

Nanocompósitos estruturados de CNF utilizando CNC como agente de reforço mecânico
Nfc nanocomposites structured using CNC as mechanical agent for reinforced strength properties

Renato Augusto Pereira Damásio¹ - SUNY College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, USA

Cícero Pola² – Iowa State University, Ames, USA

Fernando Jose Borges Gomes³ - Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropedica, Rio de Janeiro, Brasil

Elenice Maia⁴ – PhD in Forest Scientiae, Suzano, Americana, São Paulo, Brasil

Jorge Luiz Colodette⁵ - Emeritus at University of Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brasil

RESUMO: O desenvolvimento de nanocompósitos que formem filmes a partir de celulose nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC) é uma alternativa sustentável para aplicação em inúmeros materiais industrializados, devido às suas características mecânicas e ópticas diferenciadas. O objetivo deste estudo foi avaliar o potencial da CNF e da CNC na produção de nanocompósitos transparentes de elevada resistência mecânica. Os nanocompósitos CNF-CNC foram produzidos de acordo com a técnica de *casting*, utilizando CNF como a matriz polimérica de dispersão para diferentes dosagens de CNC como reforço mecânico. A base polimérica utilizada de CNF empregou 10 g/m² dessa nanocelulose em sua forma suspensa, enquanto CNC foi aplicada nas doses de 3; 6; e 12 %, após sua suspensão em água. A adição de nanocristais de celulose permitiu a diminuição da rugosidade da superfície dos nanocompósitos produzidos. A tensão máxima de ruptura aumentou 103 e 287 %, para as aplicações de CNC de 3 e 12 %, respectivamente, enquanto o módulo de elasticidade aumentou 591 % para a dose de 12 % de CNC. A resistência à tração aumentou 61% com a adição de 12 % de CNC. Da mesma forma, as propriedades físicas de peso e volume específico aparente apresentaram ganhos significativos. A incorporação de CNC permitiu redução da opacidade em até 53 %, com consequentes ganhos de transparência dos nanocompósitos. Os nanocompósitos contendo CNC apresentaram maior estabilidade térmica, com menor perda de massa, que a referência contendo apenas CNF. A incorporação de CNC à base polimérica de CNF na formação de nanocompósitos de elevada resistência mecânica e transparência é uma alternativa tecnológica viável.

Palavras-chave: Celulose nanocristalina, celulose nanofibrilada, nanocompósitos, nanofilmes.

ABSTRACT: The development of nanocomposites forming films from nanofibrillated cellulose (NFC) and nanocrystalline cellulose (CNC) present as a sustainable alternative for application in many industrial materials, due to their different mechanical and optical characteristics. Thus the aim of this study was to evaluate the potential of NFC and CNC in the production of transparent nanocomposites with high mechanical resistance. The NFC-CNC nanocomposites were produced according to casting technique, using as the polymeric matrix CNF dispersion for different dosages CNC as mechanical reinforcement. The base polymer NFC used 10 g/m² for this nanocelulose that in its suspended form as CNC was applied in doses of 3%, 6% and 12% after suspension in water. The addition of cellulose nanocrystals allowed

¹PhD Student, Department of Chemical Engineering, SUNY College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, United States – damasiorenato@gmail.com - <http://lattes.cnpq.br/9704098989769768> - <https://orcid.org/0000-0001-7268-2774>

the reduction of the surface roughness of the resulting nanocomposites. The maximum load increased 103 and 287% for CNC applications 3 and 12% respectively. While the modulus increased 591% to 12% of the dose CNC. The tensile strength increased from 61% with the addition of 12% CNC. Likewise, the physical properties of apparent specific volume and weight showed significant gains. Due to CNC incorporation allowed reducing the opacity to 53% with consequent increased in transparency of nanocomposites. Nanocomposites containing CNC showed higher thermal stability with less weight loss compared to references containing only CNF. The CNC incorporated into the NFC polymeric matrix, results in the nanocomposite formation with high strength and transparency, is a viable alternative technology.

Keywords: Nanocrystals, nanofibrillated cellulose, nanocomposites, nanofilms.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de biopolímeros tem sido uma alternativa importante em substituição a materiais de origem fóssil, como os plásticos, na produção de nanocompósitos (ESPITIA et al., 2013). Portanto, as fibras vegetais tornaram-se o alvo da indústria de biorrefinaria moderna, uma vez que em sua composição há uma série de componentes químicos estruturais de grande interesse para o emprego na formulação e constituição de diversos novos produtos.

Porém, grande parte dos biopolímeros utilizados na confecção de compósitos e nanocompósitos geralmente possui menor resistência mecânica que os polímeros de origem não naturais (TUNC & DUMAN, 2011). Os recentes avanços ocorridos com o emprego de ferramentas como a nanotecnologia permitem a utilização de biopolímeros, bem como sua produção e dispersão em diversas matrizes, com o objetivo de aumentar as propriedades de resistência mecânica do material. Recentemente muitos pesquisadores passaram a aplicar fibras celulósicas como uma fase do material de enchimento ou de reforço, no lugar de fibras sintéticas (JOSHI et al., 2004), devido às suas características de biodegradabilidade, menor peso, menor custo, maior rigidez e resistência (GEORGE et al., 2001; LI et al., 2007; DUFRESNE, 2010; KHALIL et al., 2014).

As nanoceluloses (CNC e CNF) são nanopartículas que podem ser utilizadas em uma série de aplicações tecnológicas, a fim de promover modificações na estrutura física do material que induzem a ganhos de resistência mecânica e transparência à matriz à qual são aplicadas.

Os nanocompósitos são produtos geralmente multifásicos, em que pelo menos uma fase é composta por partículas que possuem uma dimensão nanométrica, na faixa de 1 a 100 nm (MANOCHA et al., 2006). As propriedades dos nanocompósitos dependem da natureza da matriz polimérica, da interação entre a matriz e as nanopartículas e da estrutura de interface entre as nanopartículas e os grandes elementos (RAMAZANOV et al., 2010). Os compósitos contendo nanorreforços possuem maior área de superfície e menos defeitos (SEYDIBEYOGLU & OKSMAN, 2008)

A CNF e a CNC são nanoceluloses que possuem a capacidade de percolação e entrelaçamento, quando bem dispersas na matriz em que são aplicadas. O fenômeno físico de aproximação ocorre devido à formação de ligações de hidrogênio (NAKAGAITO et al., 2009). A formação dessas ligações garante maior interação entre a matriz e as nanoceluloses, aumentando, assim, a resistência mecânica do material. Além disso, de acordo com Yu et al. (2006), o caráter natural hidrofílico é uma grande vantagem para o desenvolvimento de compósitos com base nos materiais miscíveis em água, como os derivados da celulose.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial da CNF e da CNC na produção de nanocompósitos transparentes de elevada resistência mecânica. Para isso, foi realizada a completa caracterização dos nanocompósitos (CNF-CNC) produzidos, utilizando essas nanoceluloses. A crescente utilização de biopolímeros com características capazes de substituir os polímeros sintéticos motivou a produção dos nanocompósitos caracterizados neste estudo, que podem ser aplicados na composição de equipamentos eletrônicos e revestimentos especiais para alimentos e embalagens transparentes.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

As nanoceluloses CNF e CNC foram utilizadas neste estudo a fim de produzir um nanocompósito diferenciado, nanoestruturado e transparente. Nanocristais de celulose de polpa celulósica original de um *mix* de espécies coníferas também foram utilizados neste estudo. Os CNC aqui utilizados foram fornecidos pelo *United States Department of Agriculture (USDA) - Forest Products Laboratory*. A celulose nanofibrilada original de polpa celulósica de fibra curta branqueada industrial foi originária de uma planta-piloto de uma empresa tradicional do setor de celulose e papel brasileiro.

2.2 Plano de trabalho

A Figura 1 ilustra as etapas realizadas neste estudo, desde a produção de nanocompósitos até sua completa caracterização. Após produzidos os nanocompósitos CNF-CNC, eles foram caracterizados em relação a suas (1) características morfológicas, (2) suas características mecânicas e ópticas e (3) suas características térmicas.

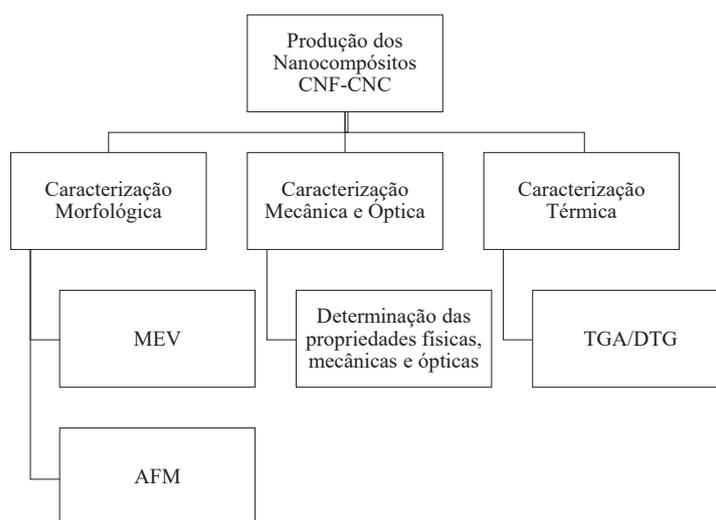


Figura 1 – Fluxograma do plano de trabalho deste estudo.

2.3 Produção de nanocompósitos CNF-CNC

O esquema ilustrado na Figura 2 exemplifica como os nanocompósitos foram produzidos neste estudo, utilizando a técnica de *casting*, a fim de avaliar o potencial de reforço mecânico oferecido por diferentes dosagens de CNC aplicadas em sua composição. As dosagens variáveis de CNC (0, 3, 6 e 12% m/m) foram utilizadas juntamente com 10 g/m² de CNF, para a confecção do nanocompósito na placa de formação (Tabela 1).

Tabela 1 – Proporções de nanoceluloses utilizadas para a confecção dos nanocompósitos CNF-CNC

Tratamento	CNF	CNC
T0	10 g/m ²	0%
T1	10 g/m ²	3%
T2	10 g/m ²	6%
T3	10 g/m ²	12%

A CNC *freeze-dried* e a CNF em suspensão foram submetidas à agitação mecânica por um tempo de reação de 10 minutos, em um béquer. Para melhorar e garantir que os nanocristais utilizados estivessem inteiramente dispersos no meio, foram adicionados 100 mL de água destilada a cada béquer contendo a proporção em massa de CNC utilizada em cada tratamento, em relação à gramatura de CNF escolhida (Tabela 1). Após o preparo inicial da quantidade da massa requerida de ambas as nanoceluloses e seu tempo de reação completado, a mistura foi vertida em placas de Petri, para iniciar a secagem. As condições de secagem seguiram a temperatura de 30 ± 1 °C durante 72 horas, utilizando a técnica de *casting* para formação dos nanocompósitos.

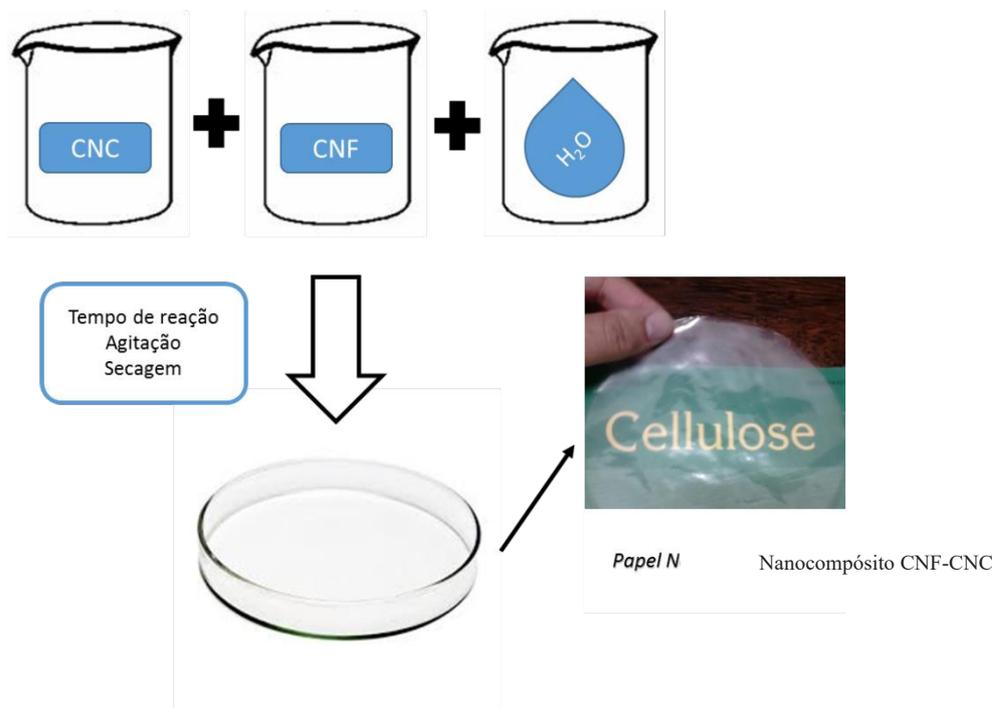


Figura 2 – Produção de nanocompósitos estruturados de CNF-CNC.

2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras secas foram montadas diretamente em *stubs* e metalizadas em equipamento de metalização modelo FDU-010, Balzers, Alemanha, acoplado a um conjunto de pulverização catódico modelo SCA-010. O material foi observado em um microscópio eletrônico modelo LEO 1430 VP (Zeiss, Alemanha), do NMM-UFV.

2.5 Microscopia de força atômica (AFM)

As medições em microscópio de força atômica dos nanocompósitos de CNF-CNC estudados foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa-MG, Brasil. A topografia dos nanocompósitos foi estudada usando microscopia de força atômica (AFM, NT-MDT, Rússia). Além disso, a rugosidade dos filmes produzidos foi calculada utilizando o *software* NOVA 1.0.26.1443. Imagens de AFM foram adquiridas em um modo contato intermitente em áreas aleatórias de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. As amostras foram analisadas à temperatura ambiente (25°C).

2.6 Propriedades físicas, mecânicas e ópticas

Após a confecção e a climatização dos nanocompósitos CNF-CNC, as propriedades ópticas, físicas e mecânicas foram determinadas de acordo com os procedimentos analíticos descritos na Tabela 2.

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos desenvolvidos foram determinadas pelo método ASTM D882-09 padrão (ASTM, 2009), que foi adaptado usando um modelo de

máquina universal de ensaios Instron 3367 (*Instron Corporation*, de Norwood, MA, EUA), equipado com uma célula de carga de 1 kN. As amostras de nanocompósitos CNF-CNC foram cortadas em tiras retangulares (100 × 15 mm). A separação inicial entre garras foi de 100 mm, e a velocidade de cruzeta foi fixada em 25 mm/min. Esse teste foi repetido várias vezes para cada tratamento, para confirmar sua reprodutibilidade.

Tabela 2 – Procedimentos analíticos para caracterização dos nanocompósitos produzidos

Parâmetros	Procedimentos
Espessura	T551 om-06
Gramatura	T410 om-08
Peso específico aparente	T220 sp-01
Volume específico aparente	T220 sp-06
Índice de tração, módulo de elasticidade específico, carga máxima e alongamento - Adaptação	ASTM D882-09
Opacidade e Transparência	T1214 sp-07

2.7 Análises térmicas

A análise foi efetuada em um analisador termogravimétrico (TGA-1000, instrumentos Navas, Conway, SC, EUA). As amostras de nanocompósitos CNF-CNC (1 g, aproximadamente) foram aquecidas de 25 a 700 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio. As perdas de peso das amostras foram mensuradas em função da temperatura. A partir da derivada primeira da perda de massa foi gerada a segunda curva (DTG), que permite a determinação das temperaturas de *onset*, máxima e *endset*, para caracterização dos eventos de degradação térmica.

2.8 Análises estatísticas

As análises estatísticas dos resultados dos testes físicos, mecânicos e ópticos dos nanocompósitos produzidos utilizando diferentes níveis de adição de CNC foram realizadas utilizando o *software* RStudio versão 3.1.2. Os gráficos foram plotados utilizando o *software* SigmaPlot 11.0.

Para avaliação do efeito da adição dos nanocristais de celulose, os resultados obtidos para cada propriedade do nanocompósito foram avaliados de acordo com o esquema de delineamento inteiramente casualizado (DIC). Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e quando constatada a existência de diferença significativa entre os tratamentos, as médias foram comparadas de acordo com o teste de *Skot Knot*, adotando o nível de significância de 5 %.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

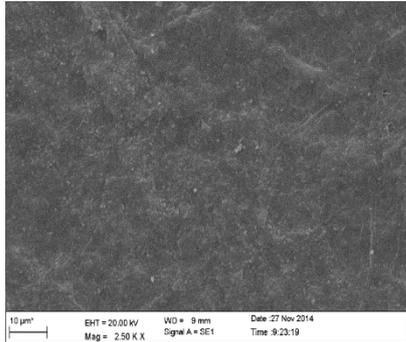
3.1 Caracterização da superfície dos nanocompósitos CNF-CNC

A Figura 3 ilustra as imagens de MEV e AFM da topografia da superfície dos nanocompósitos de CNF e CNC produzidos. As imagens de MEV mostram que à medida que CNC é adicionado na composição dos nanocompósitos a superfície e a rugosidade em relação a T0 diminuem. Este fato indica que há modificação na organização e estruturação desses nanomateriais devido ao potencial de auto-organização que os nanocristais de celulose apresentam durante a formação dos nanofilmes.

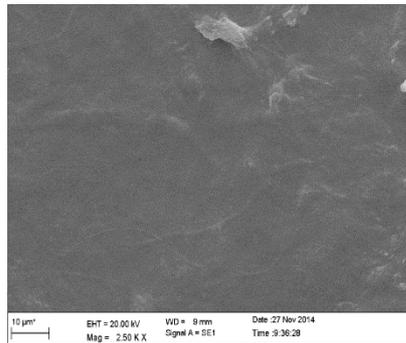
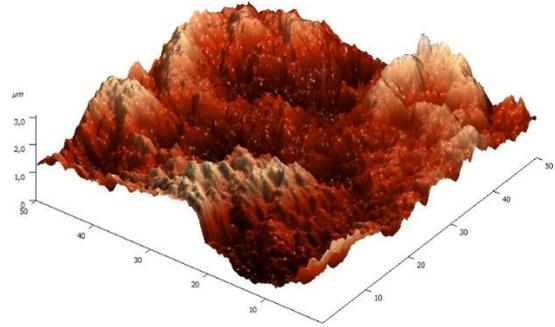
De acordo com Habibi et al. (2010), os nanocristais de celulose, quando em suspensão e submetidos à remoção contínua da fase aquosa, evaporação, tendem a adotar configurações que minimizem as interações eletrostáticas existentes. Os padrões de auto-organização desse nanomaterial iniciam-se quando eles estão em suspensão e crescem com a elevação da concentração. Logo, ao iniciar o contato com a CNF presente em suspensão no meio reacional, constata-se a influência desses padrões de organização na formação dos nanofilmes. A “impressão digital” exibida por esses padrões se mantém durante a formação dos filmes e permite estudos de seu comportamento diferencial, que apresenta valiosas aplicações. Dentre as aplicações de importância têm-se a confecção de componentes de revestimento para materiais decorativos e documentos de segurança (porque as propriedades ópticas não podem ser reproduzidas por impressão ou fotocópia).

Ao adicionar os CNC na produção de nanocompósitos para produção de nanofilmes com características diferenciadas, observou-se maior rugosidade para T0 (320,74 nm); T1 e T2 apresentaram queda desse parâmetro com o aumento de 3 e 6 % de adição de CNC, o que resultou em 42,15 e 33,36 nm de rugosidade. Ao adicionar 12 % de CNC a rugosidade aumentou, em relação a T1 e T2, para 130,40 nm. Constatou-se que a topografia da superfície dos nanofilmes é modificada com as diferentes concentrações de CNC, o que pode ser comprovado pela mudança nos valores da rugosidade superficial. Em T3 a adição de 12 % de nanocristais pode ter causado a geração em excesso de materiais de dimensões pequenas, o que causou uma ligeira elevação no valor médio da rugosidade encontrada para as superfícies.

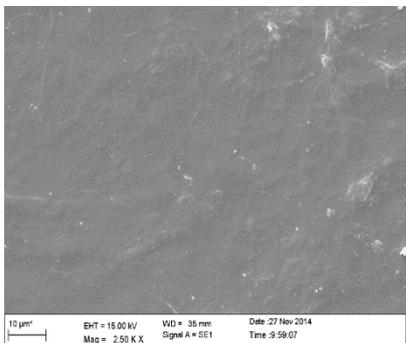
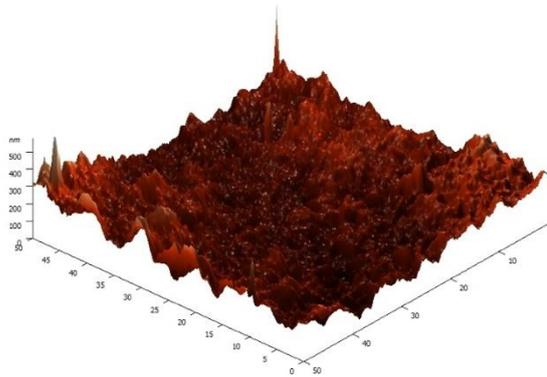
O excesso de nanopartículas na produção dos nanocompósitos pode causar a formação de alguns pontos de tensões e aglomerados (ESPITIA et al., 2013), como ocorreu nos nanofilmes produzidos neste estudo, com maior teor de CNC. Pontos de tensão são regiões que facilmente são rompidas, ocorrendo, conseqüentemente, decréscimo das propriedades mecânicas do nanofilme; esse comportamento pode ser observado na determinação das propriedades mecânicas a seguir.



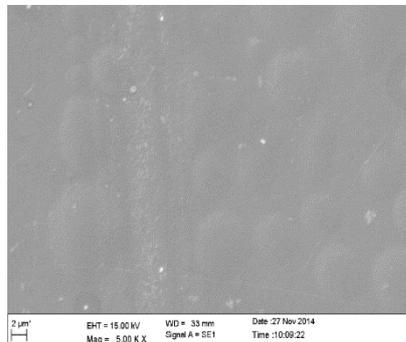
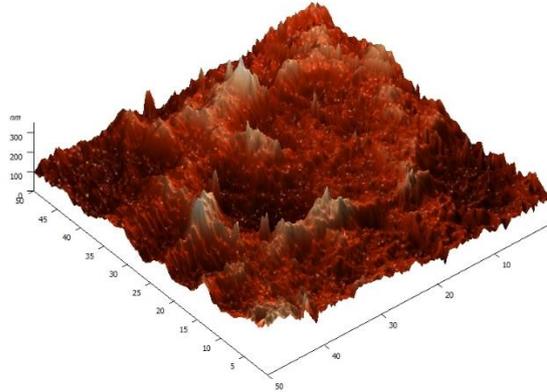
T0



T1



T2



T3

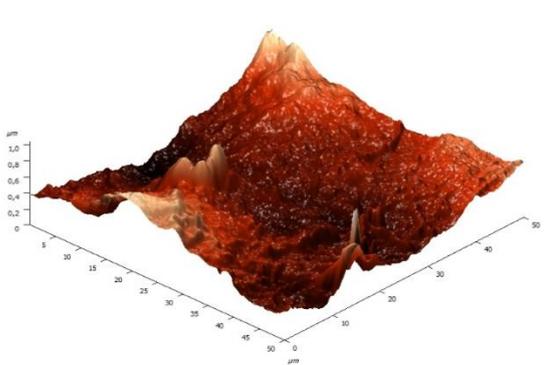


Figura 3 – Micrografias eletrônicas de varredura à esquerda e micrografias de força atômica à direita da superfície dos nanocompósitos CNF-CNC, em que T0 (0% CNC), T1 (3% CNC), T2 (6% CNC) e T3 (12% CNC).

3.2 Resistência físico-mecânica dos nanocompósitos

Os gráficos a seguir descrevem o efeito da adição de CNC nas proporções estudadas (0, 3, 6 e 12%), em relação às propriedades físicas e mecânicas dos nanocompósitos CNF-CNC produzidos em uma matriz de CNF. Essas propriedades são parâmetros de controle e avaliação da qualidade de nanomateriais para diferentes aplicações finais desse material nanocompósito.

De acordo com Chun et al. (2011), a adição de um novo componente com grande área superficial devido ao seu tamanho permite que durante a reação de incorporação da CNC ocorra grande número de ligações na interface da matriz de percolação CNF-CNC, que distribuem melhor o estresse formado pela rede de CNF-CNC. Essas ligações do tipo interações intermoleculares formadas influenciam muito as propriedades de resistência física e mecânica.

A Figura 4a e 4b demonstram que à medida que ocorre aumento no percentual de CNC na composição dos nanocompósitos o peso específico aparente (PEA) sofre crescimento em seus valores médios, enquanto o volume específico aparente (VEA) sofre decréscimo. Ao adicionar CNC na matriz de CNF para formação dos nanocompósitos, o número de interações intermoleculares e o fenômeno de percolação dos nanocristais no meio reacional contendo água e a matriz polimérica (CNF) resultam em uma estrutura compacta do nanocompósito produzido. Portanto, em relação a T0 para peso específico aparente ocorre aumento de 61; 101; e 156 % para T1, T2 e T3, o que é inversamente proporcional à queda apresentada pelo volume específico aparente, que em relação a T0 resulta em 38; 51; e 61 %, para T1, T2 e T3, respectivamente.

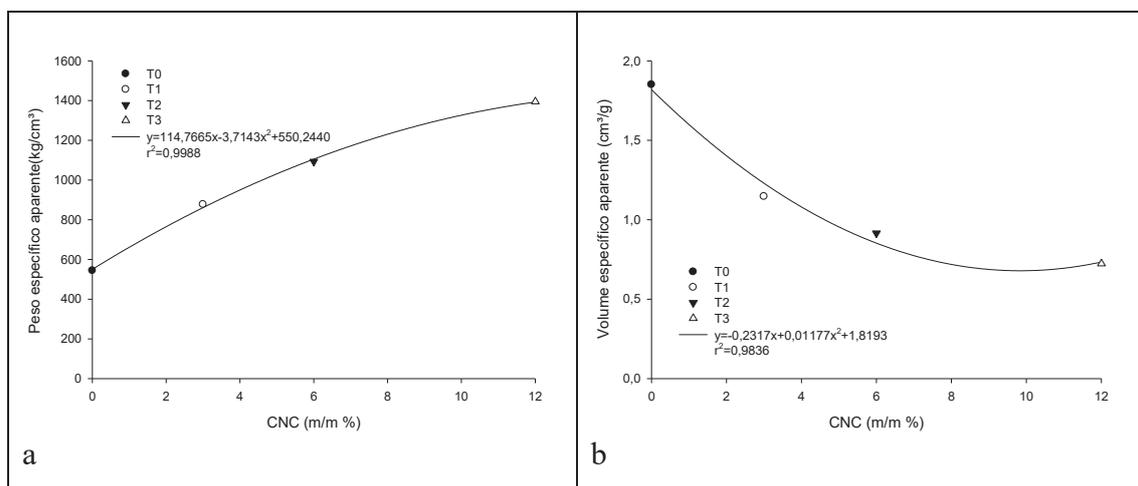


Figura 4 – Comportamento de propriedades físicas e ópticas para os tratamentos estudados, T0 (0% CNC), T1 (3% CNC), T2 (6% CNC) e T3 (12% CNC). a) peso específico aparente e b) volume específico aparente.

A Tabela 3 mostra os valores encontrados para essas propriedades e que todos eles são estatisticamente diferentes, o que significa que os tratamentos realizados possuem efeito

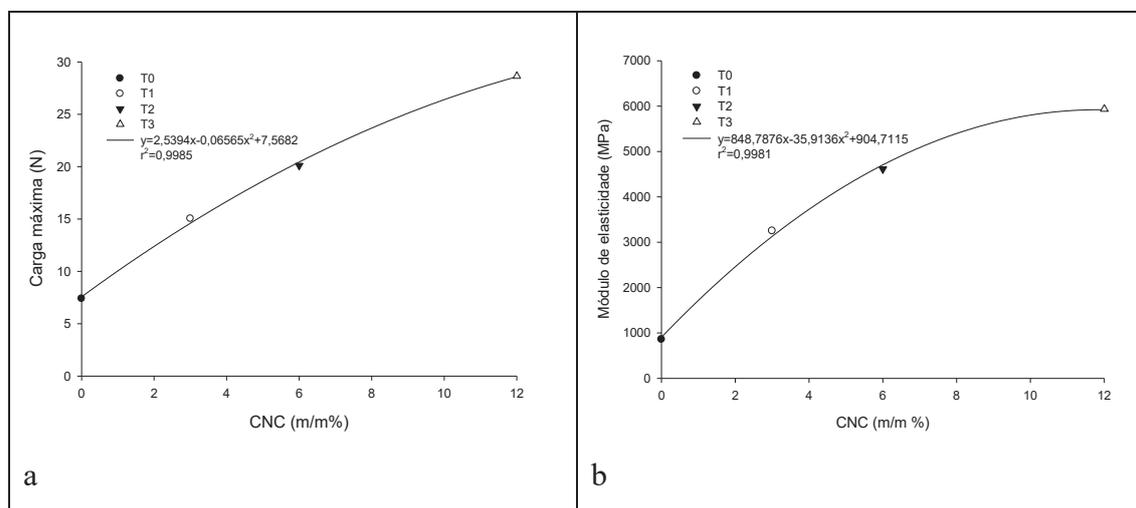
diferenciado. Logo, a dosagem de CNC utilizada em nanocompósitos CNF-CNC provocará respostas diferenciadas de acordo com as propriedades avaliadas. De modo geral, ocorrerão ganhos nas propriedades de resistência e a maior transparência estará atrelada ao material final.

Tabela 3 – Valores médios das propriedades físicas e ópticas do nanocompósito produzido

Tratamento	Propriedades Físicas e Ópticas			
	PEA (kg/cm ³)	VEA (cm ³ /g)	Opacidade (%)	Transparência (%)
T0	544,13 ^d	1,85 ^a	10,35 ^a	90,67 ^c
T1	877,42 ^c	1,15 ^b	6,20 ^b	94,54 ^b
T2	1092,90 ^b	0,92 ^c	5,14 ^c	95,54 ^a
T3	1394,62 ^a	0,72 ^d	4,88 ^c	95,82 ^a

* Letras diferentes indicam que o teste de Scott-Knott, a 5% de significância, apresentou diferença significativa entre as médias. PEA (peso específico aparente) e VEA (volume específico aparente).

Na Figura 5 está o comportamento das principais propriedades de resistência mecânica dos nanocompósitos produzidos, representados por T0, T1, T2 e T3. Dentre as principais propriedades aqui estudadas, estão a carga máxima para ruptura (5a), o módulo de elasticidade (5b), o alongamento até a ruptura (5c) e a tração (5d).



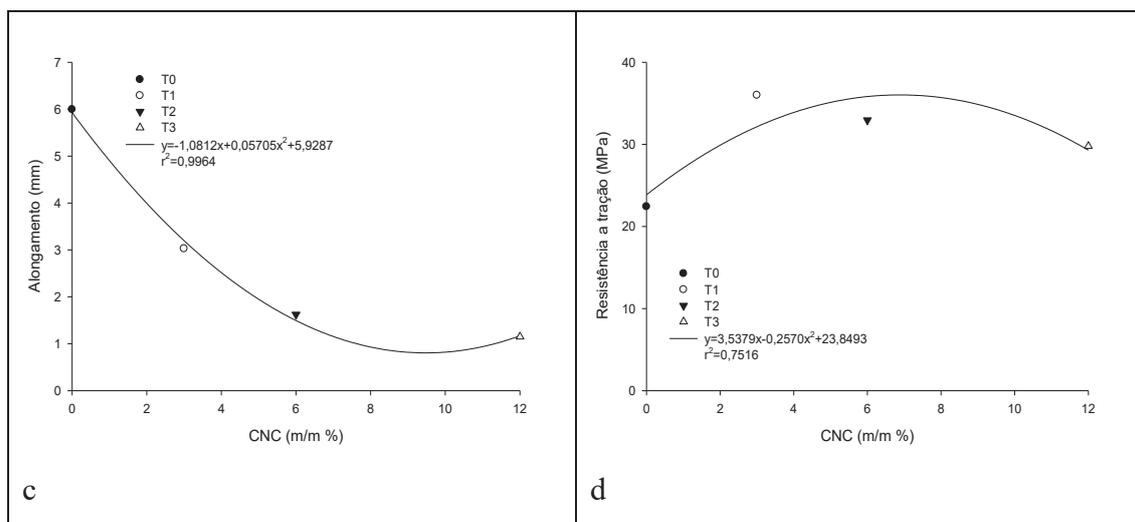


Figura 5 - Comportamento das propriedades mecânicas para os tratamentos estudados, T0 (0% CNC), T1 (3% CNC), T2 (6% CNC) e T3 (12% CNC). a) carga máxima, b) módulo de elasticidade, c) alongamento e d) tração.

As médias da carga máxima suportada pelos nanocompósitos CNF-CNC diferiram significativamente entre si ($p < 0,05$), pelo teste de Scott-Knott. O tratamento T3 apresentou a maior resistência à carga máxima, observado na Tabela 4.

A adição de diferentes quantidades de CNC promoveu influência significativa ($p < 0,05$) na carga máxima suportada pelos nanocompósitos CNF-CNC. Em relação a T0, foram obtidos incrementos de 103 a 287 % para os nanocompósitos produzidos. Algumas propriedades mecânicas, em especial a carga máxima de ruptura, estão diretamente relacionadas com as ligações de hidrogênio formadas entre as estruturas, e não necessariamente com a resistência das nanoceluloses em si (ABE & YANO, 2009). Diretamente proporcional a esse crescimento, o módulo de elasticidade também apresentou crescimentos estatisticamente significativos em seu valor. O módulo de elasticidade chegou a ganhos de mais de 500 % em T3 (12 % de CNC), quando comparado a T0. Iwamoto et al. (2007) reportam que o módulo de elasticidade é a propriedade relacionada à rigidez dos materiais e que a elasticidade da celulose depende principalmente de sua cristalinidade. A elevação dos valores de ambas as propriedades torna-se coerente, uma vez que na composição da matriz dos nanocompósitos o teor de nanocristais, material com elevada cristalinidade e rigidez, aumenta consideravelmente.

O vertiginoso crescimento dessas propriedades mecânicas permitiu, com a adição de CNC, a confecção de nanocompósitos de elevada rigidez. A rigidez é uma importante característica a ser considerada na confecção de embalagens, portanto ela deve ser modificada utilizando artifícios da nanotecnologia para sua alteração e adequação.

Em relação ao alongamento, ao comparar os nanocompósitos em T0 constata-se que houve decréscimo de 49, 73 e 81 % para T1, T2 e T3, respectivamente. Esse fato pode ser explicado por Iwamoto et al. (2007), que relataram menor resistência à tração para os filmes produzidos, especialmente para a propriedade de alongação na ruptura devido ao excesso de componentes com menor razão de aspecto, que geralmente são rígidos e de fácil desprendimento da matriz. Fica evidente que os tratamentos que possuem 12 % de CNC apresentaram decréscimo no valor da tração e do alongamento para ruptura.

A resistência à tração é uma das principais propriedades mecânicas para avaliação do potencial de aplicação e utilização de materiais. Os nanocompósitos produzidos apresentaram 20,67 Mpa para T0, enquanto para os demais tratamentos esse valor foi superior a 26,53 Mpa (T4). Os nanocompósitos produzidos com 3 e 6 % de CNC apresentaram os maiores valores para essa propriedade: T1 (39,65 Mpa) e T2 (39,66 Mpa). Dessa forma, a dispersão de nanocristais na matriz polimérica de CNF para formação dos nanocompósitos influenciará os valores das propriedades de resistência, sendo necessária a observação da dosagem em que serão utilizados.

Tabela 4 – Valores médios das propriedades mecânicas do nanocompósito produzido

Tratamento	Propriedades Mecânicas			
	Carga Máxima (N)	Módulo de Elasticidade (Mpa)	Alongamento (mm)	Resistência à Tração (MPa)
T0	7,40 ^d	858,70 ^d	5,99 ^a	20,67 ^b
T1	15,04 ^c	3250,55 ^c	3,03 ^b	39,65 ^a
T2	20,11 ^b	4612,52 ^b	1,62 ^c	39,66 ^a
T3	28,64 ^a	5933,94 ^a	1,15 ^c	26,53 ^b

* Letras diferentes indicam que o teste de Scott-Knott, a 5% de significância, apresentou diferença significativa entre as médias. Média das propriedades calculadas com base em cinco repetições para cada tratamento.

3.3 Propriedades ópticas

A Figura 6 ilustra o comportamento das propriedades ópticas avaliadas neste estudo, a opacidade (6a) e transparência (6b). A elevada transparência está relacionada não somente com as dimensões nanométricas apresentadas pelas nanoceluloses (SIRÓ et al., 2011; HASSAN et al., 2012; BARDET et al., 2013), mas também com a maior uniformidade dessa propriedade morfológica (WANG & ZHANG, 2013).

A medida que o teor de CNC presente na formulação dos nanocompósitos aumenta, ocorre a diminuição nos valores médios da opacidade. Inversamente proporcional a esse decréscimo, há o ganho nos valores de transparência. A opacidade chega a quedas de 53 % para T3 e 50 e 40 % para T2 e T1, respectivamente. Por outro lado, com a diminuição desses valores ocorrem ganhos nos valores da propriedade de transparência de 6, 5 e 4 % em T3, T2 e T1, respectivamente, em relação a T0.

Algumas aplicações desses nanocompósitos na forma de filmes exigem uma certa opacidade, no entanto para a indústria de aparatos eletrônicos a alta transparência é vantajosa (SIRÓ & PLACKETT, 2010).

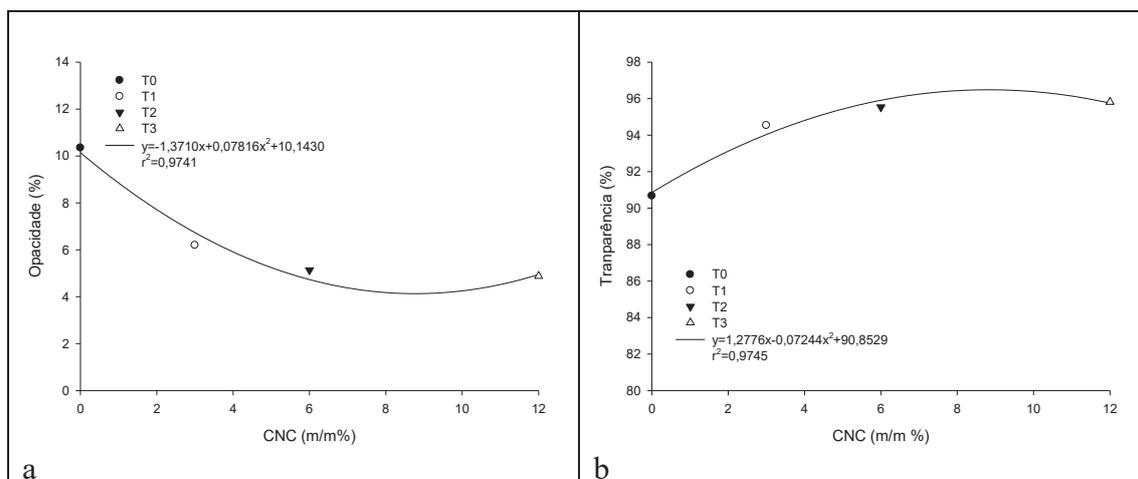


Figura 6 – Comportamento de propriedades ópticas para os tratamentos estudados, T0 (0% CNC), T1 (3% CNC), T2 (6% CNC) e T3 (12% CNC). a) opacidade e b) transparência.

3.4 TGA/DTG

A Figura 7 ilustra o comportamento térmico e as curvas de TGA (Figura 7a) e de DTG (Figura 7b). A partir das análises dos eventos térmicos que acontecem durante a degradação dos nanocompósitos, podemos dividi-los em três principais: liberação da água aderida às regiões amorfas e superficiais; degradação das regiões amorfas e liberação de voláteis; e degradação das regiões cristalinas e quebra dos monômeros que formam o polímero.

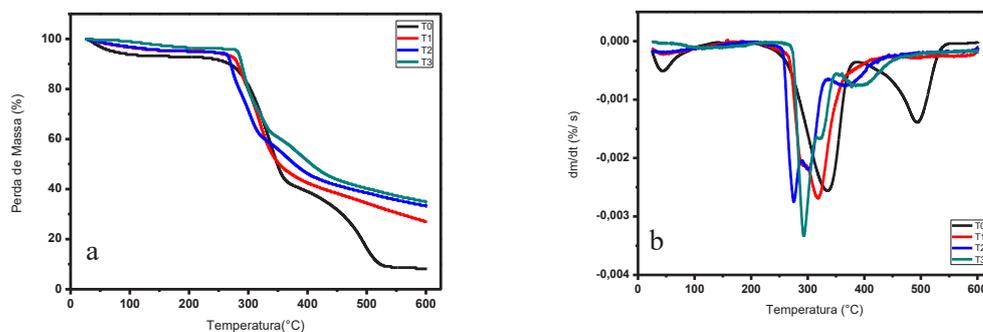


Figura 7 – Curvas do comportamento de degradação térmica TGA e DTG dos nanocompósitos CNF-CNC

O primeiro evento térmico, que ocorreu entre as temperaturas de 30 e 130 °C, pode ser caracterizado como a perda de umidade superficial ou de água não ligada quimicamente à nanoestrutura. Mandal e Chakrabarty (2014), ao avaliarem nanocompósitos baseados em poli (álcool vinílico) e nanocelulose de bagaço de cana, constataram que a perda de água ocorreu na faixa de 30 a 140 °C, o que está consistente com os dados obtidos neste trabalho. Esse evento térmico ocorre devido à retirada de água, que muitas vezes aderida somente à superfície necessita de energia para evaporação, caracterizando um processo endotérmico. Na Figura 7b veri-

fica-se que os nanocompósitos formados somente por CNF são os que apresentam as características dessa primeira fase endotérmica. A hipótese de essa fase ser bastante evidente em T0 é devido às regiões amorfas presentes na nanoestrutura, que podem estar associadas à maior presença de umidade em relação a T1, T2 e T3. De acordo com Randriamantena et al. (2009), essa é a chamada zona de estabilidade térmica, uma vez que é limitada pela temperatura inicial de degradação térmica dos principais componentes da madeira. Vale ressaltar que esses componentes são termicamente estáveis nessa faixa de temperatura, desde que não sejam expostos ao calor por períodos prolongados (RAAD et al., 2006).

Tabela 5 – Temperatura e perda de massa dos principais eventos térmicos

Tratamento	Temperatura do Pico (°C)	Perda de Massa Total (%)
T0	330	91
T1	287	73
T2	273	67
T3	265	64

Os próximos dois eventos de degradação são responsáveis pela perda de massa significativa para os nanocompósitos. Teixeira et al. (2010) e Tonoli et al. (2012) constataram diminuição da temperatura de degradação devido à presença de grupamentos sulfatos na superfície dos nanocristais de celulose (Tabela 5), que neste estudo são formadores dos nanocompósitos. A substituição de grupos OH por grupos sulfatos diminui a energia de ativação de degradação das cadeias de celulose (WANG et al., 2007). A influência da sulfatação em nanocristais pode ser observada na Figura 7b, em que os picos de maior região de perda de massa para os nanocompósitos contendo 3, 6 e 12 % de CNC (T1, T2 e T3) estão situados abaixo de 330 °C, enquanto para o nanocompósito contendo somente CNF está em 330 °C. No entanto, ao adicionar nanocristais de celulose, apesar da temperatura de início da degradação térmica (*Tonset*) diminuir, devido à sulfatação superficial em CNC, a expansão térmica é menor e logo a perda de massa final é menor à medida que a concentração de CNC aumenta (Tabela 5). Enquanto em T0 91 % da massa dos nanocompósitos é degradada, apenas 64 % da massa é degradada em T3. Porém, com o aumento dos CNC tem-se maior formação de cinzas.

Dessa forma, a faixa de temperatura de 230 a 414 °C caracteriza o segundo evento térmico como aquele em que as regiões amorfas e os possíveis outros componentes como as hemiceluloses residuais na superfície são degradados. Normalmente as hemiceluloses apresentam sua degradação na faixa de 225 a 325 °C e a celulose no intervalo de 305 a 375 °C, como relatado por Prins et al. (2006). O último evento neste estudo foi caracterizado como a degradação das regiões cristalinas e a quebra dos monômeros, que para os nanocompósitos contendo nanocristais ocorreu de 325 a 443 °C, enquanto para aqueles contendo apenas CNF foi de 388 a 550°C. Deve ser ressaltado que nenhum evento foi observado acima da temperatura de 550 °C. Provavelmente o deslocamento do pico do terceiro evento de degradação dos nanocompósitos em T0 foi devido à presença de vários pontos de ligação entre as flexíveis nanofibrilas de celulose, que

por causa de sua elevada relação de aspecto formaram diversos pontos de ligação e possivelmente aumentaram a temperatura de degradação.

Pelos resultados obtidos, conclui-se que os nanocompósitos desenvolvidos neste estudo possuem estabilidade térmica viável para diversas aplicações, como no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, nos quais as temperaturas em torno de 150 °C são rotineiras (NOGI et al., 2013)

4. CONCLUSÃO

A incorporação de CNC à CNF, na formação de nanocompósitos de elevada resistência mecânica e transparência, é uma alternativa tecnológica viável. A topografia da superfície dos filmes formados pelos nanocompósitos CNF-CNC é diretamente influenciada pela dosagem de CNC na matriz, o que promove diferentes valores de rugosidade para os nanofilmes produzidos. Os nanocompósitos CNF-CNC podem ser empregados em embalagens na confecção de alimentos, aparatos eletrônicos, bem como revestimentos de embalagens ou camadas de papéis cartões. A dosagem de CNC na composição do nanocompósito deve ser definida em função da matriz polimérica utilizada, para sua dispersão e formação dos nanofilmes. Por fim, a incorporação de CNC à base polimérica de CNF na formação de nanocompósitos de elevada resistência mecânica e transparência é uma alternativa tecnológica viável.

REFERÊNCIAS

ASTM. (2009). ASTM D 882-09 Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. West Conshohocken, PA: ASTM International.

ABE, K.; YANO, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber. *Cellulose*, v. 16, n. 6, p. 1017-1023, 2009.

BARDET, R.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Different strategies for obtaining high opacity films of MFC with TiO₂ pigments. *Cellulose*, v. 20, n. 6, p. 3025-3037, 2013.

CHUN, S.; LEE, S.; DOH, G.; LEE, S.; KIM, J. H. Preparation of ultrastrength nanopapers using cellulose nanofibrils. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 17, n. 13, p. 521-526, 2011.

DUFRESNE, A. Processing of polymer nanocomposites reinforced with polysaccharide nanocrystals. *Macromolecules*, v. 15, p. 4111-4128, 2010.

ESPITIA, P. J. P., SOARES, N. F. F., TEÓFILO, R. F., COIMBRA, J. S. R., VITOR, D. M., BATISTA, R. A., FERREIRA, S. O., ANDRADE, N. J., MEDEIROS, E. A. A. Physical-mechanical and antimicrobial properties of nanocomposite films with pediocin and ZnO nanoparticles. *Carbohydr Polym*, 94:199-208, 2013.

GEORGE, J.; SREEKALA, M. S.; THOMAS, S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, n. 9, p. 1471–1485, 2001.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, vol. 110, n° 6, p. 3479-3500, 2010.

HASSAN, M. L.; MATHEW, A. P.; HASSAN, E. A.; EL-WAKIL, A. N.; OKSMAN, K. Nanofibers from bagasse and rice straw: process optimization and properties. **Wood Sci Technol**, v. 46, p. 193–205, 2012.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A**, v. 89, n. 2, p. 461-466, 2007.

JOSHI, S. V.; DRZAL, L. T.; MOHANTY, A. K.; ARORA, S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? **Composite Part A**, v. 35, p. 371–376, 2004.

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

LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. D. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber–reinforced composites: A review. **Journal of Polymer Environment**, v. 15, p. 25–33, 2007.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Studies on the mechanical, thermal, morphological and barrier properties of nanocomposites based on poly(vinyl alcohol) and nanocellulose from sugarcane bagasse. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 462–473, 2014.

MANOCHA, L. M.; VALAND, J.; PATEL, N.; WARRIER, A.; MANOCHA, S. Nanocomposites for structural applications. **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, v. 44, p. 135–142, 2006.

NAKAGAITO, A.N.; FUJIMURA, A.; SAKAI, T.; HAMA, Y.; YANO, H. 2009. Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process. **Compos Sci Technol** 69:1293–7, 2009.

NOGI, M. et al. High thermal stability of optical transparency in cellulose nanofiber paper. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 108, p. 102-106, 2013.

PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. Torrefaction of wood. Part 1. Weight loss kinetics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 77, p. 28–34, 2006.

RAMAZANOV, M. A.; ALI-ZADE, R. A.; AGAKISHIEVA, P. B. Structure and magnetic properties of nanocomposites on the basis PE+Fe₃O₄ II PVDF+ Fe₃O₄. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 5, n. 3, p. 727–733, 2010.

RAAD, T.J.; PINHEIRO, P.C.C.; YOSHIDA, M.I. Equação geral de mecanismos cinéticos da carbonização do *Eucalyptus* spp. **Cerne**, Lavras, v. 12, n. 2, p. 93-106, 2006.

RANDRIAMANANTENA, T.; RAZAFINDRAMISA, F.L.; RAMANANTSIZEHENA, G.; BERNES, A.; LACABANE, C. Thermal behaviour of three woods of Madagascar by thermogravimetric analysis in inert atmosphere. In: **Proceedings of the Fourth High-Energy Physics International Conference**, 2009, Antananarivo, Madagascar.

SEYDIBEYOGLU, M. O.; OKSMAN, K. Novel nanocomposites based on polyurethane and microfibrillated cellulose. **Composite Science and Technology**, v. 68, p. 908–914, 2008.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D.; HEDENQVIST, M.; ANKERFORS, M.; LINDSTROM, T. Highly Transparent Films from Carboxymethylated Microfibrillated Cellulose: The Effect of Multiple Homogenization Steps on Key Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, n. 5, p. 2652–2660, 2011.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new composite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459-464, 2010.

TAPPI standard (2006) T220 sp-06, Physical testing of pulp handsheets.

TAPPI standard (2006) T551 om-06, Thickness of paper and paperboard (Soft platen method).

TAPPI standard (2008) T410 om-08, Grammage of paper and paperboard (Weight per unit area).

TAPPI standard (2007) T1214 sp-07, Interrelation of reflectance, R₀; Reflectivity, R_∞; Opacity, C_{0.89}; Scattering, s; and Absorption, k.

Technical association of the pulp and paper industry. **Tappi standard methods**. Atlanta: TAPPI, 2000.

TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; MANZOLI, A.; LEITE, F. L.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, v. 17, p. 595–606, 2010.

TONOLI, G.H.D.; TEIXEIRA, E.M.; CORRÊA, A.C.; MARCONCINI, J.M.; CAIXETA, L.A.; PEREIRA-DA-SILVA, M.A.; MATTOSO, L.H.C. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 80– 88, 2012.

TUNC, S., & DUMAN, O. Preparation of active antimicrobial methyl cellulose/

carvacrol/montmorillonite nanocomposite films and investigation of carvacrol release. *LWT - Food Science and Technology*, 44(2), 465–472, 2011.

WANG, H.; LI, D.; ZHANG, R. Preparation of ultralong cellulose nanofibers and optically transparente nanopapers derived from waste corrugate paper pulp. *BioResources*, v. 8, n. 1, p. 1374-1384, 2013.

WANG, N.; DING, E.; CHENG, R. Thermal degradation behaviours of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. *Polymer*, v. 48, p. 3486–3493, 2007.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources. *Prog. Polymer Sci.*, 31(6), 576-602, 2006.

AGRADECIMENTOS

O autor correspondente agradece a empresa brasileira líder no setor de polpa de celulose de mercado pela doação do material a ao u.s. departament of agriculture - forest products laboratory pela doção da celulose nanocristalina.