# UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS E TECNOLOGIAS

# PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS EXPANDIDOS DE POLIESTIRENO, REFORÇADOS COM NANOFIBRAS E *NANOWHISKERS* DE CELULOSE OBTIDAS A PARTIR DA FIBRA DE CURAUÁ

**Roberta Motta Neves** 

Orientador: Dr. Ademir José Zattera. Coorientador: Dr. Matheus Poletto.

Caxias do Sul, 2017

**Roberta Motta Neves** 

# PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS EXPANDIDOS DE POLIESTIRENO, REFORÇADOS COM NANOFIBRAS E *NANOWHISKERS* DE CELULOSE OBTIDAS A PARTIR DA FIBRA DE CURAUÁ

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado por Dr. Ademir José Zattera e coorientado por Dr. Matheus Poletto.

Caxias do Sul, 2017

M921p Motta Neves, Roberta

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS EXPANDIDOS DE POLIESTIRENO, REFORÇADOS COM NANOFIBRAS E NANOWHISKERS DE CELULOSE OBTIDAS A PARTIR DA FIBRA DE CURAUÁ / Roberta Motta Neves. – 2017. 81 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2017. Orientação: Ademir José Zattera. Coorientação: Matheus Poletto.

 Fibras de curauá. 2. Poliestireno. 3. Nanocelulose. 4.
 Nanocompósitos. 5. Nanocompósitos Expandidos. I. Zattera, Ademir José, orient. II. Poletto, Matheus, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UCS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a). **Roberta Motta Neves** 

# PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS EXPANDIDOS DE POLIESTIRENO, REFORÇADOS COM NAN OFIBRAS E *NANOWHISKERS* DE CELULOSE OBTIDAS A PARTIR DA FIBRA DE CURAUÁ

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado por Dr. Ademir José Zattera e coorientado por Dr. Matheus Poletto.

## DISSERTAÇÃO APROVADA EM TREZE DE DEZEMBRO DE DOIS MIL E DEZESSETE

Orientador: \_\_\_\_\_

Dr. Ademir José Zattera

Coorientador: \_\_\_\_\_

Dr. Matheus Poletto

Banca Examinadora:

Dr. Aparecido Junior de Menezes(UFSCAR)

Dr. Diego Piazza

Dr<sup>a</sup>. Mara Zeni Andrade

### AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, João Cândido e Ivone pelo exemplo de responsabilidade e competência, muito obrigada por acreditarem em mim e sempre estarem ao meu lado em todos os momentos. À minha irmã Laura por estar presente em todos os momentos, principalmente nos que mais precisei e pelo companheirismo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ademir José Zattera e co-orientador Prof. Dr. Matheus Poletto pela colaboração, orientação e conhecimentos compartilhados durante o mestrado.

Ao Dr. Matheus Vinícuius Gregory Zimmermann por compartilhar seus conhecimentos, pelas conversas e pela ajuda na parte prática do mestrado.

A doutoranda Alessandra Lavoratti e ao Dr. Heitor Luiz Ornaghi Jr. pela ajuda na compreensão do ensaio de DMA.

Ao técnico do Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul, Baltazar Dutra, pela ajuda no processamento das amostras.

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

Ao CMM-UFRGS pela realização do ensaio de MET;

Ás amigas da sala do mestrado (V 408-B), pela troca de conhecimento, de ideias, pela motivação, pelos litros de chimarrão tomados, pela amizade e principalmente pelas horas de descontração.

A todas as pessoas que me incentivaram a sempre seguir em frente, que me apoiaram incondicionalmente e que indiretamente contribuíram para a realização desta dissertação.

"Há uma força motriz mais poderosa que o vapor, a eletricidade e a energia atômica: **a vontade**" – Albert Einstein

# SUMÁRIO

1	IN	TRO	DUÇÃO	15
2	OB	JET	IVOS	17
	2.1	OB	JETIVO GERAL	17
	2.2	OB	JETIVOS ESPECÍFCOS	17
3	RE	VISA	ÃO BIBLIOGRÁFICA	18
	3.1	PO	LIESTIRENO	18
	3.2	DI	ÓXIDO DE CARBONO (CO2) SUPERCRÍTICO	19
	3.2	.1	Formação de polímeros expandidos com CO2 supercrítico (CO2 sc)	19
	3.3	FIE	BRAS NATURAIS	21
	3.4	CE	LULOSE	22
	3.4	.1	Nanocelulose	23
	3.5	CO	MPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS DE CELULOSE	27
	3.6	NA	NOCOMPÓSITOS EXPANDIDOS	28
4	MA	ATEF	RIAIS E MÉTODOS	29
	4.1	MA	ATERIAIS	29
	4.1	.1	Poliestireno cristal	29
	4.1	.2	Fibras de Curauá (FC)	29
	4.1	.3	Reagentes	29
	4.2	MÉ	TODOS	30
	4.2	.1	Obtenção das nanofibras de celulose (NFC)	31
	4.2	.2	Branqueamento das Fibras de curauá (FCB)	32
	4.2	.3	Obtenção dos nanowhiskers de celulose (NWC)	32
	4.2	.4	Troca de solvente de NFC e NWC	33
	4.2	.5	Solubilização do poliestireno	33
	4.2	.6	Obtenção dos concentrados de PS/NFC e PS/NWC	34
	4.2	.7	Obtenção dos nanocompósitos	34
	4.2	.8	Expansão dos nanocompósitos de poliestireno via CO2 sc	36
	4.3	CA	RACTERIZAÇÃO	36
	4.3	.1	Avaliação de Parâmetros para expansão da matriz polimérica (PS)	36
	4.3	.2	Nanofibras de celulose (NFC) e Nanowhiskers de celulose (NWC)	38
	4.3	.3	Nanocompósitos	40
	4.3	.4	Nanocompósitos expandidos	41
5	RE	SUL	TADOS E DISCUSSÃO	42

5	5.1 Avaliação de Parâmetros para expansão da matriz polimérica (PS)		
5	<b>.2</b> OF	3TENÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE (NFC)44	
5 C	.3 OF	BTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE (NFC) E <i>NANOWHISKERS</i> DE SE (NWC)46	
	5.3.1	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)46	
	5.3.2	Difração de Raios-X (DRX)48	
	5.3.3	Grau de polimerização (GP) e Índice de cristalinidade (CrI)49	
	5.3.4	Termogravimetria (TG)	
	5.3.5	Espectroscopia No Infravermelho Com Transformada De Fourier (FTIR)51	
5	.4 NA	ANOCOMPÓSITOS53	
	5.4.1	CARACTERIZAÇÃO DINAMICO-MECÂNICO (DMA)53	
	5.4.2	Reometria de placas paralelas62	
	5.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de campo (MEV – FEG)64	
5	.5 NA	ANOCOMPÓSITOS DE POLIESTIRENO EXPANDIDOS65	
	5.5.1	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)65	
	5.5.2	Compressão	
6	CONC	LUSÕES72	
7	REFER	ÊNCIAS	

### LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades do poliestireno N1921 virgem (INNOVA, 2011).	.29
Tabela 2. Relação de reagentes utilizados para a parte experimental	.29
Tabela 3.         Parâmetros de injeção dos nanocompósitos	.35
Tabela 4. Valores utilizados para determinar os parâmetros ótimos de expansão para o PS	.36
<b>Tabela 5.</b> Resultados obtidos através de medições e das Equações 2 e 3	.43
Tabela 6. Ângulos de difração, intensidade dos picos e índice de cristalinidade das amost	ras
NFC e NWC	.48
Tabela 7. Dados obtidos no ensaio de GP e CrI	.49
Tabela 8. Análise termogravimétrica das amostras de FC, NFC e NWC	.51
Tabela 9. Atribuição das bandas de FTIR das amostras FC, NFC e NWC.	.52
Tabela 10. Valores módulo de armazenamento na regiões vítrea (E'g) a 30 °C para o PS e	os
nanocompósitos reforçados com NFC	.55
Tabela 11. Valores módulo de armazenamento na regiões vítrea (E'g) para o PS e	os
nanocompósitos reforçados com NWC	.56
<b>Tabela 12.</b> Temperatura de transição vítrea (Tg) dos nanocompósitos e valor de módulo	de
perda	.59
Tabela 13.         Altura do pico e largura do pico à meia-altura nanocompósitos NFC e NWC	.61
Tabela 14.         Valores para viscosidade complexa das amostras	.63
Tabela 15. Resultados obtidos através das Equações (1) e (2) para o PS puro, nancompósi	tos
reforçados com NFC e NWC	.66

## LISTA DE QUADROS

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Micrografia de MEV e representação de uma espuma polimérica de (a) célula fachada a (b) célula aberta (ZIMMERMAN, 2013)
Figure 2 Diagrama prossão versus temperatura o os equilíbrios entre os estados sólido
líquido o gasoso. Definição de região supererítico para o CO <sub>2</sub> (CAPPILHO, TAVAPES
I ANCAS 2001) adaptado
EANÇAS, 2001) adaptado
<b>Figura 5.</b> Processo de formação de matemais expandidos (TANG, WANG, 2017 – Adaptado). 20
Figura 4. Imagens da planta, folha e fruto e das fibras do curauá
Figura 5. Estrutura química da celulose (Adaptado de PETERSEN, 1984)
Figura 6. Diferença entre: a) CNFs b)CNCs (TAIPINA, 2012, adaptado)24
Figura 7. Estrutura do radical T.E.M.P.O (PIERRE et al., 2017)
Figura 8. Estrutura química de aldeído e carboxilato (PIERRE et al., 2017)25
Figura 9. Mecanismo proposto para a oxidação mediada via T.E.M.P.O. em celulose
(ROHAIZU; WANNROSLI, 2017) adaptado
Figura 10. Estrutura química do poli(estireno-co-anidrido maleico) (SARTOMER, 2010)27
Figura 11. Fluxograma do processo de obtenção dos nanocompósitos expandidos
Figura 12. Sistema do moinho utilizado para a moagem
Figura 13. Esquema do processo de extração dos <i>nanowhiskers</i> de celulose a partir dos
NWC
Figura 14. Esquema do processo de solubilização do PS
Figura 15. Esquema de injecão dos nanocompósitos
<b>Figura 16.</b> Corpo de prova demonstrando o corte realizado para a expansão
Figura 17. Medição do tamanho de célula a partir do tamanho de Feret (ZIMMERMANN,
2016)
<b>Figura 18.</b> Micrografias do poliestireno expandido com scCO <sub>2</sub> com os seguintes parâmetros:
<b>Figura 19.</b> Distribuição de tamanho das células frequência <i>versus</i> tamanho de célula44
<b>Figura 20.</b> Micrografias da fibra de curauá <i>in natura</i> A) antes da moagem B) depois da
moagem
Figura 21. Micrografias da fibra de curauá branqueada A) antes da moagem B) depois da
moagem
Figura 22. Micrografia de transmissão A) nanofibras celulose obtidas através da fibra de
curauá branqueada B) nanowhiskers celulose obtidas através da fibra de curauá branqueada 47
Figura 23. Difratograma das amostras nanofibras de celulose (NFC) e nanowhiskers de
celulose (NWC)
Figura 24. A) Análise Termogravimétrica B) Primeira derivada da perda de massa (DTG) das
amostras
Figura 25. Espectros de FTIR das amostras fibra de curauá (FC), nanofibra de celulose
(NFC) e <i>nanowhiskers</i> de celulose (NWC)
Figura 26. Módulo de armazenamento (E') dos nanocompósitos: A) PS/NFC ; B) PS/NWC

<ul> <li>Figura 28. Amortecimento (tan delta) dos nanocompósitos: A) PS/NFC ; B) PS/NWC60</li> <li>Figura 29. Curvas de viscosidade complexa a 200°C, dependentes da frequência angular dos nanocompósitos: a) PS/NFC e b) PS/NWC</li></ul>	Figura 27. Módulo de perda (E'') dos nanocompósitos: A)PS/NFC B) PS/NWC58
<ul> <li>Figura 29. Curvas de viscosidade complexa a 200°C, dependentes da frequência angular dos nanocompósitos: a) PS/NFC e b) PS/NWC</li></ul>	Figura 28. Amortecimento (tan delta) dos nanocompósitos: A) PS/NFC ; B) PS/NWC60
nanocompósitos: a) PS/NFC e b) PS/NWC	Figura 29. Curvas de viscosidade complexa a 200°C, dependentes da frequência angular dos
<ul> <li>Figura 30. Micrografias obtidas das amostras: A) PS puro B) PS/NFC 0,25% C) PS/NFC 0,50% D) PS/NFC 1,00% E) PS/NWC 0,25% F) PS/NWC 0,50% G) PS/NWC 1,00%64</li> <li>Figura 31. Micrografias obtidas das amostras: A) PS puro B) PS/NFC 0,25% C) PS/NFC 0,50% D) PS/NFC 1,00% E) PS/NWC 0,25% F) PS/NWC 0,50% G) PS/NWC 1,00%</li></ul>	nanocompósitos: a) PS/NFC e b) PS/NWC62
0,50% D) PS/NFC 1,00% E) PS/NWC 0,25% F) PS/NWC 0,50% G) PS/NWC 1,00%64 <b>Figura 31.</b> Micrografias obtidas das amostras: A) PS puro B) PS/NFC 0,25% C) PS/NFC 0,50% D) PS/NFC 1,00% E) PS/NWC 0,25% F) PS/NWC 0,50% G) PS/NWC 1,00%65 <b>Figura 32.</b> Frequência (%) versus faixa de tamanho de células (□m) para as os nanocompósitos expandidos de: A)PS/NFC e B) PS/NWC67 <b>Figura 33.</b> Curva típica de tensão versus deformação de polímeros expandidos69 <b>Figura 34.</b> Gráficos de compressão para os nanocompósitos expandidos A) PS/NFC exp e B) PS/NWC exp	Figura 30. Micrografias obtidas das amostras: A) PS puro B) PS/NFC 0,25% C) PS/NFC
<ul> <li>Figura 31. Micrografias obtidas das amostras: A) PS puro B) PS/NFC 0,25% C) PS/NFC 0,50% D) PS/NFC 1,00% E) PS/NWC 0,25% F) PS/NWC 0,50% G) PS/NWC 1,00%65</li> <li>Figura 32. Frequência (%) versus faixa de tamanho de células (□m) para as os nanocompósitos expandidos de: A)PS/NFC e B) PS/NWC</li></ul>	0,50% D) PS/NFC 1,00% E) PS/NWC 0,25% F) PS/NWC 0,50% G) PS/NWC 1,00%64
0,50% D) PS/NFC 1,00% E) PS/NWC 0,25% F) PS/NWC 0,50% G) PS/NWC 1,00%65 <b>Figura 32.</b> Frequência (%) versus faixa de tamanho de células (□m) para as os nanocompósitos expandidos de: A)PS/NFC e B) PS/NWC	Figura 31. Micrografias obtidas das amostras: A) PS puro B) PS/NFC 0,25% C) PS/NFC
<ul> <li>Figura 32. Frequência (%) versus faixa de tamanho de células (□m) para as os nanocompósitos expandidos de: A)PS/NFC e B) PS/NWC</li></ul>	0,50% D) PS/NFC 1,00% E) PS/NWC 0,25% F) PS/NWC 0,50% G) PS/NWC 1,00%65
nanocompósitos expandidos de: A)PS/NFC e B) PS/NWC	Figura 32. Frequência (%) versus faixa de tamanho de células $(\Box m)$ para as os
<ul><li>Figura 33. Curva típica de tensão versus deformação de polímeros expandidos</li></ul>	nanocompósitos expandidos de: A)PS/NFC e B) PS/NWC67
Figura 34. Gráficos de compressão para os nanocompósitos expandidos A) PS/NFC exp e B)PS/NWC exp	Figura 33. Curva típica de tensão versus deformação de polímeros expandidos69
PS/NWC exp	Figura 34. Gráficos de compressão para os nanocompósitos expandidos A) PS/NFC exp e B)
	PS/NWC exp

#### RESUMO

A busca por materiais de origem natural, com menos impacto ambiental e com as mesmas propriedades de materis sintéticos está cada vez mais em foco nas pesquisas na área de engenharia. Um modo de fazer isto é o desenvolvimento de nancompósitos reforçados por materiais oriundos de fibras naturais visto que estas possuem em sua estrutura celulose e a celulose é o composto presente em maior quantidade no planeta. Dentro dos nanocompósitos existe a classe dos nanocompósitos expandidos que combinam boas propriedades mecânicas com densidade reduzida e capacidade superior de isolamento térmico e acústico, quando comparados aos nanocompósitos convencionais não expandidos. Nanocompósitos expandidos são materiais que possuem pelo menos três fases: uma contínua (matriz polimérica), a fase dispersa (elementos de reforço) e a presença de espaços vazios no interior da estrutura, denominadas células. O poliestireno (PS) é um polímero muito utilizado na produção de materiais expandidos. Nesse sentido, o presente estudo tem por objetivo, primeiramente a obtenção das nanofibras (NFC) e nanowhiskers (NWC) de celulose ambas extraídas de fibras de curauá (FC). As NFC foram obtidas pelo processo de desfibrilação e os NWC a partir do método de oxidação. Estas foram caracterizadas quanto sua morfologia por microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), grau de polimerização (GP), quanto sua estrutura cristalina (DRX), quanto suas propriedades térmicas (TG) e quanto a estrutura química (FTIR). Após, ocorreu o desenvolvimento de nanocompósitos de poliestireno (PS) reforçado com NFC e NWC, nas seguintes concentrações de reforço: 0,25%, 0,50% e 1,00% (m/m). Avaliou-se a influência da incorporação dos reforços na matriz por DMA onde observou-se um aumento no módulo de armazenamento e de perda para todos os nanocompósitos, em relação ao PS sem reforço. Após os nanocompósitos foram expandidos utilizando dióxido de carbono em estado supercrítico como agente expansor e os nanocompósitos expandidos foram avaliados por propriedades mecânicas (resistência à compressão), na morfologia final do nanocompósito expandido por MEV-FEG e por distribuição de tamanho de células. Nos nanocompósitos expandidos, a incorporação das NFC promoveu um aumento na resistência a compressão e uma diminuição no tamanho de células, quando comparado as amostras reforçadas com NWC e PS puro. De modo geral, a incorporação dos NWC nos nanocompósitos antes da expansão proporcionaram melhores resultados quando comprados ao reforçados com NFC. Por poutro lado a incorporação de NFC nos nanocompósitos expandidos proporcionaram melhores resultados quando comparados aos reforçados com NWC.

Palavras-chave: Nanocompósitos, Nanocompositos expandidos, nanofibras, nanowhiskers

### ABSTRACT

The search for materials of natural origin, with less environmental impact and with the same properties of synthetic materials is increasingly focused on research in the field of engineering. One way to doing this is a development of nanocomposites reinforced with materials obtained from natural fibers, because that have on your biologic structure cellulose and the cellulose is present in greater quantity in the planet. Within the nanocomposites there is a class of expanded nanocomposites that combine good mechanical properties with reduced density and superior capacity of thermal and acoustic insulation when compared to conventional non-expanded nanocomposites. Expanded nanocomposites are materials that have at least three phases: a continuous (polymer matrix), the dispersed phase (reinforcing elements) and the presence of voids inside the structure, called cells. Polystyrene (PS) is a polymer widely used in the production of expanded materials. In this sense, the aim of the present study were firstly to obtain nanofibers (NFC) and nanowhiskers (NWC) of cellulose both extracted from curauá fibers (CF). The NFCs were obtained by the defibrillation process and the NWC from the oxidation method. These were characterized by their transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy with field emission (SEM), degree of polymerization (GP), their crystalline structure (XRD), and their thermal properties (TG) and the chemical structure by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). After that, the next step was the development of PS/NFC and PS/NWC nanocomposites in the following reinforcement concentrations: 0.25%, 0.50% and 1.00% (w/w). The influence of the incorporation of the reinforcements in the matrix by DMA was evaluated, where an increase in the storage and loss modulus was observed for all the nanocomposites, in relation to the PS without reinforcement. After the nanocomposites were expanded using carbon dioxide in the supercritical state as an expander and the expanded nanocomposites were evaluated by mechanical properties (compressive strength), in the final morphology of the expanded nanocomposite by SEM and by cell size distribution. In the expanded nanocomposites, the incorporation of the NFC promoted an increase in the compressive strength and a decrease in the cell size when compared to the samples reinforced with NWC and pure PS. In general, the incorporation of NWC in nanocomposites prior to expansion provided better results when purchased from NFC-reinforced ones. On the other hand, the incorporation of NFC in the expanded nanocomposites provided better results when compared to those reinforced with NWC.

Keywords: Nanocomposites, expanded nanocomposites, nanofibers, nanowhiskers

### 1 INTRODUÇÃO

A busca por matérias-primas e produtos oriundos de fontes renováveis está em constante crescimento devido ao aumento da conscientização ambiental. Dessa forma, se faz necessário o estudo e desenvolvimento de novos materiais produzidos com menor impacto ao meio ambiente, sem que ocorra a perda de propriedades físico-quimicas e mecânicas. Assim, a utilização de materiais em escala nanometrica, como as nanofibras de celulose e nanowhiskers de celulose, tem se mostrado uma boa alternativa para este problema (RAMESH, PALANIKUMAR, REDDY, 2017).

A celulose pode ser obtida a partir das fibras presentes nas folhas de curauá, as quais são penteadas e moídas para a obtenção das nanofibras de celulose. Já os *nanowhiskers* são provenientes do tratamento químico da celulose. A nanocelulose pode ser utilizada como reforço em compósitos de matriz polimérica, formando um nanocompósito que pode ser expansível (TAIPINA, 2012).

Nos últimos anos os nanocompósitos, que são a junção de dois ou mais materiais insoluveis entre si, vêm atraindo a atenção de pesquisadores, uma vez que suas propriedades são superiores quando comparadas às propriedades de seus materiais de origem. Os nanocompósitos possuem propriedades térmicas e mecânicas superiores aos compósitos convencionais devido a maior área superficial do componente manométrico (KARGARZADEH et al., 2017).

Os nanocompósitos podem ser passíveis de expansão se utilizada uma matriz polimérica expansível, como o poliestireno. O poliestireno (PS) é um polímero termoplástico que pode atingir a expansão de até 98% de seu volume inicial. O PS quando expandido gera um material de baixa densidade, baixa condutividade térmica e baixo peso, desta forma estes podem ser utilizados como isolantes térmicos e acusticos (NIKFARJAM et al., 2016).

Para a expansão do PS geralmente são utilizados expansores físicos, como, por exemplo, o pentano e o butano. Esses tipos de expansores possuem desvantagens, como: toxicidade e geração de efluentes para o meio ambiente. Desta forma, são necessárias pesquisas sobre agentes de expansores menos tóxicos, como o dióxido de carbono em estado supercrítico (TSIVINTZELIS et al., 2016).

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) em estado supercrítico pode se dissolver ou se incorporar na maioria das moléculas orgânicas, pois sua difusividade aumenta quando se encontra nesse estado. O CO<sub>2</sub> supercrítico é um solvente atóxico, não inflamável, que não

gera efluente e pode ser reciclado. Devido a essas características, ele pode ser utilizado como agente expansor em polímeros, substituindo o pentano ou butano na expansão do PS e, consequentemente, reduzindo impactos ambientais (NGO et al., 2016).

Deste modo, este trabalho visa a obtenção de nanocompósitos de poliestireno expandido utilizando dióxido de carbono em estado supercrítico como agente expansor, reforçados com diferentes teores de reforços, ambos extraídos da fibra de de curauá.

### **2 OBJETIVOS**

#### 2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver nanocompósitos de poliestireno expandido com dois tipos de nanocelulose: nanofibras e *nanowhiskers*, ambas extraídas a partir da fibra de curauá.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFCOS

- Obter e caracterizar nanofibras de celulose a partir da moagem de fibras de curauá branqueadas.

- Obter e caracterizar *nanowhiskers* de celulose a partir do método de oxidação das fibras de curauá branqueadas;

- Determinar os parâmetros de expansão do poliestireno utilizando dióxido de carbono em estado supercrítico como agente expansor;

Avaliar a influência dos diferentes teores de incorporação (0,25%, 0,50% e 1,00% m/m) de nanofibras e *nanowhiskers* nas propriedades morfológicas, físicas e mecânicas dos nanocompósitos de poliestireno expandido.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### **3.1** POLIESTIRENO

O poliestireno (PS) é um polímero amorfo que apresenta temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) entre 90 e 100°C. Possui propriedades como rigidez, transparência, dureza, além de ser de fácil processamento. É utilizado em copos descartáveis, recipientes de iogurte, luminárias, bobinas, relés, seringas descartáveis, embalagens para a indústria alimentícia, utilidades domésticas, partes internas de geladeiras, canetas esferográficas, entre outros. O PS também está disponível em uma forma expandida o qual é utilizado em embalagens devido suas propriedades de isolante térmico (GRASSI, 2001; DOMININGHAUS, 1993).

Espumas poliméricas ou polímeros expandidos são materiais poliméricos que apresentam espaços vazios no interior da sua estrutura denominados células. São constituídos de, no mínimo, duas fases: a matriz, sendo um polímero, geralmente termoplástico; e a célula sendo esta gasosa. A célula é originada da ação de gases gerados pela presença de um agente expansor. Materiais expandidos podem ser classificadas quanto sua estrutura celular em aberto e fechado (FANG, ZHAN, WAN, 2001; AZEVEDO, CHÁVEZ, RABELLO, 2010).

Polímeros expandidos que possuem morfologia de células abertas são obtidas por processo de expansão livre, formando células individuais interconectadas, de modo que a fase sólida e a fase fluida são contínuas, possuindo assim, propriedade de absorção (GUERRA, FURTADO, COUTINHO, 2004). Os polímeros expandidos que possuem morfologia de células fechadas, a fase gasosa está envolvida pela fase sólida, fazendo com que não exista comunicação entre as células, resultando em uma estrutura mais rígida e com baixa condutividade térmica e são obtidas por processo que mantêm pressão durante a formação da célula, como é o caso do PS (FANG; ZHAN; WAN, 2001). A Figura 1 ilustra a diferença entre as estruturas celulares das espumas.



Figura 1. Micrografia de MEV e representação de uma espuma polimérica de (a) célula fechada e (b) célula aberta (ZIMMERMAN, 2013).

#### **3.2** DIÓXIDO DE CARBONO (CO<sub>2</sub>) SUPERCRÍTICO

A uma determinada temperatura e pressão as fases líquidas e gasosas da substância tornam-se indistinguíveis formando o ponto crítico. Ou seja, quando o sistema encontra-se nessa determinada pressão e temperatura, as propriedades de ambas as fases como densidade, viscosidade, índice de refração, condutividade térmica, convergem para um mesmo ponto até serem idênticas.

Uma das áreas que mais tem crescido em relação à pesquisa, além dos materiais de fontes renováveis, desde 1990, é a área que utiliza de tecnologia a base de fluidos supercríticos. Um exemplo de fluido supercrítico é o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (TSIVINTZELIS; ANGELOPOULOU; PANAYIOTOU, 2007).

A temperatura crítica (Tc) do CO<sub>2</sub> é de 31°C e a pressão crítica (Pc) é 73 atm, ou seja, a partir da Tc e Pc, o CO<sub>2</sub> passa a se comportar como fluido supercrítico. A região supercrítica do CO<sub>2</sub> pode ser melhor visualizada no diagrama de fases, apresentado na Figura 2 (PIERRE, PAJONK, 2002; CARRILHO, TAVARES, LANÇAS, 2001; LEWIS, RANDALL, 1961).



**Figura 2.** Diagrama pressão versus temperatura e os equilíbrios entre os estados sólido, líquido e gasoso. Definição de região supercrítica para o CO<sub>2</sub> (CARRILHO, TAVARES, LANÇAS, 2001) adaptado.

#### 3.2.1 Formação de polímeros expandidos com CO<sub>2</sub> supercrítico (CO<sub>2</sub> sc)

Para a produção de polímeros porosos, podem ser empregados fluidos supercríticos como agentes de expansão físicos, os quais podem melhorar substancialmente as técnicas de produção convencionais (NGO et al., 2016; TSIVINTZELIS et al., 2016).

Quando o  $CO_2sc$  é empregado como agente expansor, possui a principal vantagem de ser menos agressivo ao meio ambiente, em relação aos agentes expansores comumente utilizados como clorofluorocarbonos (CFCs), hidroclorofluocarbonos (HCFCs) e isocianato (WONG et al., 2014 ; TSIVINTZELIS et al., 2016).

A metodologia básica para produção de polímeros expandidos envolve a dissolução do CO<sub>2</sub> no polímero a altas pressões e, em seguida, ocorre a despressurização para provocar a separação de fases e assim induzir a nucleação de bolhas e o crescimento celular, promovendo a formação de estruturas porosas (COSTEAUX, 2014). A Figura 3 esquematiza a produção de materiais expandidos utilizando o CO<sub>2</sub>sc como agente expansor.



Figura 3. Processo de formação de materiais expandidos (TANG, WANG, 2017 – Adaptado).

As propriedades do material a ser expandido que interferem na estrutura porosa final, durante sua expansão com fluidos supercríticos são: o grau de cristalinidade da matriz polimérica; a quantidade de fluido dissolvido; o grau de sobressaturação que é induzido a partir da despressurização ou o aquecimento do sistema; a energia de superfície entre os núcleos do gás e a matriz, e o perfil de plastificação do sistema (TSIVINTZELIS et al., 2016; FOREST et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2014).

O dióxido de carbono supercrítico possui solubilidade relativamente elevada em polímeros, quando comparado com o dióxido de carbono gasoso, podendo assim, atuar como agente expansor físico de espumas poliméricas (FOREST et al., 2015; VELASCO et al., 2010).

Tsivintzelis et al., (2016) estudaram a expansão de PS e PLA utilizando CO<sub>2</sub>sc e concluíram que a expansão utilizando CO<sub>2</sub>sc como agente de expansão foi realizada com sucesso. Os resultados revelaram que o tamanho das células diminuíram e a sua densidade populacional aumentou, com o aumento de pressão.

Além da área de produção de polimeros expandidos para uso comercial, a utilização de CO<sub>2</sub>sc também esta presente na produção de materiais porosos para biomateriais. Gomez e

colaboradores (2017), estudaram a produção de *scaffolds* (material porosos) por expansão via fluidos supercríticos para a regerenação de ossos humanos. Como resultado obtiveram uma estrutura porosa com excelente distribuição de poros e propriedades mecânicas adequadas para a regeneração do tecido ósseo.

#### **3.3** FIBRAS NATURAIS

A crescente sensibilização para as questões ambientais e de escassez de recursos explica o interesse crescente em torno da utilização de materiais de origem natural em uma grande variedade de aplicações (VÄISÄNEN et al., 2016).

Devido às condições climáticas favoráveis e ao solo fértil, o Brasil possui muitas variedades de recursos naturais e renováveis. Um desses recursos naturais são as fibras naturais. As fibras naturais são consideradas compósitos naturais, pois possuem microfibrilas de celulose envoltas por uma matriz de lignina (JHON; TOMAS, 2008).

O curauá, (*Ananas erictifolius*), é uma bromélia característica da selva amazônica e atualmente comercializada. Cada planta produz cerca de 24 folhas e o rendimento de fibra seca é de aproximadamente 6%. Um hectare produz 3.600 quilos de fibra seca (OLIVEIRA et al., 2016).

A partir das folhas desta bromélia folhas são extraídas as fibras de curauá (FC) (GOMEZ et al., 2007). Hoareau et al., (2005) caracterizaram quimicamente a fibra do curauá, e obtiveram os seguintes resultados: celulose 73,6%, hemicelulose 9,9%, lignina 7,5% e cinzas 0,9%. A Figura 4 traz a imagem da bromélia, dos frutos e das fibras de curauá.



Figura 4. Imagens da planta, folha e fruto e das fibras do curauá.

A resistência à tração da fibra de curauá (~400 MPa), é 3 vezes maior que a do sisal ou da juta, desta forma a moagem sem a utilização de pré-tratamentos se torna difícil. As folhas de onde são extraídas as fibras medem aproximadamente 1,0 a 1,5 m de comprimento e 4,0 a 7,0 cm de largura e 5 mm de espessura, dependendo da sua variedade. Com aproximadamente oito meses de crescimento as folhas rendem 5-8% de fibras (MONTEIRO, AQUINO, LOPES, 2008; SATYANARAYANA et al., 2007; SILVA, AQUINO, 2008; ZAH et al., 2007).

Materiais reforçados por fibras vegetais constituem a área de compósitos, os quais apresentam algumas vantagens sobre as fibras de vidro ou materiais tradicionais como menor custo, menor densidade, propriedades mecânicas específicas e biodegradabilidade (MIRAOUI; HASSIS, 2012).

A fibra de curauá pode ser aplicada como reforço mecânico em compósitos poliméricos para o desenvolvimento de peças na linha automotiva (ZAH et al., 2007). A planta vem atraindo a atenção dos pesquisadores, particularmente a partir de 1993, quando sua fibra foi reconhecida comercialmente pela indústria automotiva brasileira

Borsoi et al., (2013) estudaram o efeito da adição de fibras de curauá em compósitos de matriz de poliestireno reciclado expandido e concluíram que a incorporação das fibras na matriz aumentou a resistência à tração. Em relação ao comportamento reológico, foi observado que a viscosidade aumentou para os compósitos com a incorporação das fibras.

Leão et al., (1998), incorporaram fibras de curauá em compósitos e obtiveram como resultados que compósitos de polipropileno/curauá têm o potencial de substituir compósitos de polipropileno/fibra de vidro para isolamento acústico e estruturais de partes de automóveis, principalmente no seu interior.

Soltan, et al., (2017) estudaram a propriedade de endurecimento do cimento incorporando fibras de curauá e obtiveram como resultado que a incorporação de fibras de curauá ao cimento obteve resultado muito próximo quando comparado com o endurecedor comercial.

#### 3.4 CELULOSE

Os materiais lignocelulósicos são os compostos orgânicos mais abundantes na biosfera, correspondendo, aproximadamente, a 50% da biomassa no mundo. Esses materiais

são formados por: componentes macromoleculares (celulose /hemicelulose/ lignina) e constituintes minoritários (extrativos e não extrativos). A célula vegetal é composta, em sua maior parte, por cadeias de celulose, que se agrupam formando micelas (SANTOS et al., 2012).

A celulose é um polímero linear natural com fórmula  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , onde *n* é o grau de polimerização. Possui cadeia longa e a sua estrutura é comum a todo o tipo de celulose, independentemente da sua origem. Sua unidade de repetição é constituída por dois anéis de anidroglucose unidos pela ligação glicosídica  $\beta$ -1,4, e é denominada de celobiose. A cadeia de celulose possui regiões amorfas e cristalinas. A Figura 5 mostra a estrutura química da celulose (MOON et al., 2011).



Figura 5. Estrutura química da celulose (Adaptado de PETERSEN, 1984).

#### 3.4.1 Nanocelulose

As cadeias de celulose, também chamadas de fibrilas de celulose contêm, regiões cristalinas e amorfas. Como as regiões amorfas são desordenadas, são suscetíveis a quebra, gerando partículas de celulose em escala nanométrica. A nanocelulose pode ser obtida por processos mecânicos ou hidrólise química, podendo ser classificadas em nanofibras de celulose (CNFs) e *nanowhiskers* (nanocristais) de celulose (CNCs), em virtude de suas dimensões e métodos de obtenção (FUKUZUMI, et al., 2015). A Figura 6 apresenta esquematicamente a obtenção de CNFs e CNCs.



Figura 6. Diferença entre: a) CNFs b)CNCs (TAIPINA, 2012, adaptado).

#### 3.4.1.1 Nanofibras de celulose (CNFs)

A celulose nanofibrilada, também chamada na literatura de nanofibras, microfibras, celulose nanofibrilar e celulose microfibrilar, geralmente é obtida através de processos mecânicos, como a desfibrilação (CHEN et al., 2011).

O processo de desfibrilação consiste em processar a polpa das fibras naturais em um moinho que contém duas pedras, uma estática e outra rotatória. Deste modo, as forças centrípetas fazem com que a polpa de celulose passe por uma fenda entre as pedras, ocasionando assim o cisalhamento das fibras (YOUSEFI et al., 2013; LAZZARI et al., 2017).

#### 3.4.1.2 Nanowhiskers de celulose (CNCs)

*Nanowhiskers* ou nanocristais de celulose são estrutras formadas pelos domínios cristalinos da celulose e o método mais simples para a produção é a hidrólise ácida. Para formação de *nanowhiskers* mantém-se as regiões cristalinas intactas quando as regiões amorfas são removidas através do método aplicado (CAO et al., 2008).

Outro processo, exclusivamente químico, para a produção de nanocelulose é a oxidação das fibras de celulose através do reagente T.E.M.P.O. (2,2,6,6 -tetrametilpiperidina - 1–oxil). T.E.M.P.O. é um radical de nitroxila que é solúvel em água. A estrutura química do radical T.E.M.P.O pode ser observada na Figura 7 (SONI; HASSAN; MAHMOUD, 2015).



Figura 7. Estrutura do radical T.E.M.P.O (PIERRE et al., 2017).

É possível observar na Figura 7 que o T.E.M.P.O. é um radical nitroxilo altamente estável, devido os radicais metila presentes na estruturas e é utilizado extensivamente na oxidação seletiva de álcoois primários em aldeídos e ácidos carboxílicos correspondentes. Em suspensões aquosas, esse radical catalisa a conversão de álcoois primários em carboxilato (COO-) na presença de um agente oxidante primário (NaClO) (SONI; HASSAN; MAHMOUD, 2015). A Figura 8 apresenta a estrutura química de um aldeído e de um carboxilato.



Figura 8. Estrutura química de aldeído e carboxilato (PIERRE et al., 2017).

O mecanismo proposto para a oxidação mediada via T.E.M.P.O. em celulose está elucidado na Figura 9.



Figura 9. Mecanismo proposto para a oxidação mediada via T.E.M.P.O. em celulose (ROHAIZU; WANNROSLI, 2017) adaptado.

A oxidação mediada por T.E.M.P.O. é realizada em meio alcalino, e para isto, é comumente realizada com hipoclorito de sódio (NaClO) como oxidante primário e brometo de sódio (NaBr) como co-oxidante. A adição de NaBr gera a molécula de hipobromito, que é mais reativa (OBr-), acelerando a reação de oxidação (SAITO, 2007).

O princípio básico do mecanismo ilustrado na Figura 9, consiste em oxidar seletivamente as hidroxilas do carbono C6 da celulose em meio aquoso, induzindo a formar grupos funcionais carboxílicos e grupo aldeídos com carga iônica. Desta forma são criadas repulsões eletroestáticas fortes entre as fibrilas, de forma que as mesmas se separem (FUKUZUMI et al., 2015; ISOGAI, SAITO, FUKUZUMI, 2011).

Durante a oxidação mediada por T.E.M.P.O., há degradação das zonas amorfas, fazendo com que as hidroxilas sejam transformados em grupos carboxílicos. Dessa forma, aumenta a capacidade de estabelecer ligações por parte das mesmas. À medida que aumenta a concentração de grupos carboxílicos presentes na suspensão de oxidação, maior é eliminação das ligações  $\beta$  da glicose nas suas zonas amorfas, o que conduz à redução do grau de polimerização das cadeias. Assim, maiores graus de oxidação levam à existência de uma

maior concentração de grupos carboxílicos e a um menor grau de polimerização (NUNES, 2014).

#### 3.5 COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS DE CELULOSE

A norma ASTM D3878-16 define compósito como um material composto por dois ou mais materiais insolúveis entre si, que combinados formam um novo material que possui certas propriedades que seus constituintes sozinhos nao possuem. Ou seja, são materiais com duas ou mais fases que interagem entre si formando uma interface.

Nanocompósitos, assim como os compósitos, são materiais que possuem duas ou mais fases. Porém para os nanocompósitos uma das fases necessita estar em escala nanométrica (1-100 nm). Na obtenção de nanocompósitos são utilizados dois ou mais materiais insolúveis entre si que tendem a gerar uma interface entre os materiais, a qual exerce influência nas propriedades finais do material (SABA et al., 2016; SIRÓ, PLACKETT, 2010; PIPPEL, WOLTERSDORF, 1992).

A produção e aplicação de nanocompósitos de celulose vem ganhando importância devido à sua alta resistência e rigidez combinada com baixa densidadade, além da biodegradabilidade que esses materiais apresentam (RAY; SAIN, 2016).

Para a produção de nanocompósitos geralmente utiliza-se agentes de acomplamento que têm por finalidade melhorar a interação química entre a matriz o reforço. Os agentes de acoplamento são empregados na produção de nanocompósitos quando a matriz e o refoço são quimicamente incompatíveis. Em nanocompósitos expandidos, a presença do agente de acoplamento na formulação proporciona melhor homogeneidade das células, reduzindo a densidade de células do material expandido. Isto ocorre, pois a adição do agente de acoplamento melhora a interação polímero/reforço, fazendo com que o agente expansor seja introduzido no material com mais homogeinidade. Um agente de acoplamento utilizado para produção de nanocompósitos de PS e celulose é o poli(estireno-co-anidrido maleico) e na Figura 10 está representada sua estrutura química (DEARMITT, ROTHON, 2016).



Figura 10 - Estrutura química do poli(estireno-co-anidrido maleico) (SARTOMER, 2010).

#### 3.6 NANOCOMPÓSITOS EXPANDIDOS

Assim como os nanocompósitos, os nanocompósitos expandidos, são produzidos por reforços de tamanho nanométrico, como silicatos em camadas, nanofibras de carbono e nanofibras de celulose, que se depositam nas paredes da espuma (ZENG, et. al 2003).

Materiais expandidos possuem boas propriedades térmicas, propriedades de isolamento acústico, excelente relação resistência/peso, quando comparado com materiais não expandidos. Variando a densidade da espuma, essas propriedades podem ser adaptadas para atender à aplicações específicas. No entanto, a adição de elementos nanométricos funcionais podem melhorar as propriedades mecânicas e físicas. Outra vantagem de utilizar reforços nanométricos em espumas é que esses reforços podem servir como agentes de nucleação no processo de formação do nanocompósito expandido (LEE, et. al, 2005).

Zimmermann et al., (2017) estudaram o efeito das fibras de nanocelulose nas propriedades morfológicas de espumas de EVA e concluíram que a adição das nanofibras na espuma modificou as células durante o processo de expansão da espuma. As espumas reforçadas com a nanocelulose apresentaram um menor tamanho de célula e uma maior densidade celular e, a propriedade da resistência à compressão de espumas reforçadas com nanocelulose foram maiores que as espumas não reforçadas.

Zeng et al., (2003) estudaram o efeito da adição de nanocargas nas propriedades morfológicas de espumas de PMMA e concluíram que a adição das nanocargas ocasionou um menor tamanho de célula e uma maior densidade das espumas.

Neste trabalho foi desenvovido um nanocompósito de poliestireno com reforço de nanofibras e *nanowhiskers*, e, posteriormente esse nanocompósito será expandido utilizando CO<sub>2</sub>sc como agente expansor.

#### **MATERIAIS E MÉTODOS** 4

#### 4.1 **MATERIAIS**

#### 4.1.1 Poliestireno cristal

O poliestireno cristal utilizado nesse trabalho foi adquirido da empresa Innova S/A, em forma de pellets, grade N1921, com algumas propriedades citadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades do poliestireno N1921 virgem (INNOVA, 2011).		
Propriedade	Valor	
Índice de fluidez (200 °C, 5kg)	20 g.10min <sup>-1</sup>	
Temperatura de deflexão térmica (1,8 MPa, 120°C/h)	81°C	
Massa específica	1,05 g.cm <sup>-3</sup>	
Resistência à tração na ruptura	40 MPa	

#### 4.1.2 Fibras de Curauá (FC)

Neste trabalho foram utilizadas fibras de curauá in natura. As fibras foram obtidas do Centro de Apoio a Projetos de Ação Comunitária (CEAPAC) do estado do Pará, município de Santarém.

#### 4.1.3 Reagentes

Os reagentes utilizados no trabalho estão descritos na Tabela 2.

Reagente PM CAS Fórmula **Empresa**/  $(g.mol^{-1})$ **Ouímica** Fabricante Álcool etílico P.A 46,07 64-17-5  $C_2H_6O$ Dinâmica Acetona P.A Dinâmica 58,08 67-64-1 CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> Benzeno P.A. 71-43-2  $C_6H_6$ Dinâmica 78,11 Hexano P.A. 86,18 110-54-3  $(CH_3(CH_2)CH_3)$ Neon Xileno P.A 106-42-3 106,16  $C_8H_{10}$ Dinâmica Brometo de sódio P.A 102,89 764-15-6 NaBr Synth Hipoclorito de sódio P.A 74,50 7681-52-9 NaClO Dinâmica Hidróxido de sódio P.A 40,00 1310-73-2 NaOH Dinâmica T.E.M.P.O. P.A 141,25 768-66-1 C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N Sygma

Tabela 2. Relação de reagentes utilizados para a parte experimental.

O compatibilizante utilizado no trabalho foi o poli(estireno-co-anidrido maleico), obtido da empresa Cray Valley em pó, disponível comercialmente como SMA<sup>®</sup> 3000. Suas principais propriedades são: número ácido igual a 285 mg KOH/g e uma concentração de 25% (m/m) de anidrido maleico.

#### 4.2 MÉTODOS

Os nanocompósitos expandidos foram obtidos a partir dos métodos e processos listados no fluxograma da Figura 11.



Figura 11 - Fluxograma do processo de obtenção dos nanocompósitos expandidos.

A nomenclatura utilizada para descrição das amostras neste trabalho está apresentada no Quadro 1.

Quadro 1. Descrição das amostras			
Descrição das amostras	Sigla		
Fibra de curauá	FC		
Fibra de curauá branqueada	FCB		
Nanofibras de celulose	NFC		
Nanowhiskers de celulose	NWC		
Poliestireno expandido via CO <sub>2SC</sub>	PSexp		
Nanocompósito de poliestireno reforçado com 0,25% de NFC	PS/NFC 0,25%		
Nanocompósito de poliestireno reforçado com 0,50% de NFC	PS/ NFC 0,50%		
Nanocompósito de poliestireno reforçado com 1,0% de NFC	PS/ NFC 1,0%		
Nanocompósito de poliestireno reforçado com 0,25% de NWC	PS/ NWC 0,25%		
Nanocompósito de poliestireno reforçado com 0,50% de NWC	PS/ NWC 0,50%		
Nanocompósito de poliestireno reforçado com 1,0% de NWC	PS/ NWC 1,0%		
Nanocompósito de poliestireno expandido reforçado com 0,25% de NFC	PS/NFC exp 0,25%		
Nanocompósito de poliestireno expandido reforçado com 0,50% de NFC	PS/ NFC exp 0,50%		
Nanocompósito de poliestireno expandido reforçado com 1,0% de NFC	PS/ NFC exp 1,0%		
Nanocompósito de poliestireno expandido reforçado com 0,25% de NWC	PS/ NWC exp 0,25%		
Nanocompósito de poliestireno expandido reforçado com 0,50% de NWC	PS/ NWC exp 0,50%		
Nanocompósito de poliestireno expandido reforçado com 1,0% de NWC	PS/ NWC exp 1,0%		

#### 4.2.1 Obtenção das nanofibras de celulose (NFC)

As nanofibras de celulose foram obtidas através da desfibrilação das fibras de curauá branqueadas. O desfibrilador utilizado para o processo possui duas pedras de moagem que giram em contato pelas quais o material passa pelas forças centrípetas, ocasionando a fibrilação da polpa (LAVOINE et al., 2012; ABDUL et al., 2014).

O equipamento empregado nesse processo foi um moinho da marca Masuko, modelo MKCA 6-2, do fabricante Masuko Sangyo. Sendo que, foi acoplado ao moinho uma bomba de recirculação. A moagem foi realizada em 5 litros e 0,5% (m/v) de fibras, sendo essa a proporção fibras de curauá/água que a bomba consegue recircular, por 5 horas. A Figura 12 demonstra o sistema usado para a moagem e os sulcos das pedras.



Figura 12 - Sistema do moinho utilizado para a moagem

#### 4.2.2 Branqueamento das Fibras de curauá (FCB)

As fibras de curauá *in natura* foram penteadas para remoção dos resíduos características da fibra tal como cascas, presentes na superfíie. As fibras penteadas foram cortadas em comprimento de 1 cm e submetidas ao processo de branqueamento.

O processo de branqueamento utilizado neste trabalho foi descrito por CAMPOS, et al., 2013. As fibras foram imersas em solução de NaClO 12% (v/v) e em solução de NaOH 5% (m/v) por 2 h à 50°C, mantendo uma razão sólido:líquido de 1:10 (fibra:solução). Após este tratamento, as fibras foram lavadas com água destilada até a neutralização do pH das mesmas. Após este processo, as fibras branqueadas foram secas em estufa da marca Quimis modelo Q317M a 60°C por 12 horas para posterior caracterização.

#### 4.2.3 Obtenção dos nanowhiskers de celulose (NWC)

A partir da produção das nanofibras, obteve-se os *nanowhiskers* de celulose pelo método de oxidação mediada via T.E.M.P.O. Pesou-se 10g de amostra, adicionou-se 190 ml de água destilada, 0,20g de NaBr P.A. e 0,020g do T.E.M.P.O. P.A. A reação foi iniciada pela adição de 18 ml de uma solução de NaClO a 12% v/v, sob agitação. O pH foi mantido entre 10-10,5, monitorado com um medidor de pH, Stabino Flex. Com o pH estabilizado, adicionou-se 5 mL de etanol e foi mantido sob agitação por 20 minutos. O produto final foi

lavado com água destilada e por centrifugações sucessivas (3000 rpm por 10 min), na centrífuga da marca Novatécnica, até a neutralização do pH da suspensão. O pH foi monitorado com papel indicador da marca Merck.

Após as amostras foram submetidas a sonificação durante 30 min com sonificador da marca Sonics vibra-cell. Após a sonificação, cada suspensão foi centrifugada a 4000 rpm durante 30 min, e a fase recuperada (sobrenadante) é a fase onde encontram-se os *nanowhislers* de celulose. A suspensão foi seca em estufa a 150 °C por 2 horas para posterior caracterização (CAO et al., 2012). Figura 13 ilustra o processo de obtenção dos NWC.



Figura 13 - Esquema do processo de extração dos nanowhiskers de celulose a partir dos NWC.

#### 4.2.4 Troca de solvente de NFC e NWC

A troca de solventes é um processo que tem por objetivo a remoção da água da suspensão de nanocelulose, sem precisar secá-la. A troca de solventes foi realizada em ambas amostras e o solvente a ser escolhido nescessita ser quimicamente compatível com a matriz. O solvente escolhido para a troca foi o etanol. Adicionou-se etanol nas suspensões e realizou-se 3 centrifugações a 3000 rpm por 10 minutos cada, em centrífuga Novatécnica.

#### 4.2.5 Solubilização do poliestireno

De acordo com os parâmentros de solubilização de Hansen, determinou-se que o poliestireno é solúvel em benzeno, xileno e heptano (HANSEN, 2007; NAVEEN, MANOJ, 2016), os solventes que melhor solubilizaram o PS foram: benzeno, heptano e xileno. Dissolveu-se 200g de PS cristal em forma de pellets em 300 ml de benzeno, 200 ml de

acetona e 200 ml de xileno. A mistura ficou em repouso por 72 h, em seguida foi submetida a uma agitação, com hélce cisalhante por 1 hora. A Figura 14 esquematiza o processo de solubilização do PS.



Figura 14 - Esquema do processo de solubilização do PS.

#### 4.2.6 Obtenção dos concentrados de PS/NFC e PS/NWC

Foi realizada a mistura das suspensões de nanofibras e *nanowhiskers* em álcool ao poliestireno solubilizado, em agitador com hélices cisalhantes durante 30 minutos. Após, a mistura foi submetida à secagem a temperatura de 80°C durante 6 horas, em uma estufa da marca Quimis Aparelhos Científicos Ltda, modelo B252. A concentração final de nanofibras e *nanowhiskers* na mistura foi de 20%.

Depois da mistura seca, foi submetida a moagem em moinho de facas para pelletização. Os pellets então foram submetidos a secagem temperatura de 80°C durante 3 horas, em uma estufa Quimis modelo Q317M para posterior extrusão. A concentração final de reforço foi de 20% para ambas amostras.

#### 4.2.7 Obtenção dos nanocompósitos

Para a obtenção dos nanocompósitos, foi adicionado aos concentrados PS puro até as concentrações estabelecidas de 0,25%, 0,50% e 1,00%, com mais 1% de agente compatibilizante (do peso final de cada mistura).

Para uma melhor mistura do material, as misturas do concentrado com PS puro e o agente compatibilizante, foram processados em extrusora duplarrosca corrotante, fabricada por MH Equipamentos modelo COR-20-32-LAB, com L/D= 44 e L= 880 mm D=20 mm. Este equipamento possui oito zonas de aquecimento, sendo as temperaturas: 115 °C, 150 °C, 185 °C, 185 °C, 180 °C, 175 °C, 175 °C e 170 °C, respectivamente. A velocidade da rosca utilizada foi de 200 rpm e a rosca operou com volume cheio.

Após a extrusão, os nanocompósitos foram secos novamente em estufa 80°C durante 6 h para posterior moldagem dos corpos de prova. O equipamento utilizado foi a injetora modelo LHS 150-80, marca Himaco. As temperaturas nas zonas de aquecimento foram: 180 °C, 165 °C e 155 °C, temperatura de molde de 25°C. Os parâmetros de inejeção estão listados na Tabela 3 (BORSOI, 2012).

Tabela 3 - Parâmetros de injeção dos nanocompósitos				
Componente	Pressão (kg.cm <sup>-2</sup> )	Velocidade (cm.s <sup>-1</sup> )	Tempo (s)	
Injeção	1719,0	84,6	1,2	
Dosagem	1890,9	93,1	-	
Recalque	1814,5	84,6	-	
Resfriamento	-	-	27	

A Figura 15 demonstra os passos utilizados para a obtenção dos corpos de prova para posterior expansão. Os corpos de prova foram injetados na forma de corpos de prova de flexão (ASTM D790:10).



Figura 15 - Esquema de injeção dos nanocompósitos.

#### 4.2.8 Expansão dos nanocompósitos de poliestireno via CO<sub>2</sub> sc

A expansão dos nanocompósitos foi realizada em extrator supercrítico, da marca Superfluid Technologies, modelo STF-150. O corpo de prova injetado foi cortado em 1cm x 1 cm e colocado no vaso do extrator. A Figura 16 demonstra a amostra e o vaso extrator utilizado no trabalho.



Figura 16 - Corpo de prova demonstrando o corte realizado para a expansão

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO

#### 4.3.1 Avaliação de Parâmetros para expansão da matriz polimérica (PS)

Segundo Goel e Beckman (1994), quando se trata de expansão via fluidos supercríticos, muitas vezes ocorre a não homeinidade de crescimento de células pois o sistema no qual o polímero foi inserido para expandir é heterogêneo. Desta forma se faz necessário acertar os parâmetros de temperatura, pressão e tempo de residência em primeiro plano.

As amostras de PS expandidos foram codificados de acordo com a seguinte ordem de parâmetros testados: Temperatura – Pressão – Tempo de residência, sendo as unidades em °C, psi e horas, respectivamente. As condições testadas de expansão estão listadas na Tabela 4

ela 4.	valores utilizados para determinar os pa	arametros otimos	de expansão para o
	Fatores	Valor 1	Valor 2
	Temperatura (°C) – T	120	100
	Pressão (psi) – P	2500	1500
	Tempo de residência (h) – Tr	2	1

Tabela 4. Valores utilizados para determinar os parâmetros ótimos de expansão para o PS.
Foram realizados os seguintes ensaios para determinar os melhores parâmetros de expansão.

4.3.1.1 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG)

As morfologias do PS expandido foram avaliadas utilizando um equipamento Tescan Mira3. Todas as amostras foram previamente revestidas com Au. A área de observação em todas as espumas foi analisada em secção transversal (direção horizontal, sentido oposto a crescimento de célula) da amostra expandida. A tensão de aceleração utilizada neste ensaio foi de 15 kV. A análise foi realizada o Laboratório Central de Microscopia da Universidade de Caxias do Sul.

4.3.1.2 Tamanho de célula

A partir das micrografias é possível medir o tamanho de células. O software utilizado para mensurar o tamanho das células foi o ImageJ. O tamanho das células foi calculado baseado no tamanho de Ferret, que considera o tamanho máximo e mínimo de cada célula, conforme apresentado na Figura 17. A medição foi realizada em triplicata.



Figura 17 - Medição do tamanho de célula a partir do tamanho de Feret (ZIMMERMANN, 2016).

4.3.1.3 Densidade de célula por volume e Teor de Vazios

A partir das micrografias e das Equações 1 e 2 foi possível determinar a densidade de célula e o teor de vazios do PS expandido. Para determinar quais os melhores parâmetros utilizou-se a densidade de célula - Nf (células.cm<sup>-3</sup>) como variável resposta, sendo esta calculada de acordo com as Equações (1) e (2).

$$Vf = \left(1 - \left(\frac{\rho f}{\rho p}\right)\right) \tag{1}$$

$$Nf = \left(\frac{n \cdot M^2}{A}\right)^{\overline{2}} \cdot \left(\frac{1}{1 - Vf}\right)$$
<sup>(2)</sup>

Onde: *Vf* teor de vazios (%),  $\rho f$  densidade da espuma (g.cm<sup>-3</sup>), densidade do polímero (g.cm<sup>-3</sup>), *Nf* densidade de células (celulas.cm<sup>-3</sup>), *A* área da micrografia (cm<sup>2</sup>), *M* magnificação da micrografia, "*n*" número de células (ZIMMERMANN et al., 2017; EAVES, 2004).

## 4.3.2 Nanofibras de celulose (NFC) e Nanowhiskers de celulose (NWC)

#### 4.3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG)

As morfologias após o branqueamento e moagem foram avaliadas utilizando um equipamento Tescan Mira3. Todas as amostras foram previamente revestidas com Au. A tensão de aceleração utilizada neste ensaio foi de 15 kV. A análise foi realizada o Laboratório Central de Microscopia da Universidade de Caxias do Sul.

#### 4.3.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As caracterizações da morfologia das suspensões dos NWC e NFC foram realizadas em microscópio eletrônico de transmissão da marca JOEL, modelo JEM 1200-EXII, operado com voltagem de aceleração de 200kV. O ensaio foi realizado no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS, em Porto Alegre–RS.

Para a realização destas análises, as suspensões foram diluídas em (1:10), gotejadas em telas de cobre (*grids*) recobertos com filmes de parlódio marca TedPella, secas a temperatura ambiente, tingidas com solução de acetato de uranila 2% (m/v).

#### 4.3.2.3 Grau de Polimerização (GP)

Para determinar o GP da celulose recorre-se à determinação da viscosidade de soluções da mesma com diferentes concentrações. Quantidades conhecidas de celulose são dissolvidas em cuproetilenodiamina e é determinado o tempo de escoamento das soluções (SAITO, ISOGAI, 2004; PEREZ, MONTANARI, VIGNON, 2003).

O GP das amostras FC, NFC e NWC foi determinado pelo método de viscosidade com a ajuda de um viscosímetro Ubbelohde, número 1. A massa de 50 mg de cada uma das amostras foi adicionada em 100 ml de uma solução de cuproetilenodiamina 50% (v/v). A

mistura foi vigorosamente agitada e depois colocada em banho-maria a 25°C. O GP das amostras foi determinado a partir das Equações (3) e (4).

$$\eta espec = \frac{\eta}{(\eta 0 - 1)}$$
(3)

$$GP = \left[\frac{2000\eta.\eta \text{espec}}{c.(1+0.29.\eta \text{espec})}\right]$$
(4)

Sendo:

nespec: viscosidade específica;

η: tempo (s) que a amostra dissolvida no solvente levou para percorrer o caminho entre a marca superior e inferior do viscosímetro;

 $\eta_0$ : tempo (s) que o solvente levou para percorrer o caminho entre a marca superior e inferior do viscosímetro;

c: concentração da suspensão (g/L)

# 4.3.2.4 Difração de Raios-X (DRX) e Índice de cristalinidade (CrI)

As amostras NFC e NWC foram analisadas via DRX para determinação do CrI. Utilizou-se um equipamento da marca Shimadzu (XRD-6000) a 40 kV e 30 mA com radiação monocromática de CuK  $\lambda = 0,1542$  nm. A faixa analisada foi de  $2\theta = 2^{\circ}$  a 30°, com passo de  $0,05^{\circ}$  e tempo de integração de 2s. A cristalinidade da celulose foi calculada pela Equação (5). Este método foi baseado na pesquisa realizada por Peng et al. (2013). Essa análise foi realizada no Laboratório Central de Microscopia da Universidade de Caxias do Sul.

$$CrI = \left(\frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}}\right) \mathbf{x} \mathbf{100}$$
(5)

onde I(200) é a intensidade do pico de difração em relação ao plano cristalino (200), e I(am) referente a parte amorfa em 2θ. O método Segal foi escolhido porque é comumente utilizado em estudos de celulose (ZIMMERMANN et al., 2014).

## 4.3.2.5 Análises Termogravimétricas (TG)

As análises de termogravimetria foram realizadas nas NFC e NWC, para avaliar possíveis mudanças na estabilidade térmica das mesmas. O equipamento utilizado foi

Shimadzu TGA-50, em atmosfera de N<sub>2</sub> com fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup>. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10°C/min com faixa de temperatura de 23 a 600°C. A massa utilizada foi de aproximadamente de 10 mg. As análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul.

#### 4.3.2.6 Espectroscopia No Infravermelho Com Transformada De Fourier (FTIR)

Para avaliar as mudanças na composição química das amostras NFC e NWC, realizou-se o FTIR. O equipamento utilizado foi da marca Nicolet, modelo IS10 Termo Scientific. Cada espectro foi obtido por 32 varreduras, com número de onda compreendido entre 4000 cm<sup>-1</sup> a 400 cm<sup>-1</sup>, por ATR. As análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul.

## 4.3.3 Nanocompósitos

#### 4.3.3.1 Carcterização dinâmico-mecânica

As propriedades viscoelásticas dos nanocompósitos PS/NFC 1,00%, PS/NFC 0,50%, PS/NFC 0,25%, PS/NWC 1,00%, PS/NWC 0,50%, PS/NWC 0,25%, foram determinadas em equipamento Q800 AT DMA, marca TA Instruments, equipado com *clamp single cantilever* com corpos de prova retangulares de dimensões 35 mm x 10 mm x 4 mm de acordo com a norma ASTM D4065-12. As análises foram realizadas com taxa de aquecimento de 3 °C.min<sup>-1</sup>, em uma faixa de temperatura de 30°C a 130°C, com amplitude de deformação de 0,1%, nas frequências de 1 Hz (ASTM, 2012).

## 4.3.3.2 Reometria de placas paralelas

Para o ensaio de reometria utilizou-se corpos-de-prova nas dimensões de 3,5 x 3,5 x 1,5 mm. O equipamento utilizado para os ensaios de reometria rotacional foi um reômetro oscilatório Anton Parr Physica MCR 101 (Universidade de Caxias do Sul - UCS) utilizando duas frequências distintas, 0,1 rad/s e 100 rad/ s para se observar a viscosidade complexa com a deformação do material. As condições para a realização do ensaio foram as seguintes 200°C em frequência de 0,015 a 63 Hz. As análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul.

4.3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG)

A morfologia das sessões tranversais dos nanocompósitos reforçados com NFC e NWC foram avaliadas utilizando um equipamento Tescan Mira3. Todas as amostras foram previamente revestidas com Au. Para a vizualização foi realizada uma fratura frágil no meio do corpo de prova injetado. A tensão de aceleração utilizada neste ensaio foi de 15 kV. Essa análise foi realizada o Laboratório Central de Microscopia da Universidade de Caxias do Sul.

#### 4.3.4 Nanocompósitos expandidos

Os nanocompósitos expandidos, PS/NFCexp 1,00%, PS/NFCexp 0,50%, PS/NFCexp 0,25%, PS/NWCexp 1,00%, PS/NWCexp 0,50%, PS/NWCexp 0,25%, foram caracterizados de acordo com o item 4.3.1 descrito anteriormente e por compressão.

#### 4.3.4.1 Compressão

A caracterização mecânica dos nanocompósitos de poliestireno expandido foi realizada via compressão. Mediu-se a tensão necessária para reduzir a espessura do corpo de prova em até 50% da sua espessura inicial. O ensaio foi realizado, nas amostras PS/NFCexp 1,00%, PS/NFCexp 0,50%, PS/NFCexp 0,25%, PS/NWCexp 1,00%, PS/NWCexp 0,50%, PS/NWCexp 0,25%, em equipamento de ensaio dinâmico-mecânico marca TA Instruments, modelo DMA T800, com velocidade de compressão de 3 N.min<sup>-1</sup> e compressão máxima de 18N. A garra utilizada foi *square body specimens* com 10 x 10 x 10 mm.

# 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

# 5.1 Avaliação de Parâmetros para expansão da matriz polimérica (PS)

A Figura 18 apresenta as micrografias obtidas por MEV-FEG do PS expandido via  $CO_2sc$  com diferentes parâmetros testados. Os parâmetros encontram-se descritos na seguinte ordem: Temperatura – Pressão – Tempo de Residência (°C – psi – h).



**Figura 18.** Micrografias do poliestireno expandido com CO<sub>2</sub> sc com os seguintes parâmetros: A) 80-2500-2; B) 100-1500-1; C) 100-1500-2; D) 100-2500-1; E) 100-2500-2; F) 120-1500-1; G) 120-1500-2; H) 120-2500-1; I) 120-2500-2

Primeiramente arbritou-se temperaturas próximas a Tg do PS, sendo esta 90-100°C, pois quando materiais poliméricos atingem a  $T_g$  as cadeias ganham mobilidade fazendo com que o agente expansor seja sorvido mais facilmente para a matriz (OTT, CANEBA, 2010). As temperaturas escolhidas para a expansão do PS foram as seguintes: T= 80; 100; 120°C. A partir da Figura 18A verificou-se que a amostra com temperatura de expansão de 80°C não formou células, sendo assim, descartadas.

A partir das imagens da Figura 18 determinou-se o tamanho médio de célula e das Equações (1) e (2), a fração de vazios e a densidade de célula de cada amostra. A Tabela 5 apresenta os resultados desses parâmetros.

Tabela 5. Resultados obtidos através de medições e das Equações 2 e 3.				
Letra	Parâmetros	Tamanho médio	Fração de	Densidade de
equivalente da	( <b>T-P-tR</b> )	de célula	Vazios (Vf)	célula (Nf)
Figura 18		(µm)	(%)	(células.cm <sup>-3</sup> )
В	100-1500-1	$1079,25 \pm 340,40$	96,70	1,15 x 10 <sup>5</sup>
С	100-1500-2	891,99 ± 293,25	97,77	1,03 x 10 <sup>5</sup>
D	100-2500-1	$1053,\!98 \pm 286,\!23$	97,54	9,33 x 10 <sup>3</sup>
E	100-2500-2	$222,01 \pm 128,67$	97,15	8,13 x 10 <sup>6</sup>
F	120-1500-1	$1760,50 \pm 526,12$	98,03	$3,18 \ge 10^4$
G	120-1500-2	$1629,00 \pm 363,24$	94,71	4,29 x 10 <sup>4</sup>
Н	120-2500-1	$696,00 \pm 391,96$	92,88	2,87 x 10 <sup>5</sup>
I	120-2500-2	$288,\!54 \pm 101,\!86$	97,14	1,84 x 10 <sup>7</sup>

A forma como as células estão distribuidas na matriz polimérica, a sua distribuição de tamanho, forma, densidade celular são todos os atributos da morfologia que influenciam as propriedades finais do material expandido. Observou-se que, na maioria dos materiais expandidos, as propriedades melhoram com a redução do tamanho das células (TAMMARO et al., 2016; DI MAIO, KIRAN, 2017).

Wang et al. (2016) estudaram o crescimento das células em poliestireno expandido com CO<sub>2</sub> sc e determinaram que os parâmetros de expansão são fundamentais para a formação de células mais homogêneas.

Foi possível observar com os valores obtidos da Tabela 5 que, a partir do tamanho de célula não foi possível determinar qual parâmetro de expansão seria ideal para o PS devido ao elevado desvio padrão das medições. Desta forma se fez necessário determinar a faixa de distribuição de tamanho de células para as amostras. A Figura 19 traz a análise distribuição de tamanho das células do PS expandido nos diferentes parâmetros.



Figura 19- Distribuição de tamanho das células frequência versus tamanho de célula

Quanto maior o valor de densidade de células, maior valor de teor de vazios, maior frequência de células com menores tamanhos e com uma distribuição de tamanhos mais próxima, melhor será a propriedade de isolamento acústico, como afirma XU et al., (2017), HAN et al., (2015) e ZHAO et al., (2010).

Desta forma, comparando os resultados demonstrados na Tabela 5 e na distribuição da Figura 19, a amostra com melhor resultado em relação a homogeinidade foi a letra I (120-2500-2, indicada pela flecha). A partir disto, determinou-se que os parâmetros ideais de expansão foram 120 °C, 2500 psi e 2 horas, para o PSexp, sem reforço.

## 5.2 OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE (NFC)

A suspensão de fibras *in natura* foi adicionada ao moinho desfibrilador a uma concentração de 0,5% (m/v), e foi ajustado para operar a uma rotação de 2500 rpm, com espaçamento entre as pedras ajustado para modo de contato. As fibras *in natura* foram moídas por 7 horas com o auxílio de uma bomba de recirculação. As micrografias da Figura 20 demonstram as fibras depois da moagem.



Figura 20 - Micrografias da fibra de curauá in natura A) antes da moagem B) depois da moagem

É possível observar na Figura 20A a presença de sujidades na superfície da fibras e um diâmetro de 77,54 µm antes do processo de desfibrilação. Após as 7 horas do processo de desfibrilação (Figura 20B) foi possível verificar que o forte cisalhamento aplicado nas fibras pelo desfibrilador foi efetivo, produzindo microfibras de curauá (FONSECA et al., 2016).

Uma das características da formação de nanofibras é o aumento da viscosidade da suspensão depois da moagem (LAZZARI et al., 2017). A desfibrilação da fibra de curauá *in natura* foi eficiente para a redução do tamanho da fibra porém não foi eficiente para a formação do gel e consequentemente formação das nanofibras. A partir da comprovação que o método de desfibrilação para a fibra de curauá *in natura* não foi eficiente, aplicou-se o processo de branqueamento nas fibras, descrito no item 4.2.2. A Figura 21 traz as micrografias das fibras de curauá branqueadas (LAVORATTI et al., 2016); (FONSECA et al., 2016).

A suspensão de fibras de curauá branqueadas foi adicionada ao moinho desfibrilador a uma concentração de 0,5% (m/v), e foi ajustada para operar a uma rotação de 2500 rpm, com espaçamento entre as pedras ajustado para modo de contato. As fibras de curauá branqueadas foram moídas por 5 horas com o auxílio de uma bomba de recirculação. A Figura 21 apresenta as micrografias das fibras antes e depois da moagem.



Figura 21 - Micrografias da fibra de curauá branqueada A) antes da moagem B) depois da moagem

As micrografias da Figura 21 revelaram a superfície alterada para as fibras branqueadas em comparação com as fibras *in natura* (Figura 20), mostrando que o processo de tratamento removeu as sujidades características da superfície da fibra. As mudanças na superfície da fibra ocorrem devido à remoção de impurezas superficiais, lignina e hemicelulose. As micrografias demonstraram que o branqueamento de fibra com hipoclorito de sódio foi capaz de remover as impurezas da superfície (POLETTO, ZATTERA, 2013; RAYUNG et al., 2014).

Pode ser observado a partir da Figura 21A que, antes da moagem apresentaram diâmetro de 88,01  $\mu$ m e, depois da moagem, não foi possível medir as fibras. Esse resultado comprova a eficiência da moagem. A moagem teve por objetivo a diminuição do tamanho e desfibrilação da fibra, aumentando assim a área de contato (ZIMMERMANN et al. 2017).

Para a aplicação do método de oxidação seletiva via T.E.M.P.O a melhor opção seria a amostra de fibra de curauá branqueada e moída, pois o tratamento de branqueamento ajuda na remoção da parte do amorfa, da lignina e hemicelulose, dessa forma a celulose fica mais exposta, facilitando a oxidação via T.E.M.P.O. (CAMPOS et al., 2013).

# **5.3** OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE (NFC) E *NANOWHISKERS* DE CELULOSE (NWC)

#### 5.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A Figura 22 ilusta as imagens obtidas por MET dos *nanowhiskers* e nanofibras de celulose, obtidas a partir da fibra de curauá branqueada.



Figura 22 - Micrografia de transmissão A) nanofibras celulose obtidas através da fibra de curauá branqueada B) nanowhiskers celulose obtidas através da fibra de curauá branqueada

É possível observar, comparando a Figura 22A e 22B, a diferença na estrutura das nanoceluloses obtidas pelos dois métodos estudados. A desfibrilação mecânica empregada na amostra 22A produziu nanofibras de celulose enquanto o método de oxidação mediada via

T.E.M.P.O. empregada na amostra 22B produziu estruturas de celulose com extremidades puntiformes (*nanowhiskers*).

A partir das micrografias de MET, na Figura 22A, revela que a maioria das fibrilas são desfibriladas para nanofibras, sendo estas com diâmetro de cerca de 40 nm. Pode ser visto também que as nanofibras estão mais aglomeradas que a Figura 22B, devido as fortes ligações de hidrogênio estabelecidas entre as nanofibras. A média da dimensão dos *nanowhiskers* de celulose medido no MET foi entre 20-30 nm para o diâmetro, enquanto o comprimento foi de 100-200 nm (MAITI et al., 2012).

#### 5.3.2 Difração de Raios-X (DRX)



Na Figura 23 estão representados os difratogramas das amostras NFC e NWC.

Figura 23. Difratograma das amostras nanofibras de celulose (NFC) e nanowhiskers de celulose (NWC).

Os valores utilizados para calcular o CrI das amostras, apresentados na Tabela 6, foram retirados dos difratogramas da Figura 23.

<b>Tabela 6.</b> Angulos de difração, intensidade do	picos e índice de cristalinidade das amostras	NFC e NWC
--	---	-----------

Amostra	<b>2θ</b> am (°)	<b>I</b> <sub>am</sub> ( <b>u.a.</b> )	<b>20</b> 200 (°)	I200 (u.a.)
NFC	18 - 20	3589	22,3	13338
NWC	18 - 20	3984	22,3	19968

"am" está relacionado aos valores retirados da fase amorfa e o 200 está relacionado aos valores da fase cristalina das amostras

As intensidades dos picos cristalinos e do halo amorfo foram obtidas através da Figura 23. Os picos característicos de celulose tipo I, são onde o halo amorfo e o pico cristalino se fazem presente. Essas regiões estão situadas entre os ângulos  $18^{\circ} \le 2\theta \le 19^{\circ}$  e  $22^{\circ} \le 2\theta \le 23^{\circ}$  (POPESCU et al., 2011; LENGOWSKI et al., 2013).

A partir da Figura 23 observou-se que todas amostras apresentam o pico principal em  $2\theta$  igual a 22,3°, característico de celulose. Notou-se um estreitamento deste referido pico a amostra NWC quando comparado com as outras amostras, indicando um aumento da cristalinidade (PEREIRA et al., 2012; TEODORO et al., 2011).

Os principais picos de difração foram observados em  $2\theta = 15,3^{\circ}$ , referente ao índice de Miller [-110],  $2\theta=22,3^{\circ}$  referente ao índice de Miller [220] e  $2\theta=34,5^{\circ}$  referente ao índice de Miller [004]. Os Índices de Miller são notações utilizadas para identificar direções no plano cristalográfico (PENG et al., 2013).

# 5.3.3 Grau de polimerização (GP) e Índice de cristalinidade (CrI)

A proporção entre as regiões cristalina e amorfa determina o índice de cristalinidade (CrI) da celulose. O grau de polimerização (GP) é definido como o número de unidades repetitivas presentes em um polímero. O GP da cadeia de celulose pode sofrer algumas variações de acordo com a natureza da fibra. (TITA, 2002). A partir da Equação 5, apresentada no item 4.3.2.4, calculou-se o IC das amostras, e a partir das Equações (3) e (4) calculou-se o GP das amostras. A Tabela 7 apresenta os valores obtidos para CrI e GP.

Tabela 7.         Dados obtidos no ensaio de GP e CrI				
Amostra	GP	CrI (%)		
FC	$842 \pm 13$	70		
NFC	$562 \pm 10$	74		
NWC	$240\pm09$	80		

O maior valor encontrado de CrI foi para a amostra NWC, com um percentual de 80%, enquanto a amostra com menor CrI foi a FC. Côrrea et al., (2010), caracterizaram fibras de curauá sem tratamento e encontraram para CrI de 68%. Quando o CrI foi comparado para as amostras de NFC e NWC, os NWC obtiveram 8% CrI maior.

A partir dos resultados ilustrados na Tabela 7, observou-se que, para as amostras sem aplicação do método T.E.M.P.O., os valores de GP foram maiores. Isto pode estar associado as amostras possuírem cadeias mais longas do que as cadeias das amostras depois que o T.E.M.P.O. foi aplicado (CARASCH et al., 1996; CAO et al., 2013).

Durante o processo de oxidação, o grau de polimerização das cadeias de celulose é altamente afetado. Como observou-se na Tabela 7, conforme o tratamento empregado nas amostras e o tipo de amostra, verificou-se que as cadeias possam ter sofrido diferentes quebras, resultando em diferentes valores para grau de polimerização.

Com relação as amostras submetidas ao T.E.M.P.O. observou-se que o grau de polimerização diminuiu drasticamente quando comparados com suas matérias-primas. Isto pode ser explicado devido à eliminação das ligações  $\beta$  da celulose devido à presença dos grupos carboxílicos e aldeído introduzidos durante a oxidação. Os grupos carboxílicos e aldeído atuam sobre as zonas amorfas da celulose e, por isso, aumenta a cristalinidade do material (HUANG et al., 2015; NUNES, 2014).

*Nanowhiskers* de celulose obtidos por processos químicos como pela oxidação mediada via T.E.M.P.O, tendem a apresentar maior cristalinidade, pois esse processo ataca apenas as regiões amorfas, deixando intactas as regiões ordenadas, que são mais resistentes (LAVOINE et al., 2012).

## 5.3.4 Termogravimetria (TG)

Os resultados da análise termogravimétrica das amostras FC, NFC e NWC estão representados na Figura 24, bem como a primeira derivada da perda de massa (DTG).



Figura 24. Termogravimentria e Primeira derivada da perda de massa (DTG) das amostras FC, NFC e NWC.

A partir da Figura 24, foi possível observar que todas as amostras apresentam basicamente dois eventos de perda de massa. O primeiro evento ocorre entre 50-100°C e está associado á evaporação da água ainda existente nas amostras (LAVORATTI, SCIENZA, ZATTERA, 2016).

A partir dos termogramas foi possível estimar os seguintes parâmetros: temperatura de perda máxima de massa (Tmax) e massa residual em 600°C (%), sendo estas descritas, para o segundo evento de perda de massa, na Tabela 8.

Tabela 8. Análise termogravimétrica das amostras de FC, NFC e NWC.				
Amostra FC NFC NWC				
Tmax (°C)	362	343	331	
Massa residual (%)	5	5	33	

Observou-se a partir da Figura 24 que as amostras iniciaram a perda de massa na seguinte sequência: NWC, NFC e FC, corroborando com os resultados obtidos para GP. Observou-se nos resultados da Tabela 8 que a temperatura de perda máxima de massa variou 331-362°C entre as amostras e pode ser atribuído a despolimerização térmica da celulose (POLETTO et al., 2012; CASTRO et al., 2017).

Observou-se que a menor Tmax foi observada nas amostras tratadas com T.E.M.P.O (NWC), o que pode ser explicado devido a formação de grupos carboxilato de sódio das hidroxilas primárias C6 das superfícies de microfibrilas de celulose o que conduz a uma diminuição no ponto de degradação térmica (ISOGAI, SAITO, FUZUZUMI, 2011).

Quando comparadas entre si as amostras FC e NFC observou-se que a amostra FC, apresentou a Tmax de 362°C, cerca de 20°C mais que a Tmax da NFC (343°C) devido a presença dos constituintes da fibra como lignina, hemicelulose e impurezas, que servem como barreiras para iniciar sua degradação (SÁ, MIRANDA, JOSÉ, 2015).

A amostra NWC apresentou maior percentual de massa residual quando comparadas às outras amostras. Isto pode estar relacionado aos *nanowhiskers* serem mais estáveis termicamente quando comparados com nanofibras (CASTRO et al., 2017; NUNES, 2014; CAO et al., 2012).

# 5.3.5 Espectroscopia No Infravermelho Com Transformada De Fourier (FTIR)

A Figura 25 mostra os espectros no infravermelho obtidos das amostras FC, NFC e NWC e as bandas características retiradas da analise de FTIR estão apresentadas na Tabela 9.



Figura 25. Espectros de FTIR das amostras fibra de curauá (FC), nanofibra de celulose (NFC) e nanowhiskers de celulose (NWC).

<b>Tabela 9</b> - Atribuição das bandas de FTIR das amostras FC, NFC e NWC.				
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Referência		
3700-3000	v O-H	Zanini et al. (2016); Lazzari et al. (2017); Lavoratti, Scienza, Zaterra, (2016)		
2900-2800	νC-H	Zanini et al. (2016); Lazzari et al. (2017); Lavoratti, Scienza, Zaterra, (2016)		
1601	δ C-O	Ifuku et al. (2009); Cao et al. (2012)		
1511	Associada a presença de lignina	Popescu et al. (2011)		
1410	δ C-O	Ifuku et al. (2009); Cao et al. (2012)		
1050-1020	δ C-O C6 da celulose	Zanini et al. (2016); Lazzari et al. (2017); Lavoratti, Scienza, Zaterra, (2016)		

Nota: v = estiramento e  $\delta =$  deformação.

Observou-se na Figura 25 as três bandas características da celulose, em ambas amostras, sendo essas: 3343 cm<sup>-1</sup>, 2885 cm<sup>-1</sup> e 1025 cm<sup>-1</sup> (LAVORATTI, SCIENZA, ZATERRA, 2016).

A banda em 1511 cm<sup>-1</sup>, está associada á lignina e se apresenta com maior intensidade na amostra FC do que nas outras amostras. Isto pode estar associado devido estas não terem sido tratadas com o branqueamento e, consequentemente, possuirem maior teor percentual de lignina (POPESCU et al., 2011).

Evidenciou-se as bandas carcaterísticas da celulose, mesmas observadas em todas amostras. Além destas, mais duas bandas de absorção, em 1601 e 1410 cm<sup>-1</sup>, derivadas dos grupos carbonilo foram evidenciadas na amostra NWC. Esses produtos estão presentes em resposta à oxidação mediada por T.E.M.P.O e indicam que os grupos hidroxila na posição C6 das moléculas de celulose são convertidas em carboxilato de sódio (R-COONa) (IFUKU et al., 2009).

# 5.4 NANOCOMPÓSITOS

## **5.4.1** CARACTERIZAÇÃO DINAMICO-MECÂNICO (DMA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) fornece informações sobre as propriedades viscoelásticas de materiais e tem como características relacionar as propriedades macroscópicas, como as mecânicas, com relaxações moleculares associadas com as mudanças conformacionais e microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

A partir da análise de DMA é possível determinar a  $T_g$  dos materiais. A  $T_g$  é a temperatura de transição vítrea e é onde um material amorfo ou semicristalino passa de sua condição viscosa (elástica) para uma condição vítrea (rígida e dura) ou vice versa. A transição vítrea não é uma mudança de fase, e sim uma transição de segunda ordem, onde ocorrem diversas alterações em algumas propriedades características (coeficiente de expansão térmica e calor específico, por exemplo). Já a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , é a temperatura (ou faixa de temperatura) média em que ocorre essa transição (DENG et al.,2007; LORANDI et al., 2016).

No presente trabalho foram realizados ensaios de DMA para o PS puro e os nanocompósitos de PS/NFC e PS/NWC nas concentrações de reforço já estabelecidas anteriormente, a fim de verificar o comportamento viscoelástico: especificamente os módulos

de armazenamento e de perda e a tan  $\delta$ . A T<sub>g</sub> da matriz polimérica e de seus nanocompósitos foi analisada a partir das três curvas analisadas (E', E'' e tan  $\delta$ ) (DENG et al., 2007).

#### 5.4.1.1 Módulo de Armazenamento (E')

O módulo de armazenamento ou módulo elástico, E', expressa a energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial. Ele reflete a capacidade do material de armazenar energia mecânica e resistir à deformação. Os valores do módulo de armazenamento, pelo menos na região vítrea são decorrentes de dois fatores principais: forças intermoleculares e da maneira como as cadeias estão empacotadas. Quando as cadeias começam a adquirir maior mobilidade molecular, e portanto o material parte da região vítrea para a região de transição vítrea, o efeito do reforço se torna mais evidente, sendo maior na região elastomérica (MENARD, 1999; CANEVAROLO, 2003).

A dependência do módulo de armazenamento (E') pela temperatura (°C) de PS/NFC e de PS/NWC nas concentrações variáveis de reforço (0,25, 0,5, 1,0% em massa) é apresentada na Figura 26. Foi utilizado o log de E' para melhor visualização das regiões.





Figura 26 - Módulo de armazenamento (E') dos nanocompósitos: A) PS/NFC ; B) PS/NWC

Foi possível observar nas curvas da Figura 26A e 26B que a região vítrea compreende a faixa de temperatura de 30°C a ~90°C. Na faixa de temperatura de 90°C até 110°C se encontra a região de transição vítrea. A região elastomérica não foi evidenciada nestas curvas devido a restrição de temperatura do equipamento utilizado para o ensaio. A região elastomérica compreenderia temperaturas superiores da  $T_g$  do material (MENARD, 2008).

A partir das curvas obtidas na Figura 26A foi possível determinar o valor do módulo de armazenamento para a região vítrea e esses resultados estão apresentados na Tabela 10.

 Tabela 10 - Valores módulo de armazenamento na regiões vítrea (E'g) a 30 °C para o PS e os nanocompósitos reforçados com NFC

Nanocompósito	E'g (MPa)
PS Puro	1500
PS/NFC 0,25%	1750
PS/NFC 0,5 %	1743
PS/NFC 1,00 %	1902

Foi observado a partir dos valores da Tabela 10 que, a medida que foi sendo adicionado as nanofibras no poliestireno, o valor de E'<sub>g</sub> aumentou em relação ao poliestireno sem reforço. Esse aumento pode estar relacionado a restrição que as nanofibras conferem ao nanocompósito (POLETTO, 2016; MARQUES et al., 2015).

Segundo Ornaghi et al., (2010), a incorporação de reforço na matriz polimérica pode influenciar no módulo de armazenamento, porém não necessariamente nas três principais regiões (vítrea, transição vítrea e elastomérica). Muitas vezes a incorporação de um reforço em uma matriz polimérica pode mudar o empacotamento das cadeias abaixo da T<sub>g</sub>, modificando os valores na região vítrea. Mas não significa que necessariamente mudará os valores nas demais regiões. Cada sistema matriz/reforço tem que ser estudado em particular.

Os nanocompósitos reforçados com nanofibras, geralmente, dificultam o empacotamento das cadeias poliméricas, pois as nanofibras as restringem fisicamente. Essa dificuldade de mobilidade faz com que seja requerido mais energia ao sistema, deixando o sistema mais rígido abaixo da Tg, aumentando o valor do módulo. O mesmo comportamento foi observado por Krishnan et al., (2015), quando estudaram o efeito de reforço de nanofibras de celulose em blenda de PP/PS. (POLETTO, 2016; MARQUES et al., 2015).

Na região de transição vítrea observou-se na Figura 26A que o PS puro apresentou valores maiores de os nanocompósitos, desta forma as nanofibras não apresentaram característica de reforço nessa região dos nanocompósitos.

A partir das curvas obtidas na Figura 26B foi possível determinar o valor do módulo de armazenamento para a região vítrea do PS e seus nanocompósitos reforçados por NWC, e esses resultados estão apresentados na Tabela 11.

Nanocompósito	E'g (MPa)
PS Puro	1500
PS/NWC 0,25 %	2874
PS/NWC 0,5 %	2540
PS/NWC 1,00 %	1947

 Tabela 11 - Valores módulo de armazenamento na regiões vítrea (E'g) para o PS e os nanocompósitos reforcados com NWC

Foi observado a partir dos valores da Tabela 11 que, aconteceu o inverso dos nanocompósitos reforçados com nanofibra (Figura 26A), onde a medida que foi sendo adicionado os *nanowhiskers* no poliestireno, o valor de E'<sub>g</sub> aumentou em relação ao poliestireno sem reforço, porém diminuiu entre os nanocompósitos. Os *nanowhiskers*,

diferentes das nanofibras, possuem dimensões menores e aglomeram mais em relação as nanofibras devido as interações entre reforço/reforço serem maiores que as interações reforço/matriz. Dessa forma, a medida que foi sendo adicionado NWC na matriz de poliestireno, menor foi o valor do módulo de armazenamento, possivelmente devido as aglomerações do reforço (BORSOI et al., 2016; DUFRENSE, BELGACEM, 2013).

Na região de transição vítrea observou-se que na Figura 26A, que o PS puro apresentou valores menores do que os nanocompósitos, desta forma os *nanowhiskers* apresentaram característica de reforço nessa região dos nanocompósitos, diferentemente das nanofibras.

#### 5.4.1.2 Módulo de Perda (E'')

O módulo de perda ou de dissipação viscosa, E", é diretamente proporcional a energia dissipada por ciclo de deformação senoidal (MENARD, 2008). A curva característica é mais sensível as movimentações moleculares no sistema.

A dependência do módulo de perda (E'') pela temperatura (°C) de PS/NFC e de PS/NWC nas concentrações variáveis de reforço (0,25, 0,5, 1,0% em massa) é apresentada na Figura 27. Duas características das curvas foram analisadas: a intensidade do pico e o valor de transição vítrea.





Figura 27 - Módulo de perda (E") dos nanocompósitos: A)PS/NFC B) PS/NWC

A intensidade do módulo de perda está relacionada com a dissipação de energia do compósito na interface fibra/matriz, entre outros. As curvas do módulo de perda aumentam até atingir a  $T_g$ , e então decrescem com o aumento da temperatura. Os fatores de perda são mais sensíveis aos movimentos das cadeias moleculares. Os eventos de mobilidade molecular de cadeias acontece antes nas curvas de E'' do que nas de E'. O pico da curva de E'' é o ponto máximo de mobilidade das cadeias (POTHAN et al., 2003; HUDA et al., 2008; CHEN et al., 2011).

No caso dos nanocompósitos estudados, os valores da intensidade do módulo foram proporcionais com os valores do módulo de armazenamento, ou seja, quanto maior a energia armazenada pelo sistema por ciclo de deformação senoidal, maior será a energia dissipada quando a energia é liberado como calor.

A partir das curvas obtidas na Figura 27 foi possível determinar o valor da  $T_g$  dos nanocompósitos e os valores de módulo de perda (E'') a 30°C e esses resultados estão apresentados na Tabela 12.

Nanocompósito	$T_{g}(^{\circ}C)$	E" (MPa)
PS puro	95,7	287
PS/NFC 0,25%	93,0	340
PS/NFC 0,50%	92,8	310
PS/NFC 1,00%	92,6	335
PS/NWC 0,25%	92,2	502
PS/NWC 0,5 %	94,1	455
PS/NWC 1,00 %	93,0	350

Tabela 12 - Temperatura de transição vítrea (Tg) dos nanocompósitos e valor de módulo de perda

A partir da Figura 27A e dos dados da Tabela 12, observou-se que o pico com menor altura (menor valor de E") foi para a amostra de PS puro e os maiores picos foram PS/NFC 0,25% PS/NFC 1,00%, na região de transição vítrea. Para as curvas da Figura 27B observouse a mesma tendência, porém a medida que foi sendo adicionado os NWC, menor foi a altura do pico. Quanto maior o pico do módulo de perda maior a dissipação de energia do sistema (ZENG et al., 2015; POLETTO, 2016; XU et al., 2013; SABA et al., 2017).

Em relação ao valor de  $T_g$  do e dos nanocompósitos e observou-se que o maior valor foi do PS sem reforço e o menor valor foi para amostra PS/NWC 0,25%. Provavelmente devido à inibição do processo de relaxação dos nanocompósitos causado pelo elevado número de segmentos de cadeia e maior volume livre à medida da amostra reforçada com 0,25% de NWC, diminuindo assim sua  $T_g$  (ZENG et al., 2015; POLETTO, 2016).

#### 5.4.1.3 Amortecimento (tan delta)

A tangente de perda ou amortecimento, tan  $\delta$ , também expressa à razão entre a energia dissipada por ciclo e energia potencial máxima armazenada durante o ciclo. A partir desta também é possível determinar a T<sub>g</sub> do material. Polímeros rígidos como o poliestireno geralmente são usados em estado vítreo abaixo de suas temperaturas de transição vítra (T<sub>g</sub>~ 100°C) (SABA et al 2016; CANAVEROLLO, 2003).

As curvas do fator de amortecimento (tan delta) dos nanocompósitos de PS/NFC e PS/NWC são apresentadas na Figura 28.



Figura 28 - Amortecimento (tan delta) dos nanocompósitos: A) PS/NFC ; B) PS/NWC

A partir das curva de tan delta é possível determinar a altura do pico e a largura do pico à meia altura. Esses valores estão apresentados na Tabela 13.

Nanocompósito	Altura do Pico	Largura do pico à meia altura (°C)
PS Puro	3,1	13
PS/NFC 0,25%	2,7	9
PS/NFC 0,5 %	2,8	9
PS/NFC 1,00 %	2,9	10
PS/NWC 0,25 %	1,6	10
PS/NWC 0,5 %	1,8	12
PS/NWC 1,00 %	1,9	13

 Tabela 13 - Altura do pico e largura do pico à meia-altura nanocompósitos NFC e NWC

Analisando as curvas da Figura 28 e os valores da Tabela 13, observou-se que o pico com maior altura foi do PS puro e a menor altura foi para as amostras com menor teor carga (PS/NFC 0,25% e PS/NWC 0,25%). Isso acontece, possivelmente, pois as nanofibras absorvem a maior parte da tensão aplicada ao nanocompósito através da interface fibra/matriz (ORNAGHI et al., 2010).

Outro aspecto que pode ser levado em consideração a altura de pico de tan delta é que quanto menor o pico mais forte a interface do nanocompósito, ou seja, quanto mais forte a interação fibra/matriz menor é dissipação de energia, resultando em menor altura do pico de tan  $\delta$ , uma vez que a liberação de energia nos compósitos ocorre via interface. Para a Figura 28B o nanocompósito com menor altura de pico foi o 0,25% (ORNAGHI et al., 2010; ETAATI et al., 2014; POLETTO, 2007; SREENIVASAN et al., 2015).

Nas curvas de tan delta, a largura do pico é representativa da homogeneidade do sistema e picos mais estreitos podem indicar uma distribuição mais homogênea do reforço na matriz. Analisando a Figura 28 e os valores da Tabela 13 observou-se que a incorporação dos NWC deixou o sistema mais heterogêneo, aumentando o valor de largura de pico (SREENIVASAN et al., 2015).

Quando o valor de largura for maior, quando comparados dois sistemas semelhantes como é o caso dos nanocompósitos de PS/NFC e PS/NWC, o sistema possui maiores diferenças estruturais em relação á outra, ou seja, existe uma maior heterogeneidade no processo de relaxaçao. Isso faz com que a amostra relaxe em uma faixa mais ampla (ORNAGHI et al., 2010).

#### 5.4.2 Reometria de placas paralelas

Na reometria de placas paralelas, a medida das propriedades é realizada a partir da imposição de um fluxo de arraste imposto pela rotação ou oscilação angular. É utilizado para baixas taxas de cisalhamento, sendo possível relacionarmos as suas propriedades com sua estrutura molecular (HENSON, MACKAY, 1995).

As diferenças na resposta reológica após a incorporação das NFC e NWC pode ser notado na viscosidade complexa. As curvas de dependência de freqüência *versus* viscosidade complexa estão apresentadas na Figura 29.



Frequência angular (rad.s<sup>-1</sup>)

**Figura 29** – Curvas de viscosidade complexa a 200°C, dependentes da frequência angular dos nanocompósitos: a) PS/NFC e b) PS/NWC

A partir das curvas da Figura 29A e B foi possível determinar o valor de viscosidade complexa para baixas (0,1 Hz) e altas (100 Hz) frequências. Os valores para viscosidade complexa estão listados na Tabela 14.

Amostra	Viscosidade Complexa (Pa.s)		
	Baixas Frequencias	Altas Frequencias	
PS Puro	2131	514	
PS/NFC 0,25%	1835	462	
PS/NFC 0,5 %	1895	514	
PS/NFC 1,00 %	1686	472	
PS/NWC 0,25 %	1902	514	
PS/NWC 0,5 %	1748	426	
PS/NWC 1,00 %	1585	420	

Foi possível observar nas curvas da Figura 29 que a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento para todas as amostras. Isso indicou que o fluido é um fluido não-newtoniano, com características de um pseudoplástico (NAVEEN, MANOJ, 2016).

Analisando as curvas da Figura 29A foi possível verificar que, em menores frequências, as amostras possuem valores diferentes. Conforme a frequência angular aumenta, as curvas das amostras PS puro e PS/NFC 0,50% se sobrepõe. O mesmo acontece com as curvas PS/NFC 0,25% e PS/NFC 1,00%.

Analisando as curvas da Figura 29B foi possível verificar que, em menores frequências, as amostras possuem valores diferentes. Conforme a frequência angular aumenta, as curvas das amostras PS puro e PS/NWC 0,25% se sobrepõe. O mesmo acontece com as curvas PS/NWC 0,50% e PS/NWC 1,00% (CHING et al., 2016).

Para ambas amostras, esse fenômeno pode ser possivelmente explicado devido a maior restrição ao fluxo imposto pelas amostras PS/NFC 0,25% e PS/NWC 0,25% com o aumento da frequência. Esse restrição não depende necessariamente da quantidade de reforço e sim de outros fatores como dispersão das cargas no sistema (KOTA et al., 2007; CHING et al., 2016).

## 5.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de campo (MEV – FEG)

As micrografias da sessão da fratura frágil dos nanocompósitos antes da expansão estão apresentadas na Figura 30.



Figura 30 – Micrografias obtidas das amostras: A) PS puro B) PS/NFC 0,25% C) PS/NFC 0,50% D) PS/NFC 1,00% E) PS/NWC 0,25% F) PS/NWC 0,50% G) PS/NWC 1,00%

As micrografias de fratura frágil das amostras foram realizadas no intuito de verificar a presença de aglomeração, tanto das NFC quanto NWC. Observou-se nas micrografias da Figura 30 que não foi possível verificar a presença de aglomerações. Isto pode estar relacionado a utilização do agente de acoplamento que proporcionou boa adesão entre a matriz a fibra, além de uma boa dispersão dos reforços. Os efeitos da adição dos refoços foram evidenciadas no ensaio de DMA, já citado anteriormente.

# 5.5 NANOCOMPÓSITOS DE POLIESTIRENO EXPANDIDOS

# 5.5.1 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

As micrografias obtidas por MEV-FEG das amostras, sem reforço e reforçada com diferentes teores de NFC e de NWC, estão apresentadas na Figura 31.



Figura 31- Micrografias obtidas das amostras expandidas: A) PS puro B) PS/NFC 0,25% C) PS/NFC 0,50% D) PS/NFC 1,00% E) PS/NWC 0,25% F) PS/NWC 0,50% G) PS/NWC 1,00%

A partir das micrografias da Figura 31 e das Equações (1) e (2), foi possível calcular a fração de vazios e a densidade de célula de cada amostra. A Tabela 15 apresenta os resultados desses parâmetros.

Amostras (T-P-tR)	Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	Fração de Vazios (Vf) (%)	Densidade de célula (Nf) (células.cm <sup>-3</sup> )
PS exp	$0,034 \pm 0,012$	97,14	1,84 x 10 <sup>7</sup>
PS/NFC exp 0,25%	$0,037 \pm 0,010$	96,47	1,58 x 10 <sup>8</sup>
PS/NFC exp 0,50%	$0,041 \pm 0,011$	96,19	$2,55 \ge 10^8$
PS/NFC exp 1,00 %	$0,045 \pm 0,013$	95,71	3,33 x 10 <sup>8</sup>
PS/NWC exp 0,25%	$0,034 \pm 0,013$	96,37	1,44 x 10 <sup>8</sup>
PS/NWC exp 0,50%	$0,033 \pm 0,009$	96,69	1,49 x 10 <sup>8</sup>
PS/NWC exp 1,00 %	$0,036 \pm 0,010$	96,81	1,96 x 10 <sup>8</sup>

 Tabela 15. Resultados obtidos através das Equações (1) e (2) para o PS puro, nancompósitos reforçados com NFC e NWC.

Foi possível observar, através das micrografias da Figura 31 e dos resultados demonstrados na Tabela 15, que, conforme aumenta a concentração de NFC no nancompósito expandido, aumenta gradativamente a densidade do nanocompósito expandido e, consequentemente, diminui o teor de vazios (porosidade), em relação ao PS puro (Figura 31 A-D).

Isto pode ser explicado, pois a carga (nanofibra de celulose) dificulta a expansão, devido ao entrelaçamento das fibras, fazendo com que o compósito expanda menos e assim reduzindo o teor de vazios e aumentando a densidade. Outro fator que deve ser levado em consideração é que as fibras atuam como agente nucleante, diminuindo o tamanho médio das células e aumentando a densidade de células por volume (MACEDO, et al., 2016; SHEN, ZENG, LEE, 2005).

Outro fator que pode explicar essas diferenças na morfologia, densidade, teor de vazios e densidade de célula é que as nanofibras de celulose se encontram em escala nanométrica apenas em uma das suas dimensões, que no caso deste estudo é o diâmetro, o que leva a produção de células menores (WANG, et al., 2017).

A partir das micrografias da Figura 31A, E, F, G e dos resultados demontrados na Tabela 15 foi possível verificar que a incorporação dos *nanowhiskers* no nanocompósito expandido alterou pouco a morfologia e a densidade de célula, quando comparado com os nanocompósitos expandidos reforçados com NFC. Isto pode estar associado ao tamanho do *nanowhisker*, pois ele é menor que a NFC (ZHOU; SAIN; OKSMAN, 2016) A partir das micrografias da Figura 31 também foi possível determinar a distribuição do tamanho das células, a partir do Software ImageJ e os resultados estão apresentados na Figura 32 para os nanocompósitos reforçados com NFC e NWC.



Figura 32 -Frequência (%) versus faixa de tamanho de células (□m) para as os nanocompósitos expandidos de: A)PS/NFC e B) PS/NWC

Observou-se na Figura 32A que, a medida que foi adicionado NFC ao nanocompósito, ocorreu aumento na frequência de células com menores tamanhos (0-100µm)

em relação ao PS sem reforço (RODRIGUE; SOUICI; KABAMBA, 2006). Esses resultados corroboram com o aumento de densidade de célula no nanocompósito expandido refoçado com maior teor de NFC, demonstrado na Tabela 15.

Células com até 100 µm de tamanho representam 57% do total das células da amostra PS/NFC exp 1,0% enquanto para o PS exp não apresentou células com este diâmetro. Isto pode ser explicado, como já mencionado anteriormente, que as NFC dificultam a expansão, devido ao entrelaçamento das fibras.

Analisando a Figura 32B foi possível verficar que a distribuição de tamanhos está de forma randômica, quando comparada com os nanocompósitos expandidos reforçados com NFC.

Células com até 100 µm de tamanho aparecem apenas na amostra PS/NWC exp 1,00% e representam 10% do total das células. Nas outras amostras células com tamanho variando entre 100-200 µm são a maioria. Quando se compara as amostas reforçadas com o PS, notou-se que a adição dos *nanowhiskers* diminuíram o tamanho das células mas não tanto quanto as amostras reforçadas com NFC. Isto pode ser explicado, como já mencionado anteriormente, que as NWC não interferem diretamente na expansão devido ao seu tamanho (LI, RAGAUSKAS, 2012; HEBEISH et al., 2014).

## 5.5.2 Compressão

Segundo Zimmermann et al (2017), o comportamento mecânico por compressão em nanocompósitos expandidos é fortemente dependente da natureza do polímero expandido (rígida ou flexível), da abertura das células, da densidade da espuma (teor de vazios), do tamanho e densidade das células e da espessura da fração sólida no contorno das bordas das células.

A curva de resistência à compressão descrita por Eaves (2004), na maioria dos materiais expandidos, apresenta três regiões bem definidas: (I) região da elasticidade linear; (II) platô e (III) densificação.

A partir da curva obtida no ensaio de compressão ilustrada na Figura 34 é possível notar três etapas distintas. A primeira região é a de deformação elástica, onde as arestas das células do material expandido sofrem flexão elástica, ou seja, sua forma inicial é recuperada totalmente quando ocorre a retirada da carga, não ocorrendo a ruptura ou deformação da célula. Na segunda região, se a carga mecânica aumenta, as arestas e contornos sólidos das células começam a sofrer colapso plástico, ou seja, as células começam a deformar e desaparecer enquanto os elementos individualizados e a espuma se adensam rapidamente (ZIMMERMANN, et al., 2016); (MOURÃO, 2002).

Essa fase é caracterizada por um longo platô na curva tensão × deformação, no qual o material expandido se deforma significativamente sem praticamente nenhum aumento de tensão. A terceira fase, comumente denominada de região de adensamento, a tensão aumenta rapidamente sem que haja grande incremento de deformação, uma vez que, como grande parte das células já colapsaram e deformaram, o próprio material do polímero base começa a ser comprimido, o que provoca o aumento rápido da resistência da espuma (ZIMMERMANN, et al., 2016); (MOURÃO, 2002). A Figura 33 demonstra uma curva típica de tensão versus deformação de polímeros expandidos.



Figura 33 - Curva típica de tensão versus deformação de polímeros expandidos.

A Figura 34 apresenta as curvas de tensão x deformação no ensaio de resistência à compressão dos nanocompósitos PS/NFC e PS/NWC.



Figura 34 - Gráficos de compressão para os nanocompósitos expandidos A) PS/NFC exp e B) PS/NWC exp.

A partir das curvas obtidas por compressão foi possível extraír os valores de força em 50% de deformação e a força na deformação máxima. Esses valores estão dispostos na Tabela 16.

Amostras	Resistência á compressão (MPa)
PS Puro	$0,069 \pm 0,005$
PS/NFC exp 0,25%	$0,\!076 \pm 0,\!007$
PS/NFC exp 0,50%	$0,101 \pm 0,006$
PS/NFC exp 1,00 %	$0,\!173 \pm 0,\!008$
PS/NWC exp 0,25%	$0,070 \pm 0,002$
PS/NWC exp 0,50%	$0,081 \pm 0,003$
PS/NWC exp 1,00 %	$0,083 \pm 0,004$

 Tabela 16 - Valores de resistência à compressão com deformação de 50% do PS e seus nanocompósitos

 ournendidos

A partir da Figura 34A e dos resultados da Tabela 16, observou-se que o reforço de NFC aumentou a resistência a compressão quando comparado ao PS puro. Esses resultados corroboram com as micrografias obtidas na Figura 31 B-D, na Tabela 15 e na distribuição do tamanho de células da Figura 32A.

Este aumento na resistência á compressão é um indicativo de aumento da rigidez devido à presença de uma maior concentração de células menores. Todos os nanocompósitos reforçados com NFC apresentaram resistência á compressão maior que o PS puro. Observouse que a resistência à compressão do nanocompósito reforçado com 0,25% de NFC foi a menor entre as amostras além de possuir mais células de tamanhos entre 100 e 300 µm e e pode ser explicado pois a presença de células maiores em materiais expandidos facilita deformação mecânica por compressão, diminuindo assim seu valor (ZHANG; RIZVI; PARK, 2004; LEE, DENG, 2011).

A partir da Figura 34B e dos resultados da Tabela 16, observou-se que o reforço de NWC não aumentou significativamente a resistência a compressão quando comparado ao PS puro. Esses resultados corroboram com as micrografias obtidas na Figura E-G, na Tabela 15 e na distribuição do tamanho de células da Figura 32B. Os *nanowhiskers* em materiais expandidos, quando utilizados como reforço, não atuam como agente nucleante nem como reforço, devido ao seu tamanho ser menor em relação as NFC (ZHOU et al., 2016).

## 6 CONCLUSÕES

As fibras de curauá *in natura* não foram suscetíveis a desfibrilação em moinho desfibrilador, sendo necessário um pré tratamento nas fibras antes da desfibrilação.

Após a aplicação do branqueamento nas fibras, o processo de desfibrilação foi eficiente para a diminuição até escala nanométrica do diâmentro da fibra, sendo assim produzidas as NFC.

A obtenção dos NWC foi efetiva, visto que houve um aumento da cristalinidade quando comparada as NFC e também apresentou picos característicos dos produtos de oxidação.

Os resultados demonstraram que a incorporação dos NWC e das NFC aumentaram o modulo de armazenamento e perda dos nanocompósitos, quando comparados ao PS sem reforço e a viscosidade dos nanocompósitos diminuíram em relação ao PS sem reforço.

Foi possível determinar parâmetros ótimos de expansão foram determinados a partir da densidade de célula e da distribuição de tamanho de células. O mesmo processo pôde ser aplicado para os nanocompósitos de poliestireno expandidos efetivamente, produzindo estruturas porosas.

Nos nanocompósitos expandidos, a influência da adição de NFC no nanocompósito expandido alterou a morfologia, a distribuição de tamanho de células e a resistência á compressão, proporcionando melhores resultados do que os nanocompósitos expandidos reforçados com NWC, devido seu comprimento ser maior em relação aos NWC, promovendo assim, a produção de células com menores tamanhos.
## 7 REFERÊNCIAS

ABDUL, H.P.S.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, M.N.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review. **Carbohydrate Polymer**.v. 99, p. 649-665, 2014

**ASTM D4065-12**: Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures, EUA, 2012.

ASTM D3878 – 16: Standard Terminology for Composite Materials, EUA, 2016.

AZEVEDO, J. B.; CHÁVEZ, M. A.; RABELLO, M. S. Efeito de Reticulante na Morfologia e Propriedades Físico-Mecânicas de Espumas Poliméricas Obtidas com EVA e EPDM. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, p. 407-414, 2010.

BORSOI, C. **Compósitos de poliestireno e poliestireno expandido reciclado reforçado com fibras de curauá: Propriedades e degradação.** 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologia) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia, Caxias do Sul, 2012.

BORSOI, C.; SCIENZA, L.C.; ZATTERA, A.J.Z. Characterization of composites based on recycled expanded polystyrene reinforced with curaua fibers. Journal Of Applied Polymer Science, v. 128, p.653-659, 2013

BORSOI, C.; ZIMMERMANN, M.G.V.; ZATTERA, A.J; SANTANA, R.M.C.; FERREIRA, C.A. Thermal degradation behavior of cellulose nanofibers and nanowhiskers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.126, p. 1867-1978, 2016

CAMPOS, A.; CORREA, A.C.; CANNELLA, D.; TEIXIERA, E.M. MARCONCINI, J.M.; DUFRESNE, A.; MATTOSO, L.H.C.; CASSLAND, P.; SANANDI, A.R. Obtaining nanofibers from curaua and sugarcane bagasse fibers using enzymatic hydrolysis followed by sonication. **Cellulose,** v. 20, p. 1491–1500, 2013.

CANEVAROLO Jr. S. V, Técnicas de caracterização de polímeros, Artliber, 2007, 1ª edição, p. 385-404

CAO, X.; DING, B.; YU, J.; AL-DEYAB, S.S. Cellulose nanowhiskers extracted from TEMPO-oxidized jute fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 1075–1080, 2012.

CARASCHI, J.C.; CAMPANA, S.P.; CURVELO, A.A. Preparação eCaracterização de Polpas para Dissolução Obtidas aPartir de Bagaço de Cana-de-Açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia,** v., p. 24-29, 1996.

CARRILHO, E.; TAVARES, M.C.H.; LANÇAS, F.M. Fluidos supercríticos em química analítica. I. Cromatografia com fluido supercrítico: conceitos termodinâmicos. **Química Nova**, v.24, n°4, p. 509-515, 2001.

CASTRO, D.O.; PASSADOR, F.; RUVOLO A. F.; FROLLINI, E. Use of Castor and canola oils in "BioPolyethylene" curauá fiber composites. **Composites: Part A**, v. 25, p. 22-30, 2017.

CHEN, X.; YU, J.; ZHANG, Z.; LU, C. Study on structure and thermal stability properties of cellulose fibers from rice straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, p.245-250, 2011.

CHING, Y.C.; ALI, E.; ABDULLAH, L.C.; CHOO, KW.; KUAN, Y.C.; JULAIHI, S.J.; CHUAH, C.H.; LIU, N.S. Rheological properties of cellulose nanocrystal-embedded polymer composites: a review, **Cellulose**, v. 23, p.1011-1030, 2016

CORRÊA, A.C.; TEIXEIRA, E.M.; PESSAN, L.A.; MATTOSO, L.H.C. Cellulose nanofibers from curaua fibres. **Cellulose**, v. 12, p. 1183-1192, 2010.

COSTEAUX, S. CO<sub>2</sub>-blown nanocellular foams. Journal of Applied Polymer Science, v. 131, s/p, 2014.

DEARMITT, C.; ROTHON, R. Applied Plastics Engineering Handbook (Second Edition), **Processing, Materials, and Applications**, A volume in Plastics Design Library, p.501-516, 2016

DENG, S.; HOU, M.; YE, L. Temperature-dependent elastic moduli of epoxies measured by DMA and their correlations to mechanical testing data. **Polymer Testing**, v. 26, p. 803 – 813, 2007

DI MAIO, E.; KIRAN, E. Foaming of Polymers with Supercritical Fluids and Perspectives on the Current Knowledge Gaps and Challenges. **Journal of Supercritical Fluids**, DOI <u>https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.11.013</u>, 2017

DOMININGHAUS, H. Plastics for engineers, Editora Oxford University Press, p. 15-16, 1993.

EAVES, D. Handbook of Polymer Foams. Rapra Technology, UK, 2004, 1, p. 1-8.

ETAATI, A., PATHER, S., FANG, Z. The study of fibre/matrix bond strength in short hemp polypropylene composites from dynamic mechanical analysis, **Composites Part B**, v. 62, p. 19-28, 2014.

FANG, Y.; ZHAN, M.; WAN, Y. The status of recycling of waste rubber. Materials and Design, v. 22, p. 123-127, 2001.

FONSECA, C.S.; SILVA, T.F.; SILVA, M.F.; OLIVEIRA, I.R.C.; MENDES, R.F.; HEIN, P.C.G.; MENDES, L.M.; TONOLI, G.H.D. Micro/Nanofibrilas Celulósicas De Eucalyptus Em Fibrocimentos Extrudados. **Cerne**, v. 22, p. 69-68, 2016.

FOREST, C.; CHAUMONT, P.; CASSAGNAU, B.; SWOBODA, P.; SONNTAG, P. CO<sub>2</sub> nano-foaming of nanostructured PMMA, **Polymer**, v. 58, p. 76–87, 2015.

FUKUZUMI, H.; SAITO, T.; OKITA, Y.; ISOGAI, A. Thermal stabilization of TEMPOoxidized cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v.133, p. 605 – 612, 2015.

GOEL, S.K.; BECKMAN, E.J. Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. II: Cell growth and skin formation. **Polymer Engineering and Science**, v. 34, p. 1148-1156, 1994.

GOMEZ, A.; MATUSO, T.; GODA, K.; OHGI, J. Development and effect of alkali treatament on tensile properties of curaua fiber green composite. **Composites: Part A**, n.38, p.1811-1820, 2007.

GOMEZ, L.D.; GONZÁLES, C.A.G.; WANG, J.; YANG, F.; CERVANTES, S.A.; CENIS, J.L.; REYES, R.; DELGADO, A.; ÉVORA, C.; CONCHEIRO, A.; LORENZO, C.A. Biodegradable PCL/fibroin/hydroxyapatite porous scaffolds prepared by supercritical foaming for bone regeneration. **Internarional Journal of Pharmaceutics**, v. 527, p. 115-125, 2017

GRASSI, V.G.; FORTE, M.M.C.; DAL PIZZOL, M.F. Aspectos morfológicos e relação estrutura-propriedades de poliestireno de alto impacto. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 11, n.3, p. 158-168, 2001.

GUERRA B.; FURTADO, C.; COUTINHO, F. Avaliação reológica de elastômeros e suas composições. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p.289-294, 2004.

HAN, T.; WANG, X.; XIONG, Y.; LI, J.; GUO, S.; CHEN, G. Light-weight poly(vinyl chloride)-based soundproofing composites with foam/film alternating multilayered structure. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 78, p.27-34, 2015

HANSEN, C.M. Hansen solubility parameters - A users handbook. Editora CRC Press, 2007.

HEBEISH,A.; FARAG, S.; SHARAF, S.; SHAHEEN, T.I. Thermal responsive hydrogels based on semi interpenetrating network of poly(NIPAm) and cellulose nanowhiskers. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p.159-166, 2014

HENSON, D.J.; MACKAY, M. E. Effect of gap on the viscosity of monodisperse polystyrene melts: Slip effects. **Journal of Rheology**, v.39, p. 359-373, 1995

HOAREAU, W.; TRINDADE, W.G.; SIEGMUND, B.; CASTELLAN, A.; FROLLIMI, E. Sugar cane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: Characterization and stability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, p. 567-576, 2005.

HUANG, C.; CHEN, J. K.; TSAI, Y.; HSIEH, Y.A. LIN, K.Y.A. Dual-functionalized cellulose nanofibrils prepared through TEMPO mediated oxidation and surface-initiated ATRP. **Polymer**, v. 72, p. 395-405, 2015.

IFUKU, S.; TSUJI, M.; MORIMOTO, M.; YANO, H.. Synthesis of silver nanoparticles templated by TEMPO-mediated oxidized bacterial celulose nanofibers. **Biomacromolecules**, v. 10, p. 2714–2717, 2009.

INNOVA. **Poliestireno.** Disponível <u>http://www.innova.com.br/arquivos/documentos/</u> produtos/PT-anvisa-gpps-1921-pdf 56687793a19b8.pdf. Acesso em 30 abr. 2016.

ISOGAI, A.; SAITO, T.; FUKUZUMI, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. **Nanoscale**, v. 3,p. 71-85, 2011.

JHON, M.J; THOMAS, S. Review-biofibres and composites. **Carbohydrate Polymers,** n.71. p. 343-364, 2008.

KARGARZADEH, H.; MARIANO, M.; HUANG, J.; LIN, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A.; THOMAS, S. Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. **Polymer**, v. 132, p.368-393, 2017

KOTA, K.A.; CIPRIANO, B.H.; DUESTERBERG, M.K.; GERSHON, A.L.; POWELL D.; RAGHAVAN, S.R.; BRUCK, H.A. Electrical and Rheological Percolation in Polystyrene /MWCNT Nanocomposites **Macromolecules**, v. 40, p.7400-7406, 2007

KRISHNAN, A.; JOSE, C.; ROHITH, K.R.; GEORGE, K.E. Sisal nanofibril reinforced polypropylene/polystyrene blends: Morphology, mechanical, dynamic mechanical and water transmission studies. **Industrial Crops and Products**, v. 71, p. 173–184, 2015.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 735-764, 2012.

LAVORATTI, A., SCIENZA, L. C., ZATTERA A. J. Dynamic-mechanical and thermomechanical properties of cellulose nanofiber/polyester resin composites. **Carbohydrate Polymers**, n.136, p. 1–31, 2016.

LAZZARI, L.K.; ZAMPIERI, V.B.; ZANINI, M.; ZATTERA, A.J.; BALDASSO, C. Sorption capacity of hydrophobic cellulose cryogels silanized by two different methods, **Cellulose**, v. 24, p. 3421-3431, 2017

LEÃO A.L.; ROWELL, R.; TAVARES, N. Applications of natural fibres in automobile industry in Brazil e thermoforming process. Science and Technology of Polymers and Advanced Materials Edited by P. N. Prasad etal., Plenum Press, New York, 1998, p.755-756. 1998

LEE, J.; DENG, Y. The morphology and mechanical properties of layer structured cellulose microfibril foams from ice-templating methods, **Soft Matter**, v.7(13), p.6034-6040, 2011.

LEE, L.J.; ZENG, C.; CAO, X.; HAN, X.; SHEM, J.; XU, G. Polymer nanocomposite foams: Review. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 2344-2363, 2005.

LENGOWSKI, E.C.; MUNIZ, G.I.B.; NISGOSKI, S; MAGALHÃES W.L.E. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Scientia Forestalis**, p. 185-194, 2013.

LEWIS, G.N.; RANDALL, M.; Thermodynamics. McGrawHill, New York, 1961, p.184.

LI, Y.; RAGAUSKAS, A.J. Ethanol organosolv lignin-based rigid polyurethane foam reinforced with cellulose nanowhiskers. **RSC Advances**, v.8, p. 2237-3351, 2012

LORANDI, N.P.; CIOFFI, M.O.H.; ORNAGHI H. Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos. **Scientia Cum Industria**, v. 4, n.13, p. 48 - 60, 2016

MAITI, S.; RAY, D.; MITRA, D.; MISRA. Study of compostable behavior of jute nanofiber reinforced biocopolyester composites in aerobic compost environment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, p. 2952–2958, 2012.

MARQUES, M.F.V., MELO, R.P., ARAUJO, R.S., LUNZ, J.N.; AGUIAR, V.O. Improvement of mechanical properties of natural fiber-polypropylene composites using successive alkaline treatments. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, pp. 41710, 2015.

MENARD, K.P., **Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction**, Boca Raton, FL: CRC Press, 1999

MIRAOUI, I; HASSIS, H. Mechanical Model for Vegetal Fibers-Reinforced Composite Materials. **Physics Procedia**, V. 25, P.130-136, 2012. **Molecular Sciences**, v. 15, p. 14728-14742, 2014.

MOON, R.J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 3941-3994, 2011.

MOURÃO, R. P. Amortecedor de Impacto em Embalagens para Transporte de Materiais Radioativos: Uma metodologia para sua Avaliação. Tese de doutorado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear – Reatores. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

NAVEEN, A. N.; MANOJ, N. Rheological and Thermal Analysis of Polystyrene –Kaolin Nanocomposite Prepared By Solution Intercalation Technique. **Procedia Technology**, v.24, p.749 – 753, 2016.

NGO, M.T.; DICKMANN J.S.;HASSLER, J.C.;KIRAN, E. A new experimental system for combinatorial exploration of foamingof polymers in carbon dioxide: The gradient foaming of PMMA. **The Journal of Supercritical Fluids**,v. 109, p.1-19, 2016.

NIKFARJAM, N.; HEMMATI. M.; DENG, Y.; QAZVINI, N,T. Water expandable polystyrene containing cellulose nanofibrils: Expansion behavior and morphology. **Chemical Engineergin Science**, v. 156, p. 53-63, 2016

NUNES, T. F. G. **Produção, caracterização e aplicação de nanofibras de celulose.** Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química) - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.

OLIVEIRA, A.F.; GOMES, G.J.; OLIVEIRA, A.J.; LEÃO, A.L. The performance of curauá fiber as sorbent of the diesel and biodiesel oils. Acta Scientiarum Technology, v. 38, n. 3, p. 295-300, 2016.

OLIVEIRA, P.; ACOSTA, E.; MACHADO, R.; BARTH, D. Polimerização do metacrilato de metila por dispersão em dióxido de carbono supercrítico utilizando estabilizante PDMS vinil terminal. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Anais, Florianópolis, SC, Brasil, 2014.

ORNAGHI JR., H.L.; BOLNER, A.S.; FIORIO, R.; ZATTERA, A.J.; AMICO, S.C. Mechanical and Dynamic Mechanical Analysis of Hybrid Composites Molded by Resin Transfer Molding. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 887-896, 2010.

OTT, B.A.; CANEBA, G. Solubility of Supercritical CO2 in Polystyrene during Foam Formation via Statistical Associated Fluid Theory (SAFT) Equation of State. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, v. 9, p.411-426, 2010

PENG, Y.; GARDNER, D.J.; HAN, Y.; KIZILTAS, A.; CAI, Z.;TSHABALALA, M.A. Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. **Cellulose**, v. 20, p. 2379-2392, 2013.

PEREIRA, P.H,F.; VOORWALD, H.C.J.; CIOFFI, M.O.H; PEREIRA, M.L.C.P. Preparação e caracterização de materiais híbridos celulose/NbOPO<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O a partir de celulose branqueada de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros**, v. 22, p. 88-95, 2012.

PIERRE G.; PUNTA, C.; DELATTRE, C.; MELONE, L.; DUBESSAY, P.; FIORATTI, A.; PASTORI, N.; GALANTE, Y.M.; MICHAUD, P. TEMPO-mediated oxidation of polysaccharides: An ongoing story. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, p. 71–85, 2017.

PIERRE, A.C.; PAJONK, G.M. Chemistry of aerogel sand their applications. Chemical Reviews, v. 102, p.4243-4266, 2002.

PIPPEL, E.; WOLTERSDORF, J. Interfaces In Composite Materials, Acta Physica Polonica A, v. 89, p. 202-218, 1996

POLETTO, M.; ZATTERA, A.J. Materials Produced from Plant Biomass. Part III: Degradation Kinetics and Hydrogen Bonding in Lignin. **Materials Research**, v. 16, p. 1065-1070, 2013.

POLETTO, M.; ZATTERA, A.J.; FORTE, M.M.C.; SANTANA, R.M.C. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and celulose crystallite size. **Bioresource Technology**, v. 109, p. 148–153, 2012.

POPESCU, M.C.; POPESCU, C.M.; LISA, G.; SAKATA, Y. Evaluation of morphological and chemical aspects of different wood species by spectroscopy and thermal methods. **Journal of Molecular Structure**, v. 988, p. 65–72, 2011.

RAMESH, M.; PALANIKUMAR, K. REDDY, K,H. Plant fibre based bio-composites: Sustainable and renewable green materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 558-584, 2017

RAY, D.; SAIN, S. In situ processing of cellulose nanocomposites: Review. **Composites: Part A**, v.83, p.19-37, 2016.

RAYUNG, M.; IBRAHIM, N.A.; ZAINUDDIN, N.; SAAD, W.Z.; RAZAK, N.I.A.; CHIENG, B.W. The Effect of Fiber Bleaching Treatment on the Properties of Poly(lactic acid)/Oil Palm Empty Fruit Bunch Fiber Composites. **International Journal of Research**, v. 346, p. 76-85, 2014.

RODRIGUE, D.; SOUICI, S.; KABAMBA, E.T. Effect of wood powder on polymer foam ROHAIZU, R.; WANNROSLI, W.D. Sono-assisted TEMPO oxidation of oil palm lignocellulosic biomass for isolation of nanocrystalline celulose. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 631–639, 2017.

SÁ, R.M.; MIRANDA, C.S.; JOSÉ, N.M. Preparation and Characterization of Nanowhiskers Cellulose from Fiber Arrowroot (Maranta arundinacea). **Materials Research.,** v. 18, p. 225-229, 2015.

SABA, N.; JAWAID, M.; ALOTHMAN, O.Y.; PARIDAH, M.T. A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites. **Construction and Building Materials**, v. 106, p. 149-159, 2016.

SABA, N.; SAFWAN, A.; SANYANG, M.L.; MOHAMMAD, F.; PERVAIZ, M.; JAWAID, M.; ALOTHMAN, O.Y.; SAIN, M. Thermal and dynamic mechanical properties of cellulose nanofibers reinforced epoxy composites, **International Journal pf Biological Macromolecules**, v. 102, p. 822-828, 2017

SAITO, T.; KIMURA, S.; NISHIYAMA, Y.; ISOGAI, A. Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose **Biomacromolecules**, v. 8, p. 2485-2491, 2007.

SHEN, J.; C, ZENG.; J, LEE. Synthesis of polystyrene–carbon nanofibers nanocomposite foams. **Polymer**, v.46, p. 5218-5224, 2005

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459–494, 2010.

SOLTAN, D.G.;NEVES, P.;OLVERA, A.;SAVASTANO, H.;LI, V.C Introducing a curauá fiber reinforced cement-based composite with strain-hardening behavior. **Industrial Crops and Products**, v. 103, p. 1–12, 2017

SONI, B.; HASSAN, E.B.; MAHMOUD, B. Chemical isolation and characterization of different celulose nanofibers from cotton stalks. **Carbohydrate Polymers,** v. 134, p. 581–589, 2015

SONIA, A.; DASAN, K.P.; ALEX, R. Celluloses microfibres (CMF) reinforced poly (ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) composites: Dynamic mechanical, gamma and thermal ageing studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 1214–1222, 2013

SOUZA, V.C.; NIEHUES, E.; QUADRI, M.G.N. Development and characterization of chitosan bionanocomposites containing oxidized cellulose nanocrystals. Journal of Applied **Polymer Science**, v. 133, p. 43033, 2015.

SOUZA, V.C.; QUADRI, M.G.N. Preparation and Properties of Cellulose Nanocrystals Derived from Corn Cobs: Application as a Reinforcing Material for -Green Nanocomposite-Films. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 8, p. 495-505, 2014.

SREENIVASAN, V.S., RAJINI, N., ALAVUDEEN, A. Dynamic mechanical and thermogravimetric analysis of Sansevieria cylindrica/ polyester composites: effect of fiber length, fiber loading and chemical treatment. **Composites Part B**, v. 69, pp. 76-86, 2015.

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

TAMMARO, D.; D'AVINO, G.; DI MAIO, E.; PASQUINO, R.;. VILLONE, M.M.; GONZALES, D.; GROOMBRIDGE, M.; GRIZZUTI, N.; MAFFETTONE, P.L.Validated modeling of bubble growth, impingement and retraction to predict cell-opening in thermoplastic foaming, **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 492-502, 2016

TANG, M.; WANG, T.C. Foaming of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) using supercritical carbon dioxide **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 73, p.146–15, 2017

TEODORO, K.B.R.; TEIXEIRA, E.M.; CORRÊA, A.C.; CAMPOS, A.; MARCONCINI, J.M.; MATTOSO, L.H.C. Whiskers de Fibra de Sisal Obtidos sob Diferentes Condições de Hidrólise Ácida: Efeito do Tempo e da Temperatura de Extração. **Polímeros**, v. 21, p. 280-285, 2011

TSIVINTZELIS, I.; ANGELOPOULOU, A.G.; PANAYIOTOU, C. Foaming of polymers with supercritical  $CO_2$ : An experimental and theorical study. **Polymer**, v. 48, p. 5928-5939, 2007.

TSIVINTZELIS, I.; SANXARIDOU, G.; PAVLIDOU, E.; PANAYIOTOU, C. Foaming of polymers with supercritical fluids: A thermodynamic investigation. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.110, p. 240-250, 2016.

MACEDO,V.; ZIMMERMMANN, M. V. G.; KOESTER, L. S.; SCIENZA, L.C.;ZATTERA, A.J. Obtenção de espumas flexíveis de poliuretano com celulose de Pinus elliottii **Polímeros**, v. 27, p.27-34, 2016

VÄISÄNEN, T.;HAAPALA, A.;LAPPALAINEN, R.;TOMPPO, L. Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review. **Waste Management**, v. 54, p.62-73, 2016.

VELASCO, D.; BENITO, L.; FERNÁNDEZ M.G.; ROMÁN, J. S.; ELVIRA, C. Preparation in supercritical CO<sub>2</sub> of porous poly(methyl methacrylate)–poly(l-lacticacid) (PMMA–PLA) scaffolds incorporating ibuprofen. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 54, p. 335-341, 2010.

WANG, K.; PANG, Y.; WU, F.; ZHAI, W.; ZHENG, W. Cell nucleation in dominating formation of bimodal cell structure in polypropylene/polystyrene blend foams prepared via continuous extrusion with supercritical CO<sub>2</sub>. **The Journal of supercritical Fluids**, v. 110, p. 65-74, 2016.

WANG, L.; ANDO, A.; KUBOTA, M.; ISHIHARA,S.; HIKIMA, Y.; OHSHIMA, M.; SEKIGUCHI, T.; SATO, A.; YANO, H. Effects of hydrophobic-modified cellulose

nanofibers (CNFs) on cell morphology and mechanical properties of high void fraction polypropylene nanocomposite foams, **Composites: Part A**, v. 98, p. 166–173, 2017

WONG, A.; MARK, L.H.; HASAN, M.M.; PARK C.B. The synergy of supercritical  $CO_2$  and supercritical  $N_2$  in foaming of polystyrene for cell nucleation. Journal Supercritic Fluids, v. 90, p. 35-43, 2014

XU, S.; GIROUARD, N.; SCHUENEMAN, G.; SHOFNER, M.L.; MEREDITH, J.C. Mechanical and thermal properties of waterborne epoxy composites containing cellulose nanocrystals, **Polymer**, v. 54, p.6589–6598, 2013.

XU, Y.; LI, Y.; ZHANG, A.; BAO, J. Epoxy foams with tunable acoustic absorption behavior. **Materials Letters**, v. 194, p. 234-237, 2017

YOUSEFI, H.; FAEZIPOUR, M.; HEDJAZI, S.; MOUSAVI, M.M.; AZUSA, Y.; HEIDARI, A.H. Comparative study of paper and nanopaper properties prepared from bacterial cellulose nanofibers and fibers/ground cellulose nanofibers of canola straw. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 732-737, 2013.

ZAH, R. HISCHEIR, R.; LEÃO, L.A, BRAUN, I. Curaua fibers in the automobile industry - A sustainability assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 15, n. 11-12, p. 1032-1040, 2007.

ZENG, C.; HAN, X.; LEE, L.J.; KOELLING, K.W.; TOMASKO, DL.Polymer–Clay Nanocomposite Foams Prepared Using Carbon Dioxide. **Advanced Materials**, v.15, p.1743 – 1747, 2003.

ZENG, D.; LV, J.; WEI, C.; YU. C. Dynamic mechanical properties of sisal fiber cellulose microcrystalline/unsaturated polyester in-situ composites, **Polymer for Advanced Technologies**, v. 26(11), p.1351-1355, 2015.

ZHANG, H.; RIZVI, G.M.; PARK, C.B. Development of an extrusion system for producing fine-celled HDPE/wood-fiber composite foams using CO2 as a blowing agent. Advances in **Polymer Technology**. V. 23, p.263-276, 2004

ZHAO, J.; WANG, X.M.;CHANG, J.M.; YAO, J.; CUI, Q. Sound insulation property of wood-waste tire rubber composite. **Composites Science Technology**, v.70, p. 2033-2038, 2010

ZHAO, Q.; SAMULSKI, E.T. A comparative study of poly(methyl methacrylate) and polystyrene/clay nanocomposites prepared in supercritical carbon dioxide. **Polymer**, v. 47, p. 663-671, 2006

ZHOU, X.; SAIN, M.M.; OKSMAN, K. Semi-rigid biopolyurethane foams based on palm-oil polyol and reinforced with cellulose nanocrystals, **Composites: Part A**, v. 83, p. 56–62, 2016.

ZIMERMANN, M.V.G. Desenvolvimento de compósitos expandidos de Poli(etileno-coacetato de vinila) – EVA reforçados com pó de madeira e com fibra de bananeira. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologia) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia, Caxias do Sul, 2013.

ZIMMERMANN, M. V. G.; DA SILVA, M. P.; ZATTERA A. J.; SANTANA, R. M. C. Effect of nanocellulose fibers and acetylated nanocellulose fibers on properties of poly(ethylene-co-vinyl acetate) foams. **Journal of Applied Polymer Science**, 44760, p. 1-12, 2017.

ZIMMERMANN, M.V.G.; MACEDO, V. DE; ZATTERA, A.J.; SANTANA, R.M.C. Influence of Chemical Treatments on Cellulose Fibers for Use as Reinforcements in Poly(ethylene-co-vinyl acetate) Composites. **Polymer Composites**, v. 37, p.1991–2000, 2016.

ZIMMERMANN, V.G.; TURELLA, T.C.; SANTANA, R.M.C, ZATTERA, A.J. The influence of wood flour particle size and content on the rheological, physical, mechanical and morphological properties of EVA/wood cellular composites. **Materials and Design**, v. 57, p. 660-666, 2014.