria é a modificação e aperfeiçoamento de polpas de celulose. Existem algumas possibilidades para a obtenção de polpas de celulose a partir das matérias-primas de origem vegetal, como as madeiras e rejeitos da indústria agrícola (Gharehkhani *et al*, 2014, Khurd *et al*, 2022).

Os processos mecânicos, químicos e quimiotermomecânicos podem ser adotados para o beneficiamento e obtenção de fibras com alta qualidade. No presente trabalho, o processo utilizado para tratar as fibras de celulose se deu por refino mecânico.

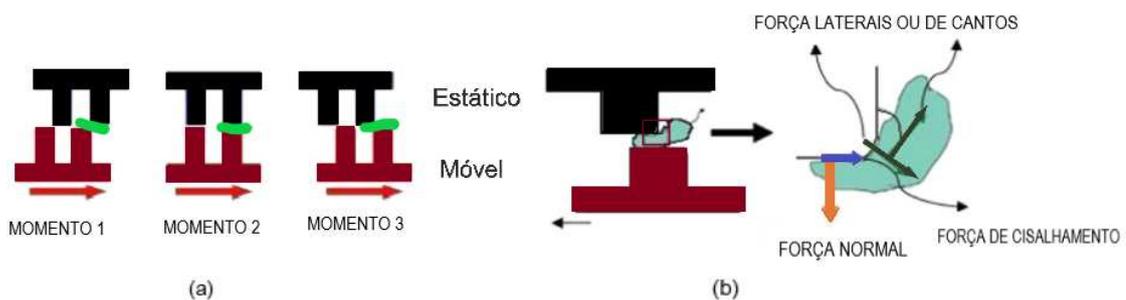
O processamento mecânico de refino, também chamado de “*beating*”, é utilizado com o intuito de obter um melhoramento das propriedades mecânicas da

¹ A unidade phr, da sigla em inglês para *per hundred rubber*, em um compósito com borracha, indica as quantidades dos componentes.

fibra de celulose, visando a produção de polpas como também de papel. No entanto, Kelly *et al.* (2021) reporta que o uso do refinador de disco tem potencial para produzir diferentes tipos de nanocelulose. O processo de refino pode ser definido como um tratamento mecânico aplicado à celulose por meio do equipamento próprio chamado de refinador (Gharehkhani *et al.*, 2014).

No processo de refino, as forças são aplicadas à celulose produzindo alterações nas características das fibras. Basicamente, este processo consiste em bombear a polpa de celulose entre duas placas dentadas, dispostas em paralelo, sendo uma fixa e a outra móvel, separadas entre si por uma distância definida, que é um dos parâmetros de processo. Quando as fibras passam entre as superfícies das barras dentadas, conforme mostra a Figura 10, forças de cisalhamento e de compressão são aplicadas à celulose. Especificamente, há a entrada das fibras entre as barras dentadas do disco, sendo comprimidas e em seguida são cisalhadas. É importante ressaltar que as forças atuantes são fruto do contato fibra-metal e fibra-fibra (Chen *et al.*, 2016, Gharehkhani *et al.*, 2014). Como resultado, a fibra de celulose sofre modificações estruturais podendo ser: fibrilação externa, fibrilação interna (inchamento), formação de finos e encurtamento das fibras.

Figura 10 – (a) Mecanismo de refino da celulose; (b) Forças durante o refino.

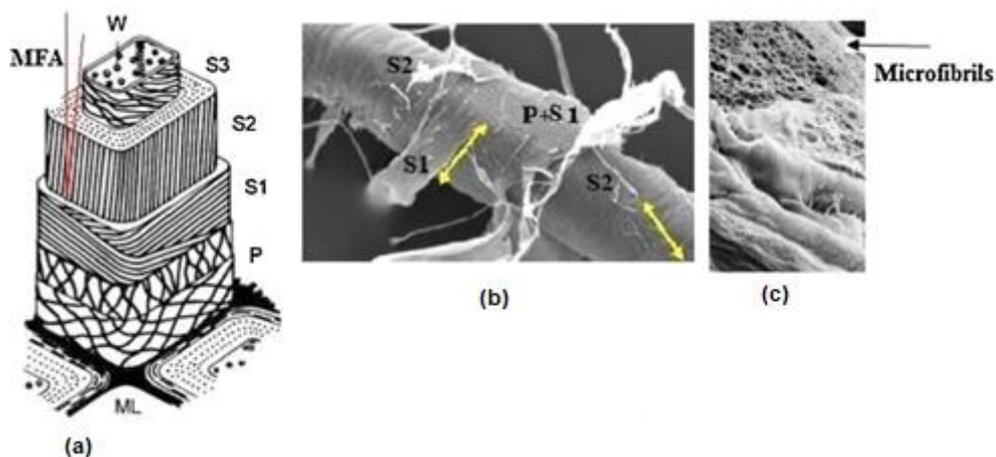


Fonte: O Autor, 2023, adaptado de GHAREHKHANI, 2014, p. 788.

A fibrilação externa está associada ao descascamento das fibrilas da superfície da fibra de celulose levando à exposição da camada S2 (Figura 11), sendo uma modificação normalmente visível em microscópicos, e como resultado há um aumento da área superficial específica, melhorando, portanto, a ligação fibra-fibra.

A fibrilação interna consiste na delaminação das camadas P e S1 da fibra de celulose (Figura 11), expondo a camada S2, sendo apontada na literatura como o efeito mais relevante produzido no processo de refino porque torna a fibra de celulose mais flexível e conformável. A quebra das ligações internas que existem entre as fibrilas celulósicas, entre as fibrilas e a hemicelulose, entre a celulose e a lignina e entre a hemicelulose e a lignina faz com que a estrutura dos poros dentro da parede celular se expanda e inche. A flexibilidade é uma importante característica, pois afeta as propriedades físicas e ópticas da celulose e do papel.

Figura 11 – Representação e imagens por microscopia das camadas da parede da Fibra vegetal.



Legenda: Representação das camadas da parede da célula (a), Imagem microscópica das camadas da Parede celular (b) e Imagem microscópica de microfibrilas (c).

Fonte: O Autor, 2023, adaptado de Gharekhani 2014.

A produção de finos pode ocorrer como um efeito colateral na fibrilação externa e no encurtamento das fibras e consiste na obtenção de fragmentos das camadas das paredes primárias e secundárias da celulose com tamanho menor de 0.3 mm. Os finos contribuem para as propriedades ópticas e de resistência, maciez e estrutura da folha de papel. O encurtamento, ou corte das fibras, geralmente é um efeito indesejado pois leva a perda de resistência mecânica. Por fim, a ação do refino também pode levar ao enfraquecimento e/ou ruptura das ligações de hidrogênio internas, na formação de novas ligações de hidrogênio e na modificação da cristalinidade da celulose (Gharekhani *et al.*, 2014, Zhao *et al.* 2019).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

As principais matérias-primas empregadas no desenvolvimento deste trabalho foram:

- PLA 2003D produzido pela NatureWorks, densidade $2,24 \text{ g.cm}^{-3}$ e índice de fluidez de 6 g.10 min^{-1} (210°C 2.16kg) adquirido da Oeko→ Bioplásticos.
- Celulose branqueada de pinho taeda marca Fluff no formato de folha com gramatura de $700 \pm 20 \text{ g.m}^{-2}$ e umidade de 7 – 8 %, doada pela Teadit Industria e Comércio Ltda.
- Látex de borracha NBR carboxilada tipo L550 com 40% de teor de sólidos e médio teor de acrilonitrila produzido pela Nitriflex e doado pela Teadit Indústria e Comércio Ltda.
- Óleo de Coco extravirgem Copra, adquirido em mercado local.

3.2. Equipamentos

Os seguintes equipamentos foram utilizados no desenvolvimento desta dissertação:

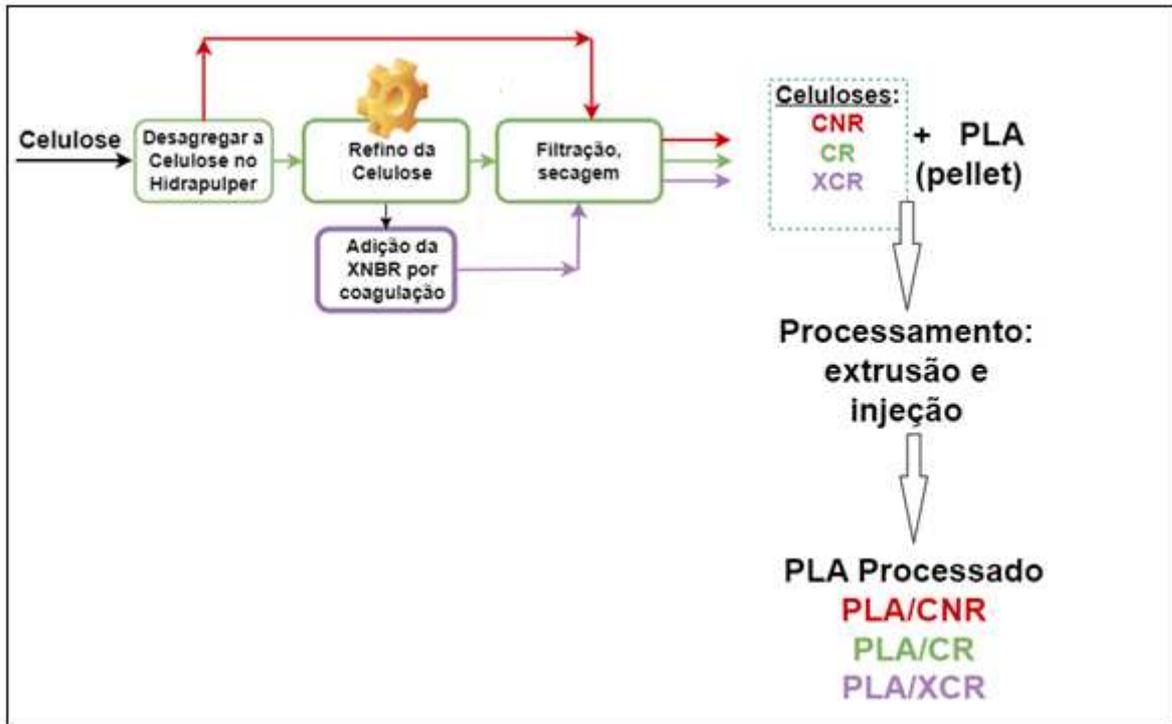
- Analisador Termogravimétrico TA Instruments, série Q, modelo Q500 (IMA/UFRJ e IQ/UERJ).
- Dynisco Kayeness Polymer Test Systems, Plastômetro – MFI, modelo LMI4003 (IMA/UFRJ).
- Espectrômetro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR) Perkin Elmer Spectrum One (IQ/UERJ).

- Estufa com circulação de ar, Nova Ética, modelo LBC 400/9D (IMA – UFRJ).
- Extrusora duplarrosca corrotacional TeckTril, modelo DCT-20, com rosca do tipo modular e interpenetrante, diâmetro de 20 mm e razão L/D = 36 (IMA – UFRJ).
- Hidrapulper de laboratório (Teadit)
- Injetora ARBURG ALLROUNDER 270 S (400 – 170), com parafuso de 30 mm de diâmetro e razão L/D = 20 (IMA – UFRJ).
- Máquina de ensaios mecânicos universal (EMIC DL2000) (IQ/UERJ).
- Máquina para teste de impacto, modelo Resil Impactor, da CEAST (IMA – UFRJ).
- Medidor Schopper Riegler modelo SR/P (Teadit).
- Microscópio eletrônico de varredura, modelo JEOL JSM-6510/LV (IQ – UERJ).
- Moinho de facas tipo Willey Solab, modelo SL-32 (IMA/UFRJ)
- Refinador de discos de laboratório Regmed modelo MD-300 (Teadit).
- Reômetro rotacional, modelo Anton Paar Physica MCR 301 (IQ – UERJ).

3.3. Planejamento Experimental

A Figura 12 ilustra um diagrama de blocos contendo o planejamento experimental elaborado de modo a atender os objetivos estipulados nesta dissertação.

Figura 12 – Diagrama de blocos contendo as etapas experimentais desenvolvidas no laboratório.



Nota: Nomenclatura adotada nesta dissertação para as fibras de celulose: CNR: celulose não refinada, CR: celulose refinada, XCR: celulose refinada e recoberta com XNBR.

Fonte: O Autor, 2023.

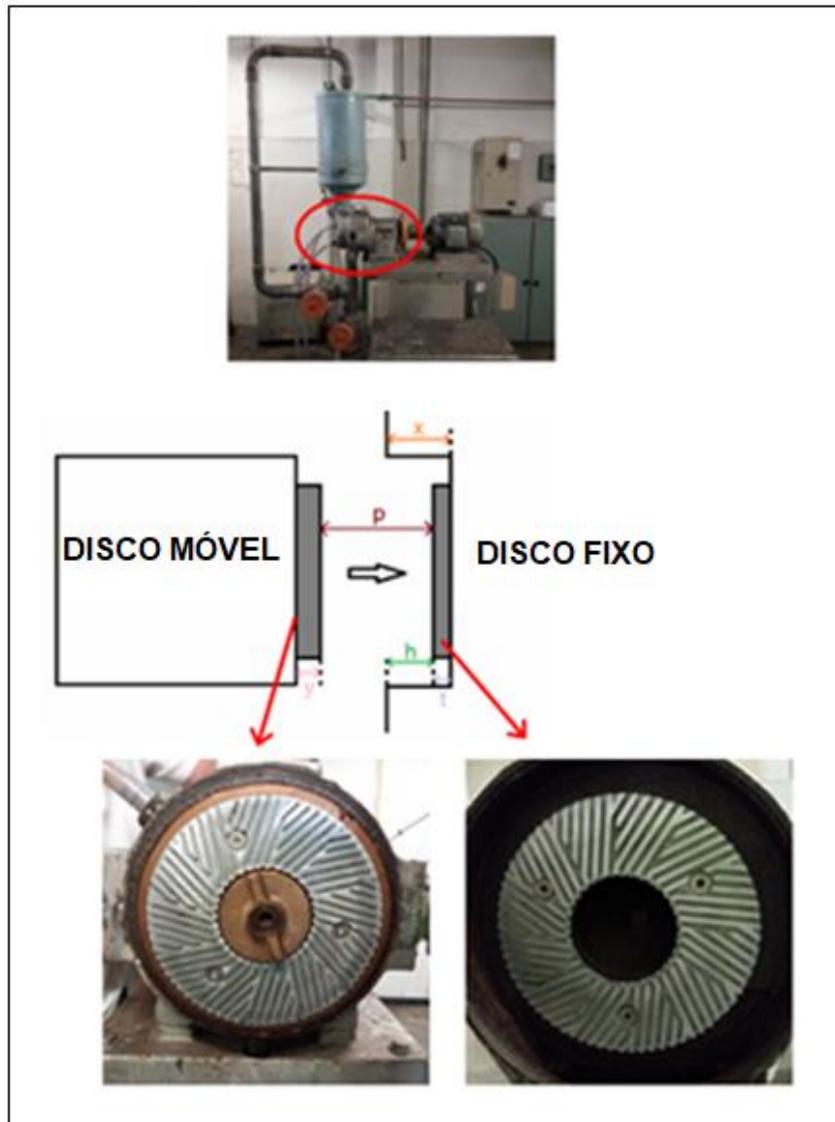
3.4. Processo de Refino da celulose

O refino da fibra de celulose branqueada foi feito no refinador de discos duplo pilão MD-300 (Figura 13) localizado na planta piloto da empresa TEADIT Indústria e Comércio Ltda. O procedimento experimental adotado foi baseado no protocolo de refino utilizado pela própria empresa, sendo dividido nas seguintes etapas: desagregação no hidrapulper, refino, filtração, secagem e desagregação em moinho.

A etapa de desagregação em hidrapulper consiste em produzir uma polpa de celulose em água que foi alimentada ao refinador. Para isso a celulose, que estava em formato de folhas, foi rasgada manualmente em pedaços menores de aproximadamente 50 x 50 mm². Em seguida, 5 litros de água e 450g de celulose foram adicionadas ao hidrapulper e processadas por 5 minutos, produzindo uma polpa de celulose na consistência de aproximadamente 9%, m/v (relação massa de

celulose por volume água, g.mL^{-1}). Ao final, a polpa de celulose foi transferida para o tanque do refinador com mais 10 litros de água de modo a ajustar a consistência da polpa de celulose para 3%, m/v (450g de celulose em 15L de água).

Figura 13 – Refinador REGMED MD-300 localizado na planta piloto da Teadit.



Fonte: O Autor, adaptado da Figura feita por Alessandra Gabino (Iniciação Científica), 2023.

O processo de refino foi conduzido no refinador REGMED MD-300 com afastamento entre os discos (de 0,9mm), amperagem entre 14 e 17A, pH de 6 -7 e o tempo de 7 minutos. Ao final do processo, uma amostra da polpa de celulose refinada foi coletada e o grau de refino medido pelo método Shopper-Riegler foi de 40-45°SR. Este método é tradicionalmente usado para medir a drenabilidade das

fibras celulose, portanto, quanto mais refinadas as fibras estiverem, maior será a quantidade de água retida nas fibras e maior o valor de °SR. Para fins de comparação, uma amostra da polpa de celulose no tempo zero (antes do refino) também foi retirada e caracterizada tendo como resultado o valor de 12°SR.

Ao final do tempo de 7 minutos, a polpa de celulose foi descarregada do refinador, filtrada com o auxílio de uma peneira e comprimidas manualmente para auxiliar a retirada de água. Em seguida, as fibras foram colocadas manualmente em bandejas e dispostas em estufa de circulação de ar na temperatura de 50 °C por sete dias para a evaporação da água. Ao final desse tempo, como a celulose ficou um pouco aglomerada, ela foi passada em moinho para desagregar os flocos de celulose que se formaram durante o processo de secagem. Esta celulose foi codificada como CR (celulose refinada). Igual processo foi feito com um lote de celulose (desagregação, filtração e secagem), porém sem a etapa de refino, para fins de comparação, sendo esta nomeada como CNR (celulose não refinada).

3.5. Adição da XNBR a celulose refinada por coagulação

A adição de XNBR à celulose foi feita pelo método de coagulação. Inicialmente, uma polpa de celulose na concentração de 3%, m/v, foi refinada com grau de refino 40-45°SR, conforme procedimento descrito no item 3.4. Ao final do tempo de 7 minutos, a polpa de celulose foi descarregada e transferida para um vaso planetário e colocada sob agitação. Em seguida, foi adicionado 375g de látex de borracha XNBR (40% sólidos totais, 150g de borracha) contendo 15mL de uma dispersão de óxido de zinco (50% sólidos totais, 7,5 g de ZnO, ou 5 phr – partes por 100 de borracha). Esta mistura foi deixada sob agitação por aproximadamente 2 minutos e em seguida foi adicionado lentamente 200 mL de uma solução de 0,3 mol L⁻¹ de sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃) para completa coagulação do látex. Em seguida, a celulose modificada com XNBR foi separada por filtração em peneira, comprimida manualmente, colocada em estufa à 50 °C por sete dias e desagregada em moinho. Esta celulose foi codificada como XCR (celulose refinada com XNBR)

3.6. Preparo do PLA processado e dos compósitos de PLA/CR, PLA/CNR e PLA/XCR

A Tabela 1 apresenta as formulações utilizadas nesta dissertação com os respectivos códigos experimentais, ou seja, AA-B, onde AA é o tipo de fibra (CR, CNR ou XCR) e B é a quantidade de fibra em percentual.

Tabela 1: Formulações do PLA processado e dos compósitos de PLA e celuloses

Componentes	PLA	CR-2	CR-4	CR-6	CR-8	CNR-2	CNR-8	XCR-2	XCR-4	XCR-6	XCR-8
PLA	100%	98%	96%	94%	92%	98%	92%	98%	96%	94%	92%
CR		2%	4%	6%	8%						
CNR						2%	8%				
XCR								2%	4%	6%	8%
Oleo de Coco	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%

Fonte: O Autor, 2023.

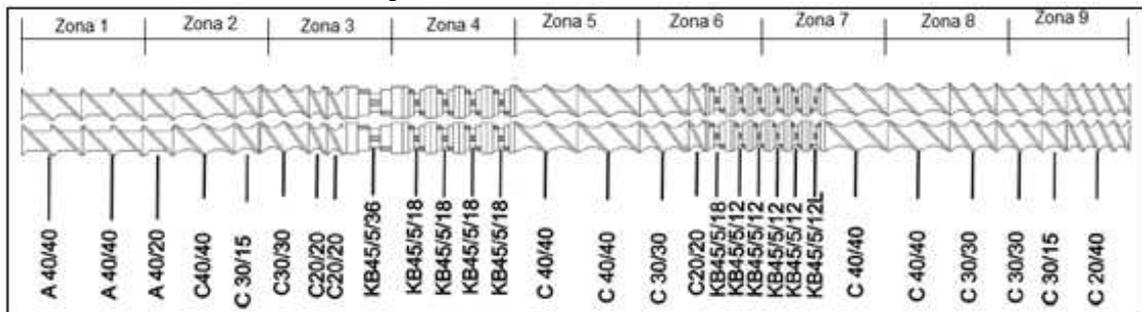
Inicialmente, as quantidades de PLA e das fibras de celulose de cada formulação foram pesadas e misturadas manualmente e em seguida colocadas na estufa com circulação de ar a 80°C por no mínimo 12 h para retirada da umidade. Antes de cada extrusão, o PLA e as pré-misturas de PLA e fibras de celulose foram retiradas da estufa e colocadas em sacos plásticos e em seguida foi adicionada a quantidade de óleo de coco.

O processamento do PLA puro e dos compósitos das misturas de PLA/CR, PLA/CNR e PLA/XCR foi feito na extrusora dupla rosca corrotacional TeckTril com diâmetro de 20 mm e razão L/D de 36, com rotação de 200 rpm, taxa de alimentação de 2,5 kg/h e perfil de temperatura de 90/180/190/190/190/200/200/200/190°C da zona 1 a 9. A Figura 14 apresenta a

configuração da rosca utilizada nesta dissertação. Ao fim de cada extrusão, o PLA processado e os compósitos de PLA e celuloses foram granulados e reservados para caracterização e obtenção dos corpos de prova por injeção.

O processo de injeção foi utilizado para produzir corpos de prova para o ensaio de tração e de impacto. Para isso foi utilizado a injetora com parafuso de 30 mm de diâmetro e razão L/D = 20, modelo ARBURG ALLROUNDER 270 S, sendo os parâmetros de processo apresentados na Tabela 2.

Figura 14 – Configuração da rosca extrusora TeckTril DCT-20d usada nesta dissertação.



Fonte: O Autor, adaptado da dissertação de Mestrado da Amanda Gerhardt de Oliveira.

Tabela 2. Parâmetros aplicados no processo de injeção.

Parâmetros	Condições
Perfil de Temperatura, °C	180/180/190/200/200 da zona 1 a 5, respectivamente
Pressão de injeção, bar	1500
Volumes de dosificação, cm ³	30 (tração) e 30 (impacto)
Velocidade de injeção, cm ³ /s	50
Pressão de recalque, bar	500 bar
Tempo de recalque	4 s
Temperatura de resfriamento	30 °C
Tempo de resfriamento	30 s

Fonte: O Autor, 2023.

3.7. Caracterizações das fibras, polímeros e compósitos

As diversas técnicas aplicadas nas caracterizações das matérias-primas – fibras de celulose não refinada (CNR) e refinada (CR), refinada e recoberta com XNBR (XCR), borracha XNBR, e o PLA sem ser processado (PLA pellet) – como também do PLA processado e os compósitos de PLA e celulosas estão descritas a seguir:

3.7.1. Índice de Fluidez (MFI)

O índice de Fluidez foi feito com Plastômetro Dynisco Kayeness Polymer Test Systems segundo a ASTM 1238 e os seguintes parâmetros de ensaio: temperatura de 190°C, carga de 2,16 Kg e tempos de fusão de 120s e de corte de 10s. Esta análise foi feita somente para o PLA pellet

3.7.2. Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Esta técnica foi feita com o espectrômetro Perkin Elmer Spectrum One. Amostras das matérias-primas e dos produtos processados foram analisadas usando o modo de reflectância total atenuada (ATR) no intervalo de 600-4000 cm^{-1} , com o objetivo de avaliar os grupos funcionais do PLA, celulose e borracha de modo a investigar as contribuições dos polímeros nos biocompósitos e possíveis degradações sofridas durante o processamento.

3.7.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

Esta análise foi escolhida visando conhecer a estabilidade térmica das matérias-primas e dos produtos processados. Para isso foi utilizado o analisador termogravimétrico modelo Q500, da TA *Instrument* em atmosfera de nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min (celuloses CR, CNR, XCR e XNBR) e 10 °C/min (PLA pellet, PLA processado e compósitos de PLA e celuloses) de 50 °C a 700 °C.

3.7.4. Resistência à drenagem (grau Schopper Riegler, °SR)

A resistência à drenagem, ou grau Schopper Riegler (°SR), é uma análise usada na indústria de Papel e Celulose para controle do processo de refino. Esta análise é um indicativo da dificuldade da água escoar através do leito de fibras celulose, ou seja, quanto maior for o grau de refino, maior será a resistência de escoamento e menor a resistência à drenagem. Esta análise foi feita pela Teadit Indústria e Comércio com base na norma ISO 5267. De modo resumido, o cone de selagem do dispositivo é fechado e o cilindro de medição SR é posicionado sobre a abertura lateral. Uma alíquota de pasta de celulose foi retirada do refinador e ajustada para o volume de 1000 ml \pm 5 ml e agitada manualmente com auxílio de bastão para se obter uma suspensão de polpa homogênea. A seguir, a suspensão foi vertida rapidamente, mas suavemente, na câmara de drenagem. O cone de vedação foi levantado cinco segundos após toda a suspensão da pasta ter sido adicionada. Quando não foram mais observados pingos de água do orifício lateral, o grau °SR no cilindro de medição foi lido e o valor obtido foi corrigido na curva da norma interna da Teadit para o padrão de 2 g de celulose.

3.7.5. Ensaio Mecânico – tensão versus deformação

As propriedades mecânicas relacionadas ao ensaio de tensão *versus* deformação do PLA processado e dos compósitos de PLA e celuloses foi investigada por meio da norma ASTM D638. Os ensaios foram conduzidos em quintuplicatas na máquina universal de ensaio EMIC DL2000, com velocidade de afastamento de 5 mm.min⁻¹. Os resultados finais representam a média aritmética e respectivos desvios padrões dos resultados de cinco corpos de prova testados

3.7.6. Ensaio Mecânico – Impacto

O comportamento frente ao ensaio de impacto do PLA processado e dos compósitos de PLA e celuloses foi investigado por meio da norma ASTM D256. Os ensaios foram feitos na máquina para teste de impacto, modelo CEAST Resil Impactor com pêndulo de 2J a um ângulo de 90°. O ensaio forneceu dados referentes à resistência ao impacto, energia de iniciação (EI) e de propagação (EP) das trincas. Os resultados representam a média aritmética de, no mínimo, cinco corpos de prova testados por amostra.

3.7.7. Reologia Oscilatória

O comportamento reológico do PLA processado e dos compósitos de PLA e celuloses foi investigado no reômetro rotacional, modelo Anton Paar Physica MCR 301. O ensaio de varredura de frequência foi realizado sobre uma variação de frequência angular de 0,1 a 600 rad/s, a 180 °C de temperatura e tensão de oscilação de 10 Pa, determinada previamente em ensaio de varredura de tensão para determinação da região de viscoelasticidade linear. Os dados gerados nas análises forneceram informações sobre o comportamento viscoelástico em relação

às propriedades - viscosidade complexa (η^*), módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G''), em função da frequência angular (ω).

3.7.8. Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das fibras de celulose e da superfície de fratura (corpos de prova de tração fraturados por criogenia) dos compósitos de PLA e celulose foi investigada por meio do microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6510. As amostras foram previamente fixadas em suportes contendo fita de carbono e então recobertas com ouro para posterior análise no microscópio.

3.8. Análise dos dados

Quando aplicável, os dados gerados foram analisados no *software* Statgraphics Centurion version 18.1.12, TA Universal Analyses e PerkinElmer Spectrum. Gráficos foram plotados usando o *software* QtiPlot 0.9.8.3 e os desenhos foram criados usando Drawio, ImageJ ou Inkscape 1.1.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização das matérias primas

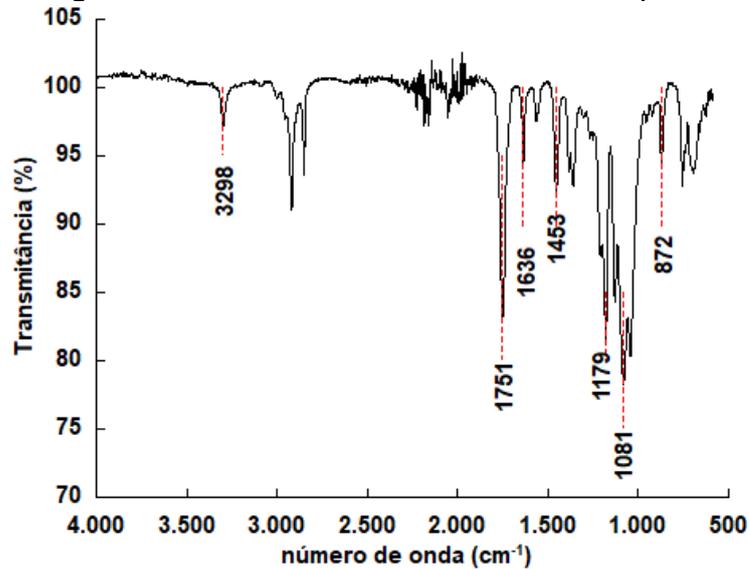
As caracterizações do PLA na forma de grãos (*pellets*) (PLA-pellet), da borracha XNBR e das fibras de celulose CNR, CR, XCR são apresentadas e discutidas a seguir.

4.1.1. PLA-pellet

A caracterização do índice de fluidez do PLA-pellet resultou no valor de 14 g/10 min (190 °C e 2.16 kg, teste feito no dia setembro de 2021), ou seja, um valor maior do encontrado no recebimento, que foi de $6,24 \pm 0,53$ g/10 min (210 °C e 2.16 kg) em janeiro de 2020. Vale ressaltar que não foi possível determinar o MFI na temperatura de 210°C devido à elevada fluidez, esvaziando rapidamente o compartimento da amostra. Essa diferença de valores entre jan./2020 e set./2021 (20 meses) indica que houve degradação do PLA durante o armazenamento (período da pandemia COVID-19). A Figura 15 apresenta o espectro de FTIR-ATR da amostra PLA-pellet referente à análise feita em 2021.

Observa-se que as bandas características do PLA mais relevantes estão na região próxima a 1751 cm^{-1} que é relacionada à vibração de alongamento da ligação C=O, na região de 1453 cm^{-1} associada a vibração de flexão assimétrica CH_3 , duas bandas nas regiões próxima a 1179 e 1081 cm^{-1} associadas ao alongamento simétrico das ligações C–O–C e a banda em 872 cm^{-1} associada ao alongamento C-COO. A presença das bandas em 3298 cm^{-1} (O–H) e 1636 cm^{-1} (H–O–H) sugerem a presença de umidade, entretanto, vale ressaltar, que o perfil da banda em 3298 cm^{-1} deveria ser mais largo do que o observado (Wang, Rhim & Hong, 2016, Ding *et al.* 2018; Rosenberger *et al.*, 2019).

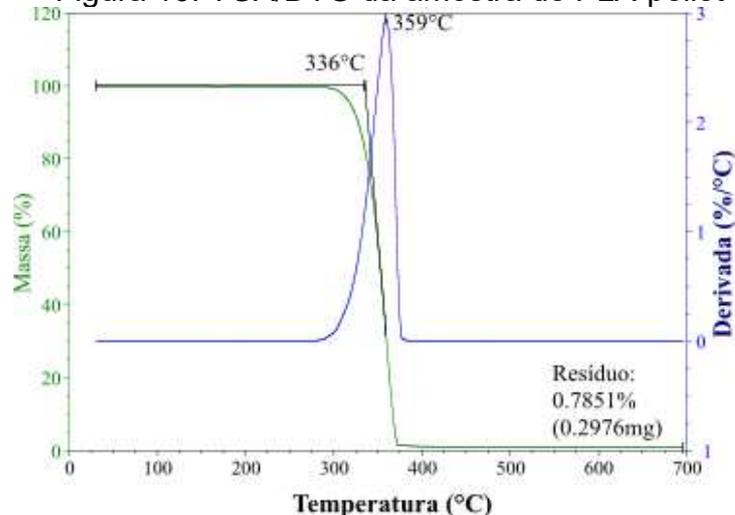
Figura 15. FTIR-ATR da amostra de PLA-pellet.



Fonte: O Autor, 2023.

A Figura 16 apresenta as curvas de perda de massa e da derivada de perda de massa em função da temperatura da amostra PLA-pellet. Diferente do observado na análise de FTIR-ATR, não existe perda de massa na região de até 150°C, mostrando que o material estava isento de umidade. Como esperado, observa-se um único evento de degradação com temperatura de início determinada pelo método do encontro das tangentes (*onset*) em 336°C e de máxima taxa de degradação de 359°C.

Figura 16. TGA/DTG da amostra de PLA-pellet



Fonte: O Autor, 2023

Trabalho feito por Xiang *et al* (2020) reportou que o PLA apresenta a temperatura de máxima taxa de degradação de 384°C, superior ao encontrado neste trabalho (359°C). Outro trabalho feito Shyr *et al* (2021) reporta a temperatura de início (*onset*) de 300°C e de máxima taxa de 370~371°C. Como outros fatores podem influenciar a estabilidade térmica do polímero, além de degradação, procurou-se na literatura algum trabalho que tenha testado o mesmo tipo comercial de PLA (Ingeo 2003D) com as mesmas condições de teste. A Tabela 3 apresenta a comparação dos resultados obtidos neste estudo com o trabalho reportado por Coppola *et al* (2018). De um modo em geral, observa-se que existe uma redução de 6, 7 e 10°C nas temperaturas correspondentes a 25, 50 e 75% de perda de massa, respectivamente. Este comportamento reforça o que foi observado na medição do MFI apresentada anteriormente, ou seja, que o PLA sofreu degradação durante o período de janeiro de 2020 até setembro de 2021. No entanto, vale ressaltar que réplicas não foram feitas e que o perfil observado no TGA não é típico de um material demasiadamente degradado.

Tabela 3 – Temperaturas referentes à perda de massa de 25, 50, e 75%: Comparação entre os dados do PLA 2003 desta dissertação com os dados de Coppola *et al* (2018).

Perda de Massa	Dissertação	Coppola <i>et al</i> (2018)
25%	340°C	346°C
50%	353°C	360°C
75%	362°C	372°C

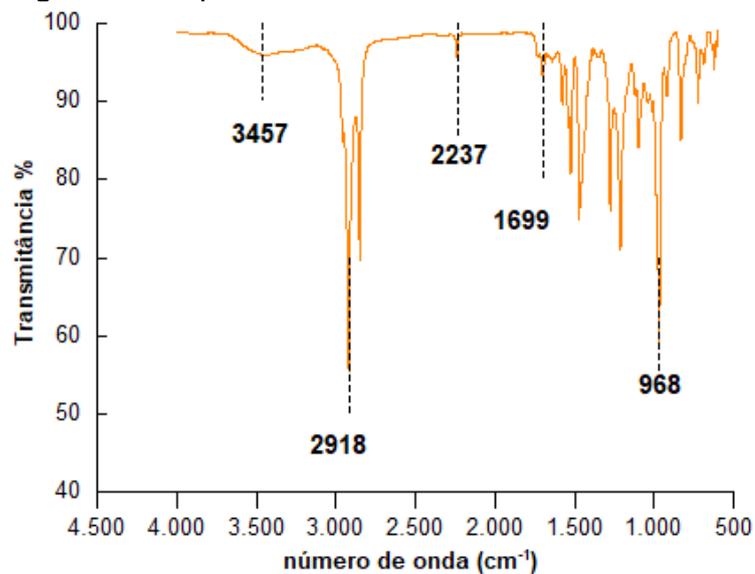
Fonte: O Autor, 2023.

4.1.2. Borracha Nitrílica Carboxilada (XNBR)

A Figura 17 apresenta o espectro de FTIR-ATR da borracha XNBR. Observa-se uma banda larga sutil na região em torno de 3457 cm⁻¹, que é atribuída ao estiramento da ligação O-H. A banda na região de 2918 cm⁻¹ é atribuída ao

estiramento do CH₂. A banda em 2237 cm⁻¹ é característica da acrilonitrila. A banda em 1699 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento dos grupos carboxilas e a banda em 968 cm⁻¹ é atribuída à vibração da ligação C-H presente na dupla do butadieno (-CH = CH-). Essas principais bandas características da XNBR estão em acordo com o reportado na literatura (Liao *et al*, 2018, Laskowska *et al*, 2014, Ibarra *et al* 2009).

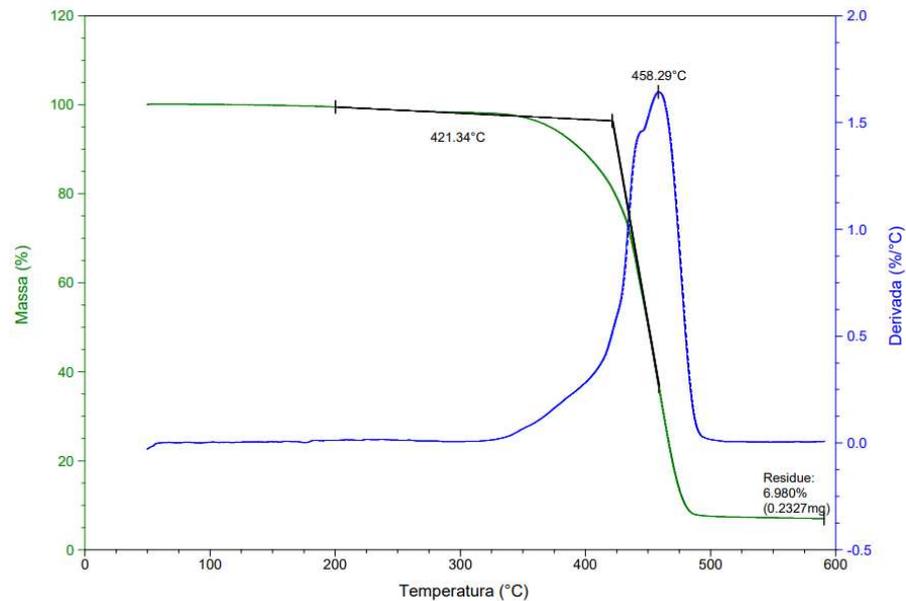
Figura 17. Espectro de FTIR-ATR da borracha XNBR



Fonte: O Autor, 2023.

A Figura 18 apresenta as curvas de perda de massa e da derivada e perda de massa em função da temperatura de uma amostra XNBR. Observa-se um único evento de degradação com temperatura de início de degradação (T_{ONSET}) determinada pelo método do encontro das tangentes (*onset*) de $421 \pm 1^\circ\text{C}$ e de máxima taxa de degradação (T_{MAX}) de $458 \pm 1^\circ\text{C}$, sendo esses valores similares aos apresentados na literatura para a borracha XNBR (Marzec *et al.* 2014, Misman *et al.*, 2015).

Figura 18. TGA/DTG da amostra XNBR

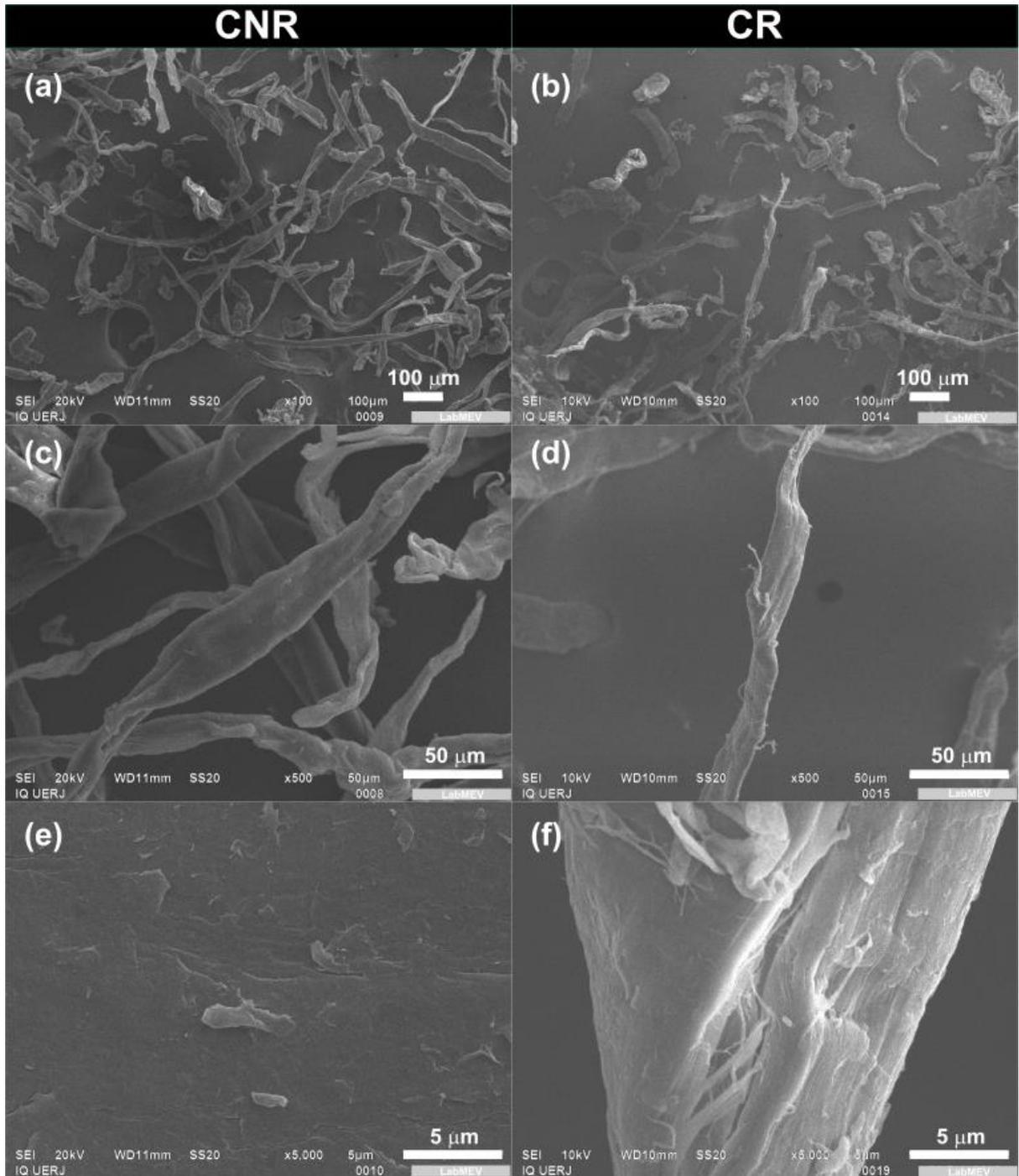


4.1.3. Fibras de celulose não refinada (CNR) e refinada (CR)

A Figura 19 apresenta as fotografias geradas na análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM) das amostras de CNR e CR. Por meio da comparação das fotos com a mesma magnitude, é possível verificar que a principal diferença produzida pelo refino foi a alteração da superfície, ou seja, a fibra CNR tem a superfície mais lisa e uniforme (Figura 19.a, c, e); enquanto a superfície da CR é irregular, com entranhas e fibrilas (Figura 19.b, d, f). Espera-se que esta mudança observada na fibra CR seja pontos de ancoragem do polímero, favorecendo a interação entre fibra e matriz.

A Figura 20 apresenta a comparação dos espectros FTIR-ATR de fibras de celulose não refinada, CNR, que tem um grau de refino de Shopper-Riegler de 12°SR e a celulose refinada, CR, com grau de refino Shopper-Riegler de $42,5 \pm 2,5^{\circ}\text{SR}$.

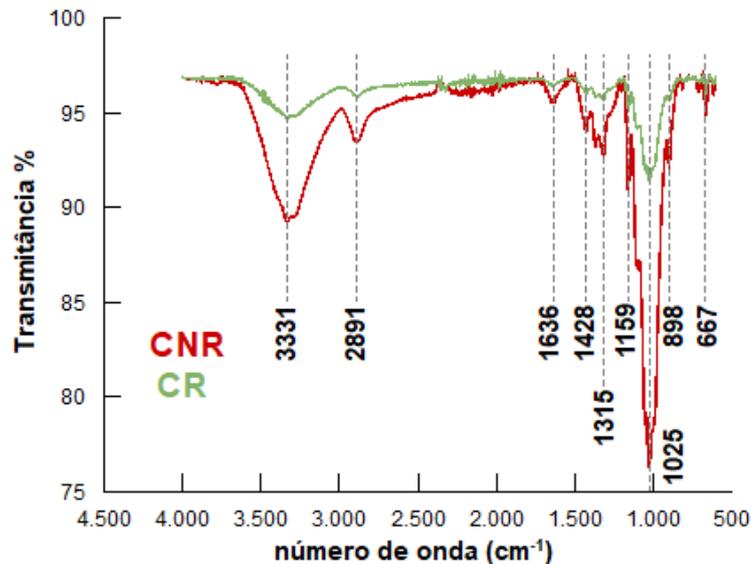
Figura 19. Fotografias das fibras obtidas por SEM.



Legenda: Comparação da morfologia das fibras CNR e CR nos aumentos de 100mm (a-b), 50mm (c-d) e 5mm (e-f).

Fonte: O Autor, 2023.

Figura 20. Comparação dos espectros de FTIR-ATR das celulosas CNR e CR.



Fonte: O Autor, 2023.

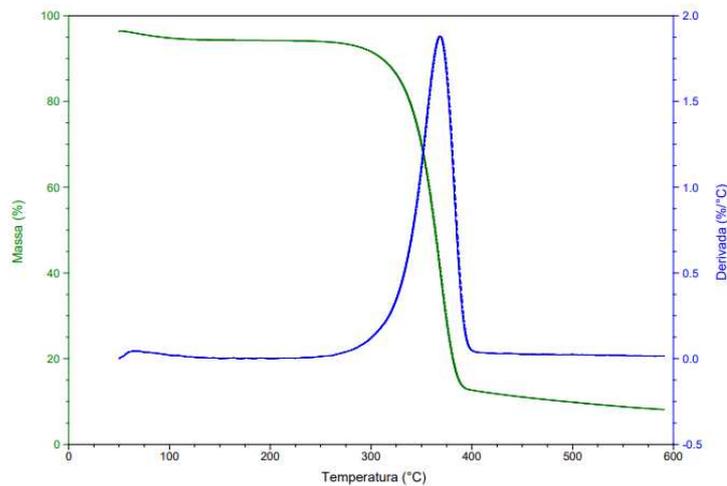
Não se observa diferença significativa entre os espectros das fibras CNR e CR. As bandas de maior relevância que caracterizam a celulose se encontram na região entre 1630 e 900 cm^{-1} . A banda próxima a 1636 cm^{-1} é associada à vibração das moléculas de água absorvidas na celulose. As bandas próximas a 1428, 1315, 1159 e 1025 cm^{-1} são atribuídas às vibrações das ligações CH_2 (tesoura), CH_2 (balanço), estiramento da ligação C-O-C e ao alongamento dos grupos carbonila, respectivamente. A banda em 898 cm^{-1} está relacionada ao alongamento de ligações β -glicosídicas típicas da celulose e a banda em 667 cm^{-1} é associada à flexão da ligação O-H . (Tuzzin *et al.*, 2016, Hospodarova *et al.* 2018, Agwuncha *et al.* 2021; Biswas *et al.* 2022; Bhunia *et al.* 2023).

As Figura 21 e 22 apresentam, respectivamente, as curvas de somente uma das réplicas CNR e CR de perda de massa (TGA) e da derivada e perda de massa (DTG) em função da temperatura.

Observa-se a partir do perfil das curvas de TGA e DTG que a celulose possui três etapas distintas de degradação. A primeira ocorre até 150°C e é caracterizada por uma pequena perda de massa inicial, que corresponde à água absorvida e umidade residual. A segunda etapa é o evento significativo de perda de massa que ocorre entre aproximadamente 200 e 400°C, correspondendo à degradação da celulose. A terceira etapa é a suave perda de massa que se observa nas

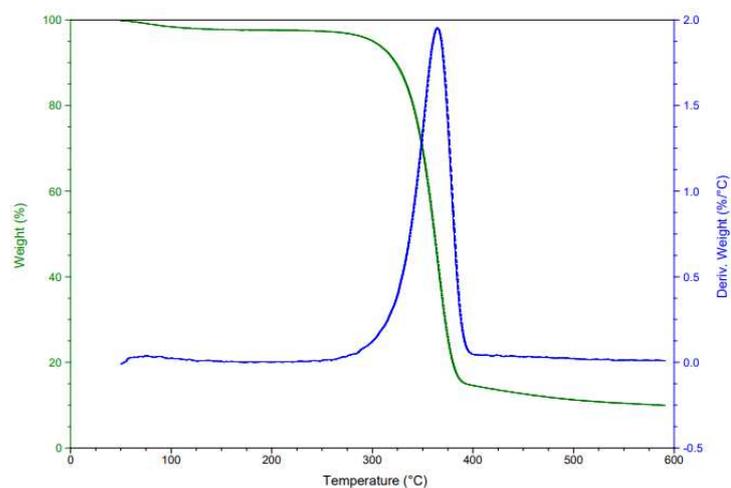
temperaturas acima de 400°C, resultante da volatilização dos componentes e degradação do resíduo carbonáceo (Berto e Arantes, 2019). A Tabela 4 compara as propriedades térmicas obtidas nas análises de TGA de todas as réplicas. Observa-se uma sutil redução nas temperaturas de início e de máxima taxa que pode ser atribuída à mudança nas superfícies da fibra, conforme apresentado anteriormente na análise morfológica (Figura 19). Segundo a literatura, a redução da estabilidade térmica pelo aumento da área superficial das fibras facilita a transferência de massa e calor, além da modificação da estrutura cristalina inicial que, após a saída da água, não retorna ao seu estado original (Barbosa *et al*, 2019).

Figura 21. TGA/DTG da amostra CNR.



Fonte: O Autor, 2023

Figura 22. TGA/DTG da amostra CR.



Fonte: O Autor, 2023

Tabela 4 – Resumo da caracterização térmica das celulosas CNR e CR por TGA.

Propriedade	CNR	CR
Umidade (%)	1,6 ± 0,6	1,6 ± 0,6
Temperatura de início (onset °C)	340 ± 1	337 ± 1
Temperatura de máxima taxa de degradação (Tmax, °C)	368 ± 1	364 ± 1
Resíduo a 600°C (%)	9 ± 2	10 ± 2

Fonte: O Autor, 2023.

4.1.4. Fibras de celulose refinada e recoberta com XNBR (XCR)

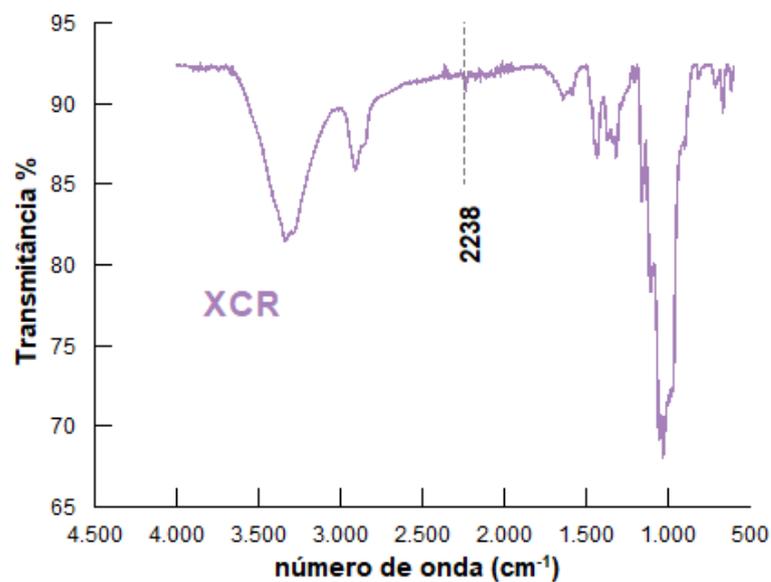
A presença da borracha XNBR na fibra CR foi comprovada por meio das análises de FTIR, TGA e por SEM. Observa-se no espectro de FTIR-ATR, apresentado na Figura 23, presença da banda na região 2238 cm^{-1} , que caracteriza o grupo acrilonitrila comprovando, portanto, a presença da XNBR na CR.

A avaliação qualitativa da relação de borracha XNBR e fibra de celulose, como também a uniformidade da fibra, foi estudada por meio da análise de TGA. Para isso, onze amostras foram coletadas aleatoriamente e analisadas por TGA. Para ilustrar o comportamento térmico, a Figura 24 apresenta a curva de perda de massa e da derivada de perda de massa de uma amostra de XCR. Na curva da derivada observam-se dois eventos de degradação, sendo o primeiro atribuído à degradação da celulose e o segundo ao da XNBR. A Tabela 5 apresenta a comparação das propriedades térmicas da amostra de XCR, sendo incluídos os dados da CR e da XNBR para fins de comparação.

Observa-se que houve uma redução da temperatura de início de degradação da amostra XCR em relação à amostra CR, como também das duas temperaturas de máxima taxa de degradação. Esse comportamento sugere que a amostra XCR sofre certo grau de degradação, possivelmente durante a secagem em estufa, conforme descrito em materiais e métodos. Com relação à análise quantitativa,

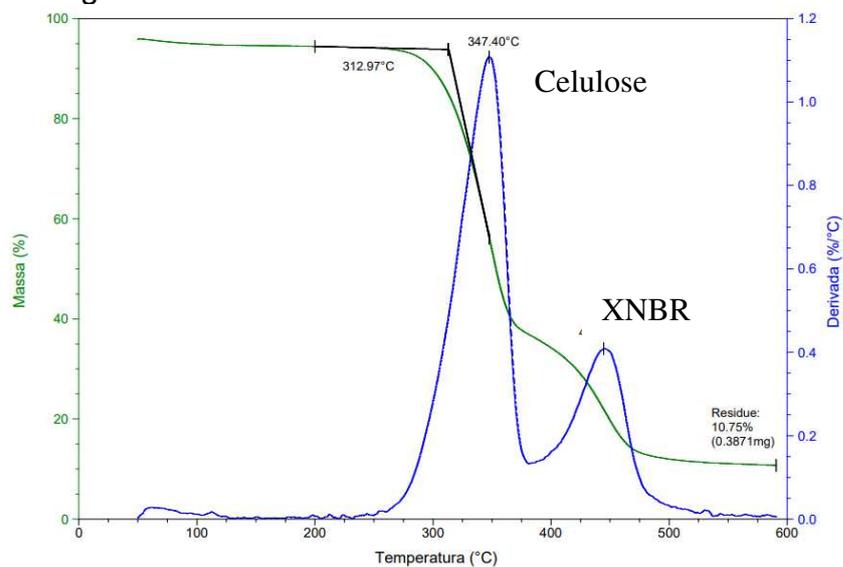
foram determinadas as razões entre as perdas de massa do primeiro evento de degradação (celulose) e do segundo evento de degradação (XNBR), sendo o resultado apresentado na Tabela 6. Observa-se que a projeção da média é menor que o valor teórico, sendo esse resultado atribuído à perda de celulose na tubulação de descarga do refinador. A distribuição da XNBR sobre a fibra foi considerada satisfatória visto que o valor do coeficiente de variação é menor que 5%. A Figura 25 apresenta as micrografias SEM das amostras de XCR.

Figura 23 – Espectro de FTIR-ATR da amostra XCR.



Fonte: O Autor, 2023.

Figura 24 – TGA/DTG da amostra XCR.



Fonte: O Autor, 2023.

Tabela 5 – Temperaturas das amostras XCR, CR e XNBR por TGA.

Amostras	Temperatura de início de degradação (onset °C)	Temperatura de máxima taxa de degradação (Tmax, °C)	
		1° evento (Ref. Celulose)	2° evento (Ref XNBR)
XCR	320 ± 4	353 ± 3	449 ± 4
CR	337 ± 1	364 ± 1	-
XNBR	421 ± 1	-	458 ± 1

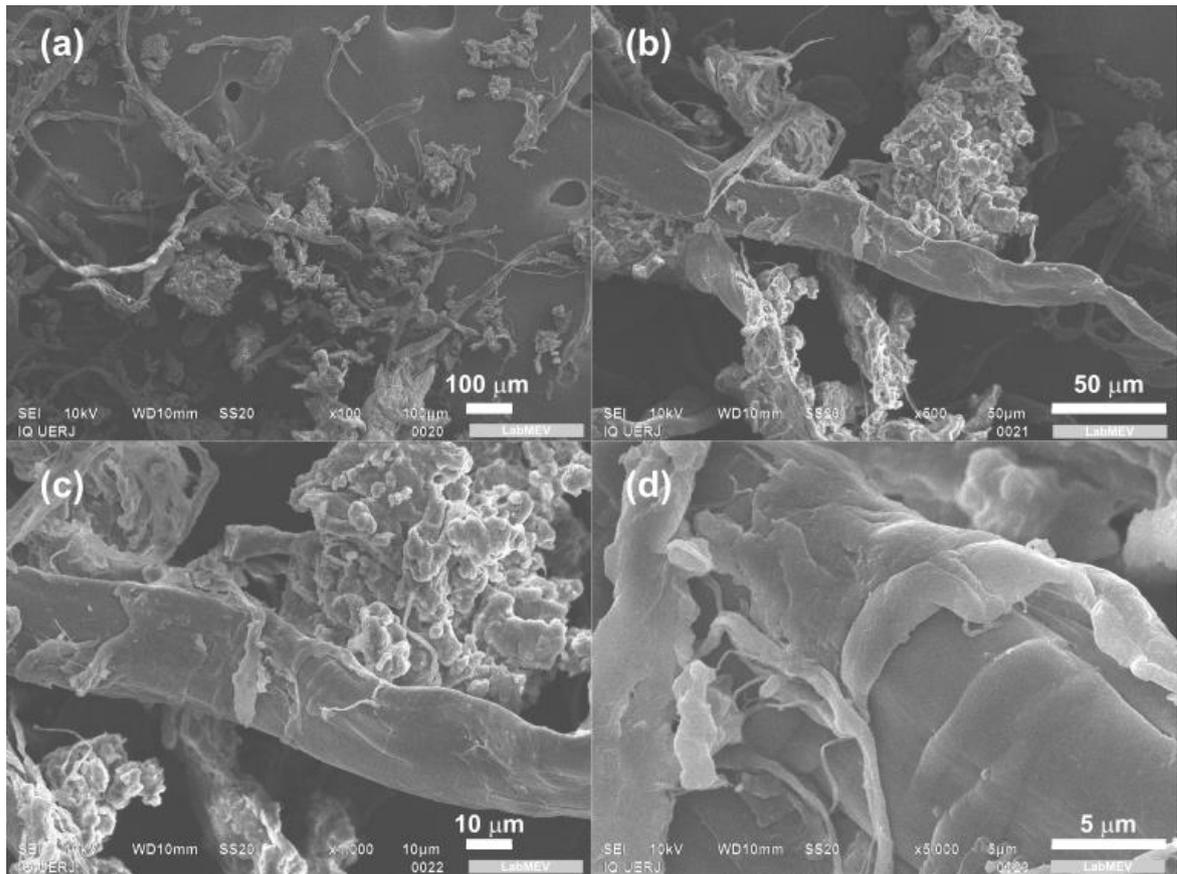
Fonte: O Autor, 2023.

Tabela 6 – Razão CR/XNBR calculado a partir dos dados obtidos pelo TGA

Amostra	Razão CR/XNBR (valor teórico 3)
Média ± desvio padrão	2,5 ± 0,1
Intervalo de confiança da média	2,3-2,7
Coefficiente de variação	4%

Fonte: O Autor, 2020.

Figura 25 – Fotografias das fibras com adição de XNBR obtidas por SEM.



Legenda: Comparação da morfologia das fibras XCR nos aumentos de 100mm (a), 50mm (b), 10mm (c) e 5mm (d).

Fonte: O Autor, 2023.

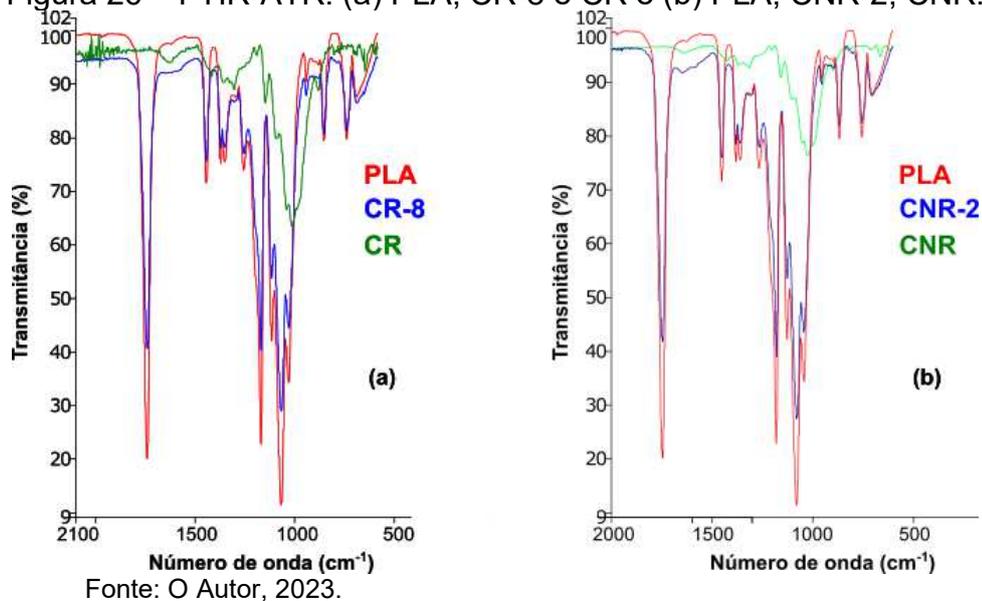
Observa-se por meio da comparação das micrografias com a mesma magnitude que é possível verificar a borracha XNBR na superfície modificada da celulose (Figura 25. a, b, c). Ainda é possível observar uma capa de borracha revestindo a fibra da celulose (Figura 25. d). Como esperado, a superfície irregular e fibrilada da celulose serviu de ponto de ancoragem para grânulos do elastômero.

4.2. Caracterização dos compósitos de PLA/Celulose e PLA/Celulose/XNBR.

4.2.1. Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

A Figura 26 mostra parte dos espectros obtidos por FTIR-ATR para o PLA puro, das celuloses (CR e CNR) e dos compósitos de PLA/CR e PLA/CNR para os teores de 8% (CR-8) e 2% (CNR-2), em massa. A escolha da amostra CNR-2 se deu devido à baixa qualidade do espectro obtido para a amostra CNR-8.

Figura 26 – FTIR-ATR: (a) PLA, CR-8 e CR e (b) PLA, CNR-2, CNR.

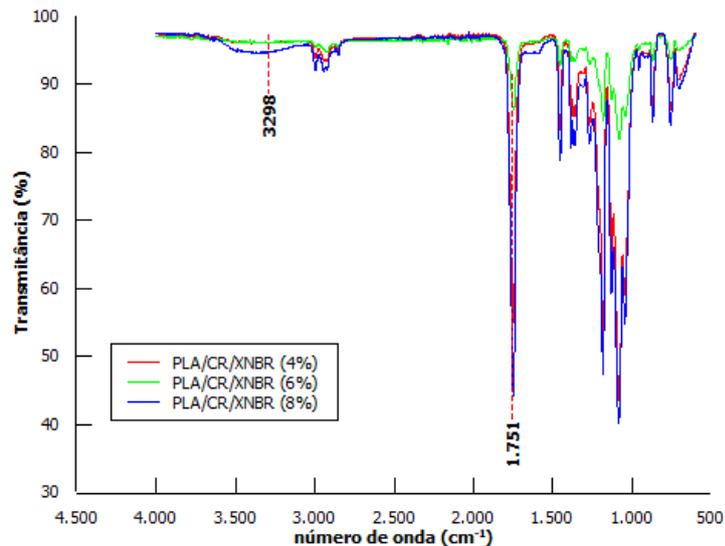


Observa-se que os espectros dos compósitos de PLA/CR, PLA/CNR e PLA puro, assim como as fibras CR e CNR se apresentam praticamente sobrepostos, sem grandes diferenças. Dessa forma, as bandas características observadas seguem os mesmos padrões indicados na Figura 16, ou seja, do espectro de FTIR-ATR para o PLA-pellet.

A Figura 27 apresenta os espectros obtidos por FTIR-ATR para os compósitos de PLA com fibra de celulose recoberta com borracha XNBR em que as fibras adicionadas à matriz estão nas proporções de 4, 6 e 8%, em massa. Observa-se que os espectros dos compósitos com as diferentes proporções de

fibra estão praticamente sobrepostos e suas principais bandas características correspondem às bandas observadas no espectro da Figura 16, ou seja, o do PLA pellet.

Figura 27 – FTIR para o compósito PLA/CR/XNBR



Legenda: Compósitos de PLA com diferentes teores de celulose: 4, 6 e 8%.
Fonte: O Autor, 2023.

De acordo com Popa *et al.*, (2017) e Rosli *et al.* (2019), a presença de uma possível interação intermolecular entre o PLA e a celulose se dá por meio de ligações de hidrogênio, que podem ser evidenciadas por uma diminuição e deslocamento do pico característico do estiramento C=O. Este dado não é percebido nos espectros apresentados nas Figuras 26 e 27, o que sugere a ausência de interação. Além disso, é importante ressaltar que as quantidades, em massa, de fibras de celulose utilizadas nos estudos de Rosli *et al.* (2019) são semelhantes às utilizadas no presente trabalho. Segundo Rosli *et al.* (2019), é possível evidenciar essa interação com o aumento do teor de celulose e que essa interação pode levar a uma melhoria na resistência à tração. Outra questão é o fato de não se observar a banda de 1025 cm⁻¹ da celulose nos espectros dos compósitos da Figura 27.

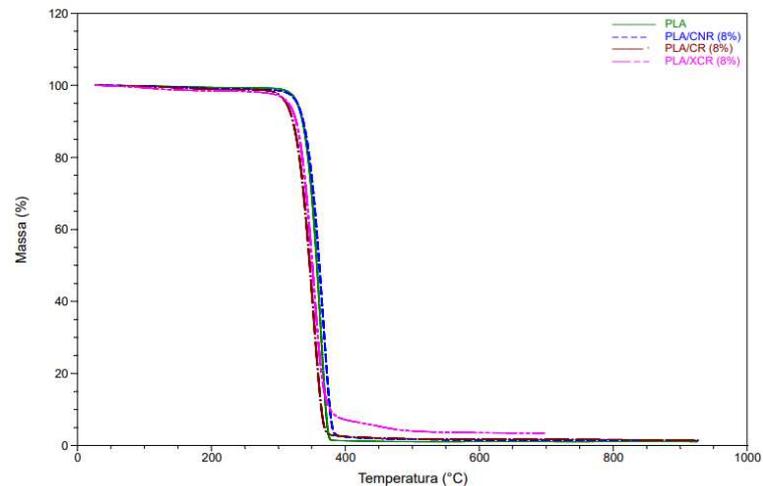
Como neste estudo a técnica de ATR foi feita através do contato da superfície externa das amostras, já que esta é mais lisa, uma hipótese que pode explicar a não observação das bandas de celulose dos espectros dos compósitos é

a distribuição preferencial da fibra no interior do compósito. Portanto, a técnica de FTIR-ATR não pode ser utilizada unicamente para avaliação do efeito da celulose nas propriedades do compósito de forma conclusiva, sendo necessário o emprego de técnicas complementares para obter informações mais precisas e auxiliar nas conclusões elaboradas neste trabalho.

4.2.2. Análise Termogravimétrica

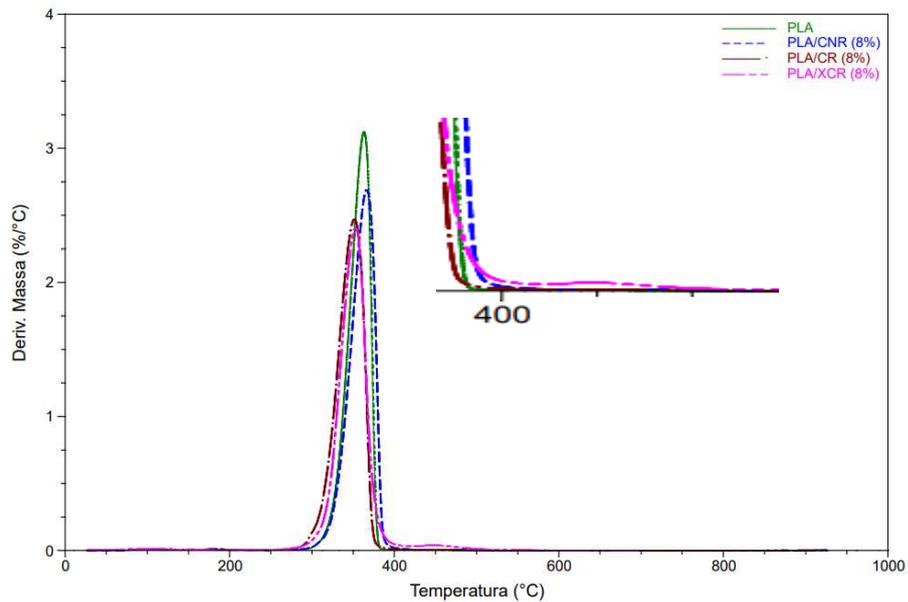
As Figuras 28 e 29 apresentam as curvas obtidas na análise termogravimétrica para o PLA puro e compósitos PLA/CNR, PLA/CR e PLA/XCR.

Figura 28 - Perda de massa (TGA) para PLA puro, PLA/CNR, PLA/XCR e PLA/CR.



Fonte: O Autor, 2023.

Figura 29 - Primeira derivada (DTG) em função da temperatura para PLA puro, PLA/CNR, PLA/XCR e PLA/CR.



Fonte: O Autor, 2023

A partir do termograma apresentado na Figura 29, observa-se apenas um evento de degradação para o PLA e compósitos PLA/CNR e PLA/CR e dois eventos de degradação para o compósito PLA/XCR, sendo o segundo evento menor e próximo a 450°C, que é relacionado à borracha XNBR. A Tabela 7 apresenta as temperaturas de degradação para o PLA puro e compósitos.

Tabela 7 - Resumo da caracterização térmica das amostras PLA puro, PLA/CNR, PLA/CR e PLA/XCR por TGA.

AMOSTRA	T_{onset} (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)
PLA	342	363
PLA/CNR	342	366
PLA/CR	326	351
PLA/XCR	330	352

Fonte: O Autor, 2023.

Observa-se que as amostras PLA/CR e PLA/XCR apresentam menores T_{onset} e $T_{\text{máx}}$ do que o PLA e o compósito PLA/CNR. Tal observação está

relacionada à menor estabilidade térmica observada nos compósitos PLA/CR e PLA/XCR, que pode estar relacionada a uma possível degradação termomecânica sofrida no processamento. Segundo Oliveira *et al.* (2016), o PLA é suscetível à degradação termomecânica, fator que está relacionado à temperatura e ao cisalhamento aplicado durante a extrusão; portanto, um material que já foi degradado durante o processamento tende a apresentar temperaturas de degradação mais baixas na análise de TGA. Outra possibilidade é a indução à degradação do PLA pela maior área da fibra CR obtida após o refino (maior grau Schopper-Riegler). De acordo com Bangar *et al.* (2023) e Rasheed *et al.*(2020), o efeito da fibrilação mecânica na celulose resulta em um aumento do número de grupos hidroxila disponíveis na superfície da fibra, resultado no aumento da área superficial. Essas mudanças justificam a menor resistência à temperatura da fibra CR em comparação com a fibra CNR, conforme já observado e discutido nas seções 4.1.3 e 4.1.4, contribuindo também para a redução das temperaturas do PLA causada pelos produtos de degradação da celulose.

4.2.3. Morfologia dos Compósitos por Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 30 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) do PLA puro e dos compósitos PLA/CNR, PLA/CR e PLA/XCR. As imagens da Figura 30 (a) e (b) mostram as superfícies de fratura do corpo de prova de PLA, que exibem uma estrutura mais homogênea e uniforme, em contraste com as imagens dos compósitos, conforme observado nas imagens subsequentes.

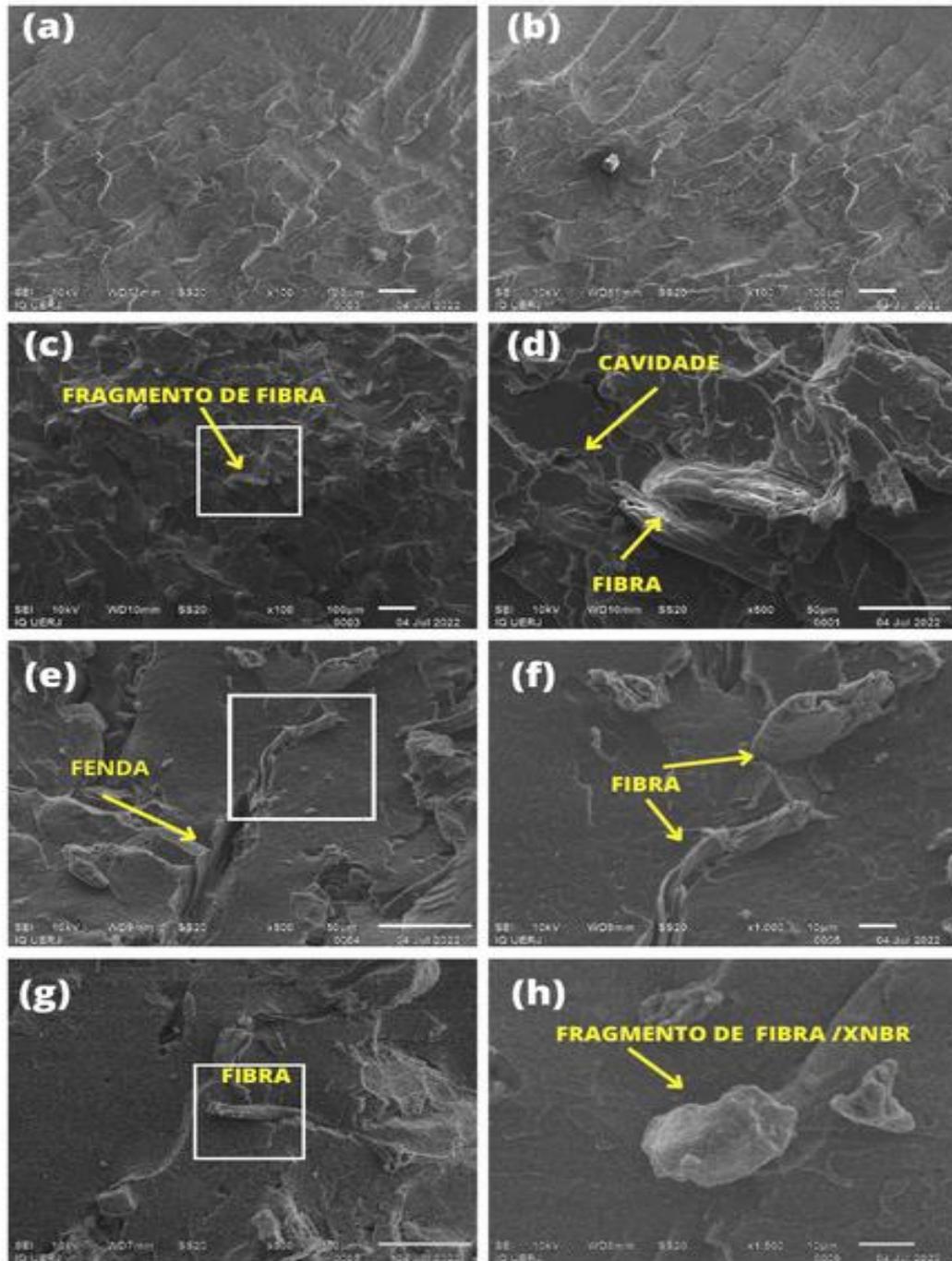
Para o compósito PLA/CNR, pode-se notar nas imagens Figura 30 (c) e (d) uma morfologia mais irregular com a presença de algumas aberturas na superfície e fibras acopladas à matriz de PLA. Especialmente na imagem Figura 30(d), é possível observar uma das fibras adentrando o material, sendo parte dela acoplada à superfície fraturada. Nessa imagem, nota-se também a estrutura lisa da fibra, diferenciando das fibras dos compósitos PLA/CR e PLA/XCR, que possuem fibras refinadas.

As imagens das Figura 30 (e) e (f) referem-se aos compósitos PLA/CR, que contêm fibras de celulose refinadas. Assim como no caso do compósito PLA/CNR,

as imagens para o PLA/CR apresentam uma morfologia bastante irregular, com fendas e fibras de celulose. Na Figura 30 (e) destaca-se uma fenda com parte de uma fibra exposta. Na imagem ampliada (Figura 30(d)), é possível observar que a estrutura da fibra difere daquela vista no PLA/CNR, evidenciando o efeito do refino, que abre a fibra, expondo outras camadas internas.

Por fim, as imagens Figura 30 (g) e (h) correspondem ao compósito PLA/XCR. Nelas, nota-se também uma morfologia da superfície irregular, também com fendas e fibras visíveis, características semelhantes às imagens dos compósitos discutidos anteriormente (PLA/CNR e PLA/CR). Na imagem Figura 30 (g), é possível observar um fragmento de fibra acoplado a uma fenda e com outra parte inserida no interior da estrutura. Já na imagem Figura 30(h), ampliada, podem-se visualizar fragmentos de borracha XNBR acoplados à fibra.

Figura 30 - Microscopia SEM para o PLA e Compósitos.



Fonte: O Autor, 2023.

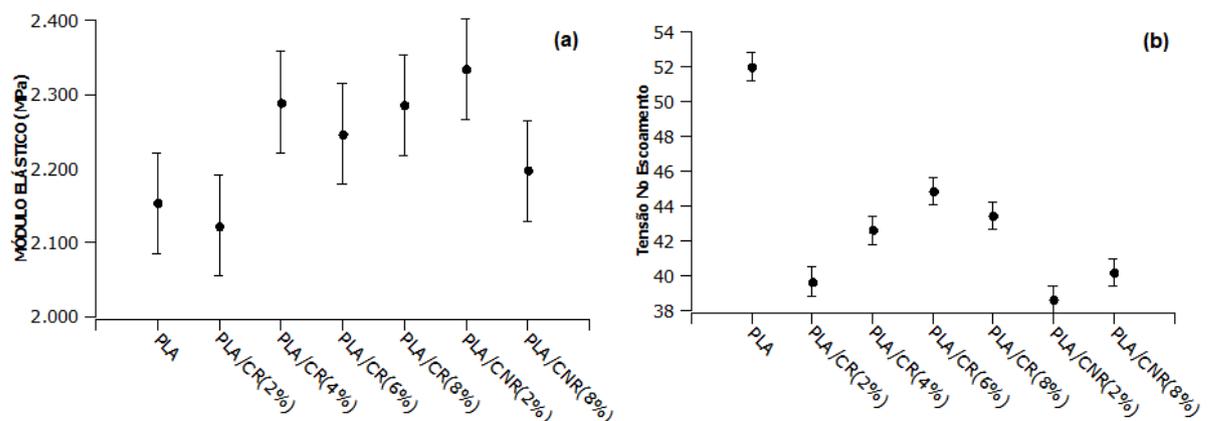
Com base na análise das imagens obtidas por SEM, é possível concluir que, durante o processamento dos compósitos, as fibras de CNR, CR, e XCR foram preferencialmente incorporadas ao interior da matriz, corroborando a hipótese apresentada na seção 4.2.1. Isso justifica a possível não observação das bandas de celulose nas análises de FTIR-ATR. Segundo Kumar *et al.* (2023), a superfície

irregular dos compósitos de PLA com cargas, em relação ao PLA puro, se dá pela ação abrasiva do deslocamento das cargas no teste de impacto.

4.2.4. Comportamento Mecânico: Ensaio de Resistência à Tração

Nesta seção é apresentado os dados obtidos nos ensaios de tensão *versus* deformação para o PLA, bem como para os compósitos com diferentes percentagens em massa de fibras de celulose refinada e não refinada. Além disso, incluem-se os resultados dos compósitos contendo fibras de celulose refinada revestidas com borracha XNBR, também variando os percentuais em massa das fibras. As Figuras e 32 ilustram esses resultados.

Figura 31 – (a) Módulo Elástico e (b) Tensão no Escoamento para o PLA e compósitos com fibra refinada e não refinada.



Fonte: O Autor, 2023.

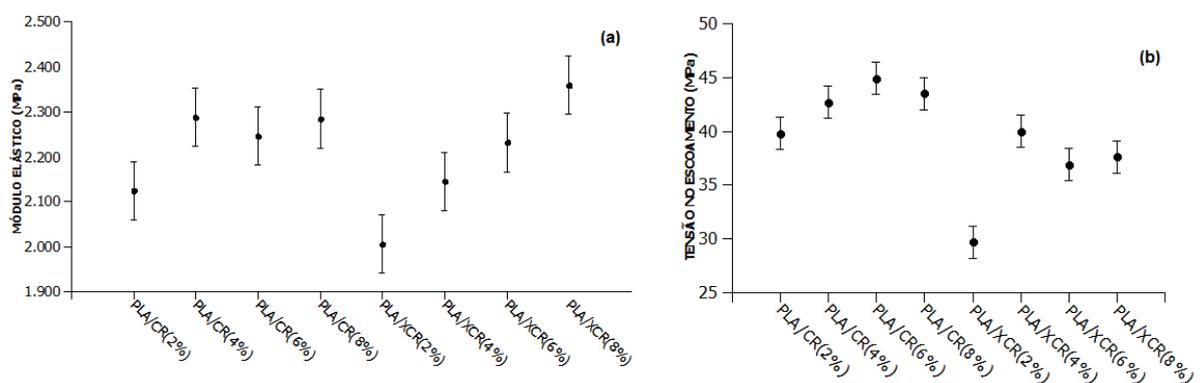
Observa-se na Figura 31.a que os compósitos contendo fibras de celulose refinada (PLA/CR) possuem um aumento do módulo elástico quando comparados ao PLA puro. No entanto, é importante ressaltar que, em termos estatísticos, os compósitos PLA/CR(4%), PLA/CR(6%) e PLA/CR(8%) são semelhantes entre si. Para a fibra de celulose não refinada (NCR), observa-se que o compósito PLA/CNR(2%) possui maior módulo que o PLA/CR(2%), sendo estatisticamente distintos. Além disso, observa-se um decréscimo do módulo para o compósito

PLA/CNR(8%). Estes resultados mostram que a morfologia da fibra tem impacto sobre o comportamento mecânico, e que é possível adicionar até 8% de celulose CR sem perda do módulo elástico quando comparado à celulose CNR. Este resultado observado está em acordo com a literatura que reporta que a adição de fibras, de maneira geral, produz um aumento no módulo elástico dos compósitos (Yusoff; Takagi; Nakagaito, 2023).

A tensão no escoamento (Figura 31.b) para o conjunto de compósitos contendo fibras de celulose CR e CNR apresenta uma diminuição quando comparado com o PLA puro. Este resultado é semelhante ao de Fortunati *et al.* (2013) que relatam que os compósitos contendo fibras naturais tratadas e não tratadas quimicamente apresentaram menor tensão de escoamento quando comparados à matriz de PLA puro. Com relação aos compósitos PLA/CR, observa-se que à medida que o teor de celulose CR aumenta, a tensão de escoamento também aumenta. O compósito PLA/CR(6%) apresenta o valor mais elevado para essa propriedade quando comparado com o conjunto desses compósitos. Quanto aos compósitos contendo CNR, observa-se uma semelhança em relação aos seus correspondentes com fibras CR, ou seja, o aumento do teor de fibra se reflete no aumento da tensão de escoamento.

A Figura 32 apresenta os valores do módulo elástico e de tensão no escoamento para o conjunto de compósitos contendo fibras de celulose CR e fibras de celulose XCR.

Figura 32 – (a) Módulo Elástico e (b) Tensão no Escoamento para os compósitos com fibra CR e XCR.



Fonte: O Autor, 2023.

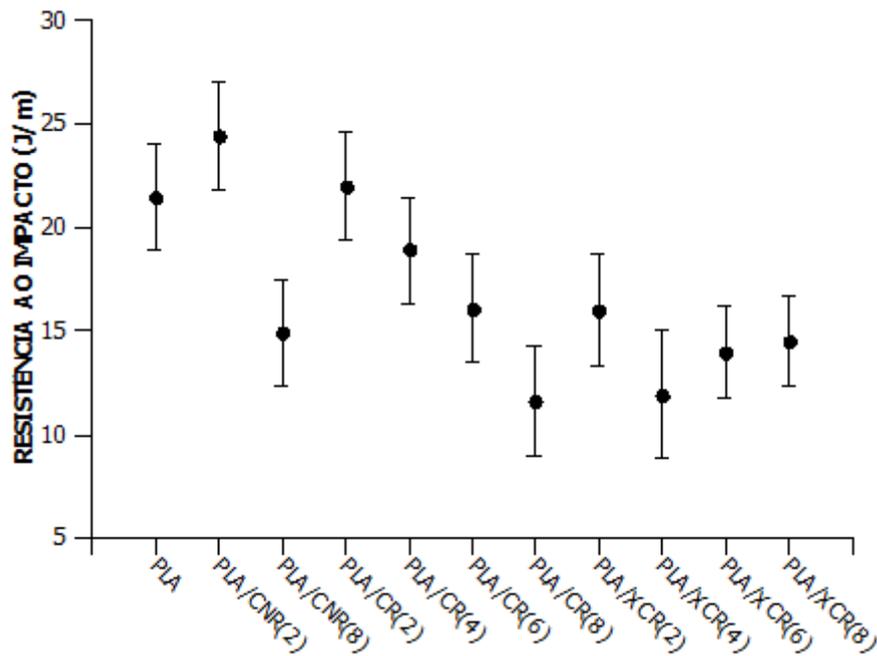
Como observado anteriormente, a adição de fibras, de maneira geral, incrementa o módulo elástico dos compósitos (Yusoff; Takagi; Nakagaito, 2023). No entanto, quando se comparam os compósitos com CR e os compósitos com a celulose XCR, percebe-se uma diferença de comportamento no aumento dessa propriedade. Enquanto os compósitos do tipo PLA/CR contendo de 4% até 8% de fibras de celulose, em massa, apresentam, em termos estatísticos, módulos elásticos iguais, os compósitos do tipo PLA/XCR demonstram um aumento quase linear do módulo de elasticidade. Não é possível, no âmbito deste trabalho, identificar o limite máximo que o módulo elástico pode atingir para os compósitos contendo a fibra XCR, uma vez que 8% foi o percentual máximo em massa de fibras utilizado.

A adição de fibras de celulose à matriz de PLA proporcionou um ganho em relação ao módulo elástico (Figura 31.a e Figura 32.a), que é uma propriedade relacionada à rigidez do material. Entretanto, observa-se uma tendência quase que linear de aumento para essa propriedade quando XCR são adicionadas à matriz. Uma hipótese para essa observação é uma possível melhora na compatibilidade entre a fibra e a matriz (Maroufkhani *et al.*, 2017). Segundo Laadila *et al.* (2017), a exposição de grupos hidroxila é um fator fundamental para que essa compatibilidade ocorra. Portanto, a polaridade de determinados grupos funcionais pode auxiliar nesta compatibilização. Assim, o revestimento por XNBR da fibra XCR confere um aumento desses grupamentos polares, potencializando a interação carga-matriz e possibilitando o aumento do módulo observado quando comparado a CR. Faz-se necessário um comentário a respeito do trabalho de Laadila *et al.* (2017), que utilizou em seu estudo fibras celulósicas tratadas por enzimas, em contraste com o tratamento empregado na presente dissertação. Entretanto, é importante destacar que, mesmo com métodos de tratamento diferentes, os ganhos em termos de módulo de elasticidade também são evidenciados em seu trabalho. Comparando as tensões de escoamento (Figura 32.b), nota-se que o conjunto dos compósitos contendo fibras CR apresentam valores maiores do que seus equivalentes XCR. Este comportamento pode ser atribuído às características inerentes das borrachas, ou seja, a capacidade de se deformar, contribuindo, portanto, para a redução da tensão no escoamento.

4.2.5. Comportamento Mecânico: Teste de Impacto

A Figura 33 apresenta os valores referentes à resistência ao impacto para o PLA puro, compósitos com fibras de celulose refinada e não refinada, PLA/CR e PLA/CNR e para os compósitos com fibras refinadas cobertas com borracha XNBR, PLA/XCR.

Figura 33 – Resistência ao impacto para compósitos com fibras CR e XCR.



Fonte: O Autor, 2023.

Observa-se que, de maneira geral, a resistência ao impacto para os compósitos com adição de fibras de celulose, seja ela com ou sem borracha, sofre uma redução quando comparada ao PLA puro. Em termos estatísticos, pode-se notar que os compósitos PLA/CNR(2) e PLA/CR(2) apresentam um comportamento semelhante ao PLA puro. Deste modo, não se observou vantagem do beneficiamento por refino para esta propriedade. Também não são observadas diferenças significativas entre os compósitos contendo a fibra XCR, que mostraram uma redução mais acentuada na propriedade de resistência ao impacto quando comparadas aos seus correspondentes com fibras do tipo CR e CNR. A diminuição

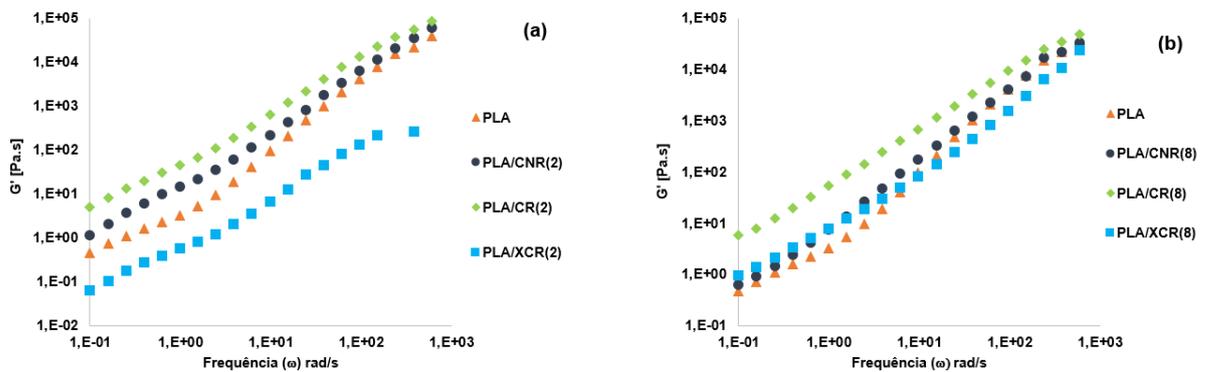
da resistência ao impacto de PLA com a adição de fibras naturais já foi reportado na literatura (Baghaei *et al.*, 2014; Graupner, 2009).

Além disso, é importante destacar que a adição de elastômeros em termoplásticos visa aumentar a tenacidade do material por meio de mecanismos, como deformação por cisalhamento, cavitação e formação de banda de cisalhamento. Isso resulta em uma maior absorção de energia pela fase elastomérica, o que, por sua vez, aumenta a capacidade de resistência ao impacto (Alias; Ismail; Ku ishak, 2020; Phattarateera; Pattamaprom, 2019). No entanto, os efeitos descritos anteriormente não foram observados para os compósitos com XCR. Uma hipótese possível é de que a quantidade de borracha não foi suficientemente elevada para produzir esse efeito ou ao fato de que a borracha estava aderida à fibra de celulose e não à matriz de PLA. Ao que tudo indica, a adição de fibras com e sem borracha, possivelmente criou regiões de concentração de tensão que exigiram menores quantidades de energia para iniciar uma trinca (Baghaei *et al.*, 2014), levando, assim, a menores valores de resistência ao impacto quando comparados aos compósitos com o PLA puro.

4.2.6. Comportamento Reológico

A Figura 34 apresenta os valores de módulo elástico (G') obtidos através de ensaios reológicos para o PLA, compósitos com celulose CR, CNR e XCR com 2% e 8% em massa.

Figura 34 – Módulo Elástico (G') para PLA e compósitos contendo fibras CR, CNR e XCR.



Fonte: O Autor, 2023.

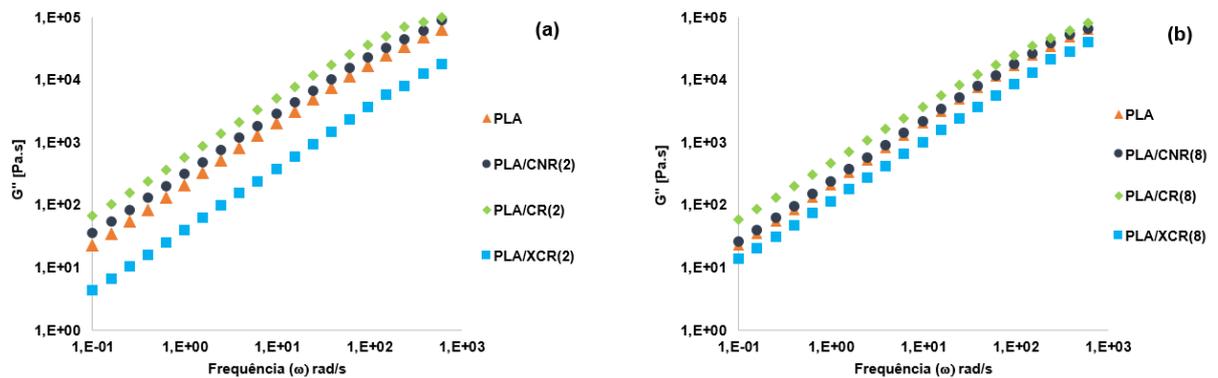
É possível descrever determinadas características reológicas a partir de ensaios oscilatórios de varredura de frequência. Dessa forma, pode-se determinar o módulo elástico (G'), que corresponde à quantidade de energia armazenada pela contribuição elástica do material. A Figura 34a indica que a adição de 2%, em massa, de fibras do tipo CNR e CR à matriz de PLA produz um efeito de aumento do módulo elástico em relação ao PLA puro. Entretanto, os valores de G' obtidos ao adicionar-se a mesma quantidade em massa de fibras do tipo XCR são inferiores aos valores do PLA puro e dos compósitos análogos. Tal comportamento observado sinaliza que a adição das fibras CR e CNR leva ao aumento da rigidez do compósito final, indicando a ocorrência de interação entre as fibras e a matriz de PLA, entretanto, pode-se também observar que valores mais elevados de G' foram obtidos nos sistemas PLA/CR. Ao se adicionar a fibra XCR, um comportamento mais viscoso foi observado, sinalizando que o efeito reforçante dessa fibra não foi tão pronunciado em relação às outras (CR e CNR). Este resultado corrobora o que foi observado nas análises mecânicas e morfológicas.

Na Figura 34b, onde observa-se o módulo elástico para o PLA e compósitos com 8% em massa, nota-se um efeito semelhante ao anterior quando adiciona-se carga à matriz de PLA. Entretanto, a baixas frequências, o compósito com celulose XCR apresenta valores de G' maiores que o PLA puro, indicando que o maior teor das fibras XCR, em baixas frequências, tende a restringir, de forma mais acentuada, o fluxo das cadeias de PLA. Porém, à medida que aumenta a frequência, o sistema PLA/XCR passa a apresentar comportamento mais viscoso,

semelhante ao observado na Figura 34.a. Os compósitos com celulose do tipo CR com 2% e 8% foram os que apresentaram maiores valores de módulo elástico.

A Figura 35 mostra a variação do módulo viscoso (G''), que corresponde à quantidade de energia que o material consegue dissipar devido à sua viscosidade.

Figura 35 – Módulo Viscoso (G'') para o PLA e compósitos contendo fibras CR, CNR e XCR.



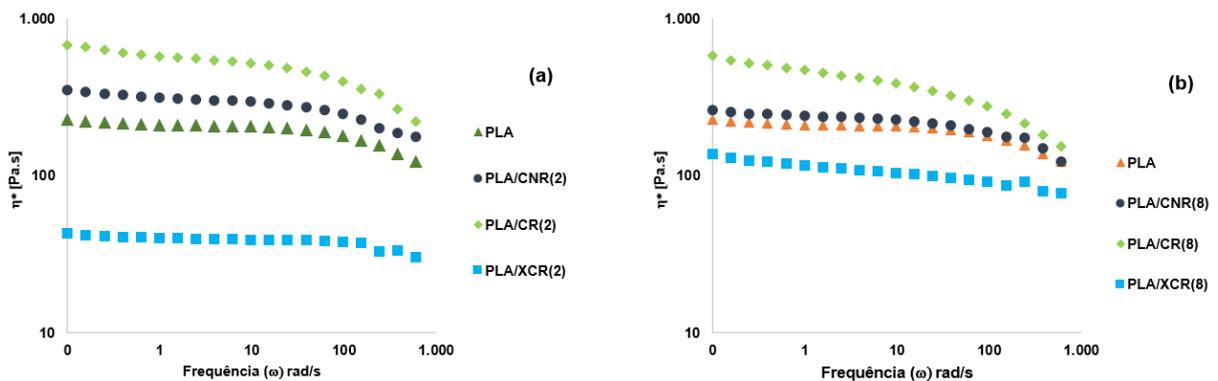
Fonte: O Autor, 2023.

A Figura 35.a e a Figura 35.b indicam que o módulo viscoso aumenta com a adição de fibras quando comparados ao PLA puro, sinalizando um aumento no comportamento viscoelástico do material com a incorporação das fibras. No entanto, os compósitos contendo fibras XCR apresentam G'' menores que o PLA e menores que os compósitos contendo CR e CNR, o que pode estar relacionado à menor interação entre as fases PLA e fibra XCR, levando à obtenção de um sistema de menor viscoelasticidade. Para o módulo viscoso, os compósitos com fibras CR apresentaram os maiores valores, tanto com 2% quanto com 8% em massa, e os compósitos contendo XCR apresentaram os menores valores, mais uma vez indicando que os materiais PLA/CR e PLA/NCR apresentam comportamento viscoelástico superior ao sistema PLA/XCR.

Um efeito semelhante ao observado no presente trabalho, de aumento no módulo elástico e módulo viscoso, é reportado por Deb; Jafferson, (2021) ao adicionar fibras de cânhamo à matriz de PLA. Esse aumento de G' e G'' ao se aumentar as quantidades de fibras corresponde ao esperado (Cui *et al.*, 2021).

A Figura 36 apresenta os valores de viscosidade complexa para o PLA e os compósitos contendo fibras de celulose CNR, CR, e XCR com percentuais em massa de 2% e 8%.

Figura 36 – Viscosidade complexa (η^*) para PLA e compósitos.



Fonte: O Autor, 2023.

O PLA puro, em baixas frequências, apresenta quase que uma região de platô (comportamento Newtoniano) e, para frequências mais elevadas, observa-se um comportamento pseudoclássico, resultando na diminuição da viscosidade (Cui *et al.*, 2021; Safdari *et al.*, 2018). Com a adição e o aumento de fibras CR e CNR na matriz, o comportamento Newtoniano diminui e mais rapidamente observa-se o decréscimo dos valores de viscosidade, quando comparado ao PLA puro, sinalizando que a presença das fibras favorece o escoamento das cadeias do PLA, na direção imposta pelo cisalhamento. Entretanto, para o compósito PLA/XCR, um comportamento mais newtoniano é observado em relação aos outros sistemas. Um efeito semelhante é reportado por (Safdari *et al.*, 2018) em seus estudos com nanofibras de celulose.

Como observado nos estudos de (Cui *et al.*, 2021; Deb; Jafferson, 2021; Vatansever; Arslan; Nofar, 2019), a adição de carga à matriz de PLA causa um aumento da viscosidade complexa do material. A Figura 36.a e a Figura 36.b indicam essa tendência quando se comparam os compósitos com fibras CR e CNR com o PLA puro. Em baixas frequências, é possível apontar uma resistência ao fluxo do material fundido, e tal comportamento tem impacto sobre a processabilidade do material (Deb; Jafferson, 2021).

Tal fenômeno descrito anteriormente não é observado para os compósitos contendo XCR. Tanto nos compósitos com 2% quanto nos com 8% em massa, eles apresentaram viscosidades menores que o PLA puro e os compósitos análogos. Como discutido na seção 4.2.2, os compósitos com fibras XCR podem ter sofrido degradação termomecânica durante o processamento, o que pode justificar os menores valores de G' , G'' e η^* .

Os valores observados dos módulos elásticos, viscosos e da viscosidade complexa para os compósitos com CR e CNR indicam um comportamento viscoelástico desses materiais. Tal comportamento foi evidenciado devido à ocorrência de uma boa rede de distribuição das fibras na matriz de PLA, especialmente para os compósitos com CR, além de uma forte interação carga-matriz, possivelmente devido às ligações de hidrogênio, conforme discutido nas seções 4.2.1 e 4.2.3 (Maroufkhani *et al.*, 2017; Rosli *et al.*, 2019; Safdari *et al.*, 2018).

CONCLUSÕES

A partir dos resultados expostos no presente trabalho, é possível afirmar que os compósitos preparados com adição de fibras de celulose mecanicamente refinada, com grau de refino de 40-45° SR, apresentam diferenças significativas nas propriedades térmicas, morfológicas, mecânicas e reológicas em comparação com o PLA puro e os compósitos contendo celulose sem refino. Da mesma forma, os compósitos à base de PLA, contendo fibras de celulose refinadas e recobertas com borracha XNBR exibiram características distintas em suas propriedades quando comparados ao PLA puro e aos compósitos contendo celulose dos tipos CR e CNR. No que diz respeito às propriedades térmicas, os compósitos contendo fibras do tipo CR e XCR mostraram uma instabilidade térmica mais acentuada do que o PLA e o compósito PLA/CNR. Pontos a destacar são:

- A morfologia dos compósitos contendo fibras CR, CNR e XCR, conforme análise por microscopia de varredura eletrônica, indica uma preferência na distribuição das fibras no interior do material. Esse fator possibilita comportamentos mecânicos específicos aos compósitos.
- No que concerne às propriedades mecânicas, os testes de tensão versus deformação revelam que a adição de fibras CNR e CR, e especialmente a XCR, torna o material mais rígido. As fibras conferem, de maneira geral, um aumento no módulo elástico, sendo que, no caso da adição de XCR, o aumento é mais pronunciado, indicando boa compatibilidade entre a carga e a matriz. Entretanto, a tensão de escoamento para o conjunto de compósitos contendo XCR é menor do que para os compósitos contendo fibras CR.
- Nos testes de impacto, não foram observados ganhos ao adicionar fibras CNR, CR e XCR à matriz. De modo geral, os resultados indicaram uma diminuição na resistência ao impacto para os compósitos.
- O comportamento reológico dos compósitos com fibras CNR e CR demonstra um aumento em seus módulos elásticos, viscosos e de viscosidade complexa em comparação com o PLA puro e os compósitos com XCR. Isso indica um comportamento viscoelástico para esses materiais, resultando em um material final mais rígido, especialmente no caso do

material contendo fibras CR, que apresentou os maiores valores de G' , G'' e η^* . Por outro lado, para os compósitos contendo XCR, observou-se um comportamento mais newtoniano, e o material apresentou valores de G' , G'' e η^* inferiores em comparação com seus equivalentes com fibras CR e CNR, além do PLA puro.

Dessa forma, conclui-se que a adição de fibras mecanicamente tratadas tem um efeito geral positivo em termos de processabilidade, propriedades térmicas, mecânicas e reológicas quando comparados com compósitos contendo fibras de celulose não refinadas, refinadas e recobertas com borracha XNBR, além do PLA puro.

Essa conclusão abre espaço para a expansão de estudos visando a utilização de compósitos ecologicamente amigáveis na produção de materiais sustentáveis. Com base nos resultados obtidos neste trabalho, é possível considerar a possibilidade de estudos em que ocorra a substituição da borracha XNBR por borracha natural (NR), aumentando o potencial para a produção de um material mais "verde", caso observem-se mudanças positivas nas propriedades do mesmo.

REFERÊNCIAS

ALIAS, N. F.; ISMAIL, H.; KU ISHAK, K. M. Tailoring properties of polylactic acid/rubber/kenaf biocomposites: Effects of type of rubber and kenaf loading. **BioResources**, v. 15, n. 3, p. 5679–5695, 2 jun. 2020.

AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 10, p. 1898–1914, out. 2012.

BAGHAEI, B. *et al.* Mechanical and thermal characterization of compression moulded polylactic acid natural fiber composites reinforced with hemp and lyocell fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 15, p. app.40534, 5 ago. 2014.

BARBOSA, R. F. S *et al.* Isolation and acetylation of cellulose nanostructures with a homogeneous system. **Carbohydrate polymers**, v.218, p.208-217. 2019.

BENDOUROU, F. E. *et al.* Feasibility of the use of different types of enzymatically treated cellulosic fibres for polylactic acid (PLA) recycling. **Waste Management**, 121 (2021): 237-247.

BERTO GL, Arantes V. Kinetic changes in cellulose properties during defibrillation into microfibrillated cellulose and cellulose nanofibrils by ultra-refining. **International journal of biological macromolecules**. 2019 Apr 15;127:637-48.

BANGAR, S. P. *et al.* Value addition of rice straw cellulose fibers as a reinforcer in packaging applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 243, p. 125320, jul. 2023.

CUI, L. *et al.* Rheology of PLA/regenerated cellulose nanocomposites prepared by the pickering emulsion process: Network formation and modeling. **Materials & Design**, v. 206, p. 109774, ago. 2021.

CHEN, T. *et al.* Effect of Refining on Physical Properties and Paper Strength of Pinus massoniana and China Fir Cellulose Fibers. **BioResources**, v. 11, n. 3, p. 7839–7848, 4 ago. 2016.

DEB, D., JAFFERSON, J. M. Natural fibers reinforced FDM 3D printing filaments. **Materials Today: Proceedings**, v. 46, p. 1308–1318, 2021.

GHAREHKHANI, S. *et al.* Basic effects of pulp refining on fiber properties—A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 785–803, jan. 2015.

GRAUPNER; N. Improvement of the Mechanical Properties of Biodegradable Hemp Fiber Reinforced Poly(lactic acid) (PLA) Composites by the Admixture of Man-made Cellulose Fibers. **Journal of Composite Materials**, v. 43, n. 6, p. 689–702, mar. 2009.

IBRAHIM, H. *et al.* Enhancement of biocomposites properties using different dispersing agents. **Materials Today: Proceedings**, v. 36, p. 41–46, 2021.

KRZEMIŃSKA, S. M. *et al.* Effects of curing agents and modified graphene oxide on the properties of XNBR composites. **Polymer Testing**, v. 83, p. 106368, mar. 2020.

KUMAR, S.; M.S., S.; Y.S., V. Experimental investigation of impact strength and hardness value of rice straw reinforced polylactide composites. **Materials Today: Proceedings**, v. 52, p. 604–607, 2022.

KUMAR, S.; VARADARAJAN, Y. S.; SHAMPRASAD, M. S. Three-body abrasive wear behavior of rice straw fibers reinforced PLA composites. **Materials Today: Proceedings**, p. S2214785323026305, 2023.

LAADILA, M. A. *et al.* Green synthesis of novel biocomposites from treated cellulosic fibers and recycled bio-plastic polylactic acid. **Journal of Cleaner Production**, v. 164, p. 575–586, out. 2017.

LASKOWSKA, A. *et al.* Ionic elastomers based on carboxylated nitrile rubber (XNBR) and magnesium aluminum layered double hydroxide (hydrotalcite). **Express Polymer Letters**, v. 8, n. 6, p. 374–386, 2014.

LUZI, F. *et al.* Bio- and Fossil-Based Polymeric Blends and Nanocomposites for Packaging: Structure–Property Relationship. **Materials**, v. 12, n. 3, p. 471, 3 fev. 2019.

MAROUFKHANI, M. *et al.* Polylactide (PLA) and acrylonitrile butadiene rubber (NBR) blends: The effect of ACN content on morphology, compatibility and mechanical properties. **Polymer**, v. 115, p. 37–44, abr. 2017.

MUJTABA, M. *et al.* Trends and challenges in the development of bio-based barrier coating materials for paper/cardboard food packaging; a review. **Science of The Total Environment**, v. 851, p. 158328, dez. 2022.

NAMPITCH, T. Mechanical, thermal and morphological properties of polylactic acid/natural rubber/bagasse fiber composite foams. **Results in Materials**, v. 12, p. 100225, dez. 2021.

OLIVEIRA, M. *et al.* The role of shear and stabilizer on PLA degradation. **Polymer testing**, 51, 109-116. 2016-b.

PHATTARATEERA, S.; PATTAMAPROM, C. Comparative performance of functional rubbers on toughness and thermal property improvement of polylactic acid. **Materials Today Communications**, v. 19, p. 374–382, jun. 2019.

POPA, E. E. *et al.* Polylactic Acid/Cellulose Fibres Based Composites for Food Packaging Applications. **Materiale Plastice**, v. 54, n. 4, p. 673–677, 30 dez. 2017.

RASHEED, M. *et al.* Morphological, chemical and thermal analysis of cellulose nanocrystals extracted from bamboo fibre. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 160, p. 183–191, out. 2020.

ROSLI, N. A. *et al.* Effectiveness of cellulosic *Agave angustifolia* fibres on the performance of compatibilised poly(lactic acid)-natural rubber blends. **Cellulose**, v. 26, n. 5, p. 3205–3218, mar. 2019.

RUZ-CRUZ, M. A. *et al.* Thermal and mechanical properties of PLA-based multiscale cellulosic biocomposites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 18, p. 485–495, maio 2022.

SAFDARI, F. *et al.* Rheological, Mechanical, and thermal properties of polylactide/cellulose nanofiber biocomposites. **Polymer Composites**, v. 39, n. 5, p. 1752–1762, maio 2018.

SUCINDA, E. F. *et al.* Development and characterisation of packaging film from Napier cellulose nanowhisler reinforced polylactic acid (PLA) bionanocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 187, p. 43–53, set. 2021.

SUDAMRAO GETME, A.; PATEL, B. A Review: Bio-fiber's as reinforcement in composites of polylactic acid (PLA). **Materials Today: Proceedings**, v. 26, p. 2116–2122, 2020.

SUN, Z. *et al.* Progress in research on natural cellulosic fibre modifications by polyelectrolytes. **Carbohydrate Polymers**, v. 278, p. 118966, fev. 2022.

VATANSEVER, E.; ARSLAN, D.; NOFAR, M. Polylactide cellulose-based nanocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 137, p. 912–938, set. 2019.

VIRTANEN, S. *et al.* Cellulose kraft pulp reinforced polylactic acid (PLA) composites: effect of fibre moisture content. **AIMS Materials Science**, v. 3, n. 3, p. 756–769, 2016.

WANG, L.-F.; RHIM, J.-W.; HONG, S.-I. Preparation of poly(lactide)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application. **LWT - Food Science and Technology**, 68, 454–461, 2016.

WANG, X. *et al.* Mechanical properties, rheological behaviors, and phase morphologies of high-toughness PLA/PBAT blends by in-situ reactive compatibilization. **Composites Part B: Engineering**, 173, 2019.

XIANG, S *et al.* Evaluation of PLA content in PLA/PBAT blends using TGA. **Polymer Testing**. 2020 Jan 1;81:106211.

YUSOFF, R. B.; TAKAGI, H.; NAKAGAITO, A. N. A comparative study of polylactic acid (PLA)-Based unidirectional green hybrid composites reinforced with natural fibers such as kenaf, bamboo and coir. **Hybrid Advances**, v. 3, p. 100073, ago. 2023.

ZABIDI, N. 'AFIFAH *et al.* Characterization of active and pH-sensitive poly(lactic acid) (PLA)/nanofibrillated cellulose (NFC) films containing essential oils and anthocyanin for food packaging application. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 212, p. 220–231, jul. 2022.

ZHAO; D *et al.* Exploring structural variations of hydrogen-bonding patterns in cellulose during mechanical pulp refining of tobacco stems. **Carbohydrate polymers**. 2019 Jan 15;204:247-54.