



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

João António Freitas Gonçalves

ESTUDO DA VIABILIDADE DE PRODUÇÃO  
DE MATERIAIS COMPÓSITOS DE MATRIZ  
POLIMÉRICA REFORÇADA COM FIBRAS  
NATURAIS

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química  
no ramo de Biosistemas orientada pelo Professor Doutor Paulo Jorge  
Tavares Ferreira e pelo Professor Doutor Pere Mutjé Pujol e  
apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de  
Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2019



João António Freitas Gonçalves

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE PRODUÇÃO DE  
MATERIAIS COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA  
REFORÇADA COM FIBRAS NATURAIS**

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao  
Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e  
Tecnologia Da Universidade de Coimbra

**Supervisores:**

Professor Doutor Paulo Jorge Tavares Ferreira

Professor Doutor Pere Mutjé Pujol

**Instituições:**

Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade de Coimbra

Laboratório de Engenharia Papeleira e Materiais Poliméricos da Escola Politécnica  
Superior da Universidade de Girona

Coimbra, 2019



*“If your dreams do not scare you,  
they are not big enough”*

**Ellen Johnson Sirleaf**



## **Agradecimentos**

A dissertação marca o fim de um ciclo muito importante para mim e é com todo o agrado que expresso a minha gratidão a todos aqueles que contribuíram para a realização da mesma.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao Professor Doutor Paulo Ferreira, ao Professor Doutor Pere Mutjé e ao Professor Doutor Quim Tarrés, meus orientadores neste estágio, pela disponibilidade, pelas recomendações e por todo o conhecimento que me transmitiram.

Ao Ramon Serrat pela hospitalidade, pelo seu olhar sempre atento em todo o trabalho desenvolvido, pelos seus conselhos e amizade.

Ao Guillem Colomer, meu companheiro de laboratório, obrigado por me acolher e auxiliar durante os quatro meses que estive em Espanha.

A todos vós que me acompanharam durante o meu estágio em Girona, obrigada por terem sido a minha “família” durante estes meses.

Aos meus pais, um obrigado especial por todo o apoio, carinho, por nunca me deixarem desistir e por serem o meu porto de abrigo mesmo longe. À minha mãe, por me ouvir e por ter sempre as palavras certas. Ao resto da família, obrigada por estarem sempre presentes e por me apoiarem também nesta jornada.

À Inês, o meu mais sincero obrigado, pela ajuda e apoio infundável ao longo desta jornada, pelas palavras, pelos conselhos e por nunca me deixar desanimar.

Ao Rui Costa, pela disponibilidade, pelos conselhos e pela amizade. A todos os meus amigos, por me incentivarem nesta jornada e na vida, por me despertarem o desejo de ser melhor todos os dias.

A concretização deste projeto foi uma experiência profundamente enriquecedora e gratificante. Por um lado, permitiu-me viver num outro país e absorver bastante da sua cultura, por outro fez-me crescer a nível profissional e aplicar todo o conhecimento adquirido ao longo do curso. Fez-me sair da minha zona de conforto e sem dúvida crescer imenso como pessoa.

**Obrigada a todos!**



## Resumo

Os materiais plásticos nos dias de hoje estão presentes em praticamente tudo aquilo que nos rodeia, desde embalagens, passando pela saúde, automóveis, entre outros. Deste modo, a dependência da sua utilização exclui, por enquanto, a supressão dos mesmos. Ainda assim, a preocupação crescente em relação aos impactos negativos que estes materiais provocam no ambiente gera uma grande pressão na sociedade, existindo uma enorme vontade de encontrar alternativas que não comprometam as funções requeridas pelos mesmos, mas que sejam mais “verdes”. O trabalho desenvolvido enquadrou-se na procura destas soluções “verdes” para os materiais. Na realização deste trabalho substituiu-se os plásticos provenientes de combustíveis fósseis por plásticos *bio-based*, como é o caso do poliácido-lático (PLA).

Existem aplicações em que só a matriz de PLA não contém as propriedades mecânicas suficientes. Desse modo, pretende-se reforçar o polímero com fibras naturais (fibra de cânhamo, eucalipto, pinho e abeto) a fim de obter um compósito totalmente “verde” e biodegradável. Para a produção dos compósitos utilizou-se uma combinação de extrusão e moldagem por injeção. No entanto, na produção de tais compósitos deparou-se com o problema de compatibilidades entre matriz hidrofóbica e a fibra hidrofílica.

Recorreu-se a PLA enxertado de anidrido maleico (PLA-g-AM) como agente compatibilizante entre a matriz e a fibra, mas os resultados alcançados revelaram que a utilização de PLA-g-AM obteve resultados de resistência à tração semelhantes ao compósito que usava fibras obtidas por processo termomecânico (TMP). Mesmo assim, os compósitos com melhores propriedades mecânicas foram os reforçados com fibra de cânhamo branqueado, aumentando a sua resistência em 51,8% em relação à matriz de PLA. As propriedades térmicas deste último foram estudadas usando análise de calorimetria diferencial de varrimento (DSC), análise termogravimétrica (TMA), análise termomecânica dinâmica (DTMA) e dilatométrie. De facto, a introdução de fibra na matriz endurece o material devido à diminuição da mobilidade da matriz e à alteração da cristalinidade. Conclui-se que as fibras são um agente de nucleação e que otimizam algumas propriedades como é o caso da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), do módulo de armazenamento e da dilatação.

Outra área que foi estudada foi a dos nanocompósitos. Produziram-se nanofibras de celulose (CNF) com três pré-tratamentos distintos, oxidação mediada por TEMPO, enzimática e mecânico. Desde início que as CNF oxidadas por TEMPO se destacaram, devido ao aumento substancial da viscosidade no processo de homogeneização em relação às outras nanofibras, destaque que foi confirmado aquando da sua caracterização. As CNF's foram caracterizadas a nível de rendimento de fibrilação, demanda catiónica, taxa de carboxilos, grau de polimerização e transmitância.

Na parte final do trabalho, foi realizado um estudo sobre a micromecânica recorrendo ao modelo de Hirsch, ao modelo de Kelly e Tyson e a regra das misturas modificado, com valores positivos para uma boa interface entre fibra de cânhamo branqueada e PLA.

**Palavras-Chave:** Biocompósito; Políácido láctico (PLA); Fibras Naturais; Propriedade Mecânica e Micromecânica; Propriedades termomecânicas

## Abstract

Plastic materials nowadays are present in practically everything that surrounds us, from packaging, to health, cars, among others. In this way, dependence on their use precludes their removal for the time being. Still, growing concern about the impacts caused by these materials puts great pressure on society, and there is a huge desire to find alternatives that are not compromised by the functions requested by them, but that are more “green”. This work was developed aiming at finding “green” solutions for materials. For that fossil-based plastics were substituted by bio-based plastic as of polyacid-lactic (PLA).

There are applications where only the PLA matrix does not have good enough mechanical properties. In this way, it is intended to strengthen the polymer with natural fibers (hemp fiber, eucalyptus, pine and fir) in order to obtain a composite fully “green” and biodegradable. In the production of such composites, however, there was the problem of compatibility between the hydrophobic matrix and the hydrophilic fiber. A combination of extrusion and injection moulding was used for the production of the composites.

The PLA grafted with maleic anhydride (PLA-g-AM) was used as a compatible agent between the matrix and the fiber, but the results revealed that the use of PLA-g-AM lead to values of tensile strength similar to those of the composite using fibres obtained by thermomechanical process (TMP). Even so, the composites with the best mechanical properties were reinforced with bleached hemp fiber, increasing their resistance by 51.8% relative to the PLA matrix. The thermal properties of the latter were studied using analysis of differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TMA), dynamic thermo mechanical analysis (DTMA) and Dilatometry. The introduction of fibre into the matrix hardens the material due to the decrease in matrix mobility and the alteration of crystallinity. It is concluded that fibers are a nucleation agent and that they optimize some properties such as the glass transition temperature ( $T_g$ ), the storage module and the dilation.

Another area that was studied involved nanocomposites. Nanofibres were produced with three distinct pretreatments, TEMPO-mediated, enzymatic and mechanical oxidation. From the results, TEMPO-oxidized CNFs stood out, due to the substantial

increase in viscosity in the homogenisation process compared to other nanofibres, which was confirmed by their characterisation. The CNF's were characterized by the level of fibrillation yield, cationic demand, carboxyl content, degree of polymerization and transmittance.

At the end of the work, a study was conducted on micromechanics using the Hirsch model, the Kelly and Tyson model and the modified mix rule, with positive values for a good interface between bleached hemp fibre and PLA.

**Keywords:** Biocomposites, Polylactic acid, Natural fibers, Mechanical and micromechanical properties, Thermomechanical properties

# Índice

<b>1. Motivação e objetivo .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Pesquisa bibliográfica .....</b>	<b>3</b>
2.1. Matéria prima .....	3
2.1.1. Eucalyptus glóbulus .....	3
2.1.2. Cânhamo .....	3
2.2. Fibra de celulose .....	4
2.2.1. Celulose.....	4
2.2.2. Fibra celulósica .....	5
2.3. Nanocelulose .....	8
2.4. Polímeros.....	13
2.5. PLA .....	15
2.6. Compósitos reforçados com fibras.....	18
2.7. Nanocompósitos.....	19
<b>3. Materiais e Métodos .....</b>	<b>21</b>
3.1. Materiais.....	22
3.2. Método de produção e preparação de CNF.....	23
3.2.1. Moinho .....	23
3.2.2. Determinação da consistência .....	23
3.2.3. Cozimento .....	24
3.2.4. Branqueamento .....	26
3.2.5. Desintegrador laboratorial.....	27
3.2.6. Refinador PFI.....	27
3.2.7. Pré-tratamento enzimático .....	28
3.2.8. Pré-tratamento com oxidação mediada por TEMPO .....	28
3.2.9. Homogeneização .....	29
3.2.10. Preparação das CNF .....	30
3.3. Preparação de compósitos e nanocompósitos .....	31
3.3.1. Estufa e câmara climática.....	31

3.3.2. Brabender .....	32
3.3.3. Gelimat <sup>TM</sup> .....	33
3.3.4. Moinho para polímeros .....	34
3.3.5. Máquina de moldagem por injetora .....	34
3.3.6. Extração da fibra do compósito.....	35
3.4. Caracterização .....	35
3.4.1. Rendimento de fibrilação .....	36
3.4.2. Demanda Catiónica .....	36
3.4.3. Taxa de Carboxilos .....	37
3.4.4. Transmitância .....	37
3.4.5. Índice Kappa .....	38
3.4.6. Grau de Polimerização .....	38
3.4.7. Índice de fluidez .....	38
3.4.8. Determinação de grupos anidrido maleico livres.....	39
3.4.9. Teste de tração e flexão.....	39
3.4.10. Teste de resistência de impacto.....	40
3.4.11. Micromecânica .....	41
3.4.12. Determinação do comprimento e diâmetro da fibra.....	42
3.4.13. Determinação de densidade.....	42
3.4.14. Análise termomecânica dinâmica (DMTA).....	43
3.4.15. Análise termogravimétrica (TGA).....	43
3.4.16. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC).....	43
3.4.17. Dilatometria.....	44
3.5. Resumo dos compósitos elaborados.....	45
<b>4. Resultados e discussão .....</b>	<b>47</b>
4.1. Caracterização das fibras e nanofibras.....	47
4.2. Caracterização mecânica dos materiais nanocompósitos.....	50
4.3. Caracterização mecânica dos materiais compósitos .....	51
4.4. Propriedades Térmicas .....	60
4.5. Micromecânica .....	67
<b>5. Conclusão .....</b>	<b>71</b>

<b>6. Bibliografia .....</b>	<b>75</b>
<b>7. Netgrafia.....</b>	<b>83</b>
<b>8. Anexos .....</b>	<b>85</b>



## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> - Estrutura da molécula de celulose adaptado de (Camara, 2012) .....	4
<b>Figura 2</b> - Estrutura microscópica de uma fibra celulósica, (adaptado de Carvalho, 1999) .....	7
<b>Figura 3</b> - Representação da parede de uma fibra celulósica adaptado (Turrado, Saucedo, Ramos, & Reynoso, 2008).....	8
<b>Figura 4</b> - Reação de oxidação mediada por TEMPO adaptado de (Isogai et al., 2011) .....	11
<b>Figura 5</b> - Vias de produção do PLA (adaptado de Murariu & Dubois, 2016 ).....	17
<b>Figura 6</b> - Esquema resumo do trabalho.....	21
<b>Figura 7</b> - Moinho .....	23
<b>Figura 8</b> - Balança termogravimétrica.....	24
<b>Figura 9</b> - Reator de pressão para cozimento .....	24
<b>Figura 10</b> - Quatro etapas de branqueamento. (a) pasta crua; (b) pasta com 1 branqueamento; (c) pasta com 2 branqueamentos; (d) pasta com 3 branqueamentos ....	26
<b>Figura 11</b> - Refinador PFI .....	27
<b>Figura 12</b> - Reator aquecido .....	28
<b>Figura 13</b> - Homogeneizador GEO Niro Soavi, PANDA Plus 2000.....	29
<b>Figura 14</b> - Câmara climática (a) e estufa (b).....	31
<b>Figura 15</b> - Brabender Plastograph® .....	32
<b>Figura 16</b> - Gelimat.....	33
<b>Figura 17</b> - Moinho para polímeros.....	34
<b>Figura 18</b> - (a) Injetora Arburg Allrounder 220M 350-90; (b) Provetes de ensaio de tração e flexão .....	34
<b>Figura 19</b> - Espectrofotómetro Shimadzu UV-160A-Vis.....	37
<b>Figura 20</b> - Máquina de teste universal .....	40

<b>Figura 21</b> - Máquina de impacto Charpy.....	40
<b>Figura 22</b> - mg AM incorporadas por grama de PLA com diferentes % de DCP .....	54
<b>Figura 23</b> - Índice de fluidez relativo à variação da quantidade de DCP .....	55
<b>Figura 24</b> - Representação do índice de fluidez em relação à quantidade de fibra adicionada para o caso de cânhamo .....	59
<b>Figura 25</b> - Curvas de TGA para compósitos de PLA com fibra de Cânhamo .....	60
<b>Figura 26</b> - Curvas de DTG para compósitos de PLA com fibra de Cânhamo .....	60
<b>Figura 27</b> - Termograma DSC de endotérmica de fusão dos materiais compósitos .....	62
<b>Figura 28</b> - Termograma DSC da exotérmica de cristalização dos materiais compósitos .....	63
<b>Figura 29</b> - Termograma DMTA do Módulo de Armazenamento do PLA e dos Compósitos de Cânhamo.....	64
<b>Figura 30</b> - Termograma DMTA do $\tan\delta$ do PLA e dos Compósitos de Cânhamo.....	65
<b>Figura 31</b> - Curvas dilatométricas para o PLA e compósitos de cânhamo .....	66
<b>Figura 32</b> - Distribuição de tamanhos das fibras de cânhamo retirado dos compósitos	68

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1</b> - Propriedades das fibras (Bledzki & Gassan, 1999; Eichhorn et al., 2001).....	6
<b>Tabela 2</b> - Resumo das CNF produzidas .....	30
<b>Tabela 3</b> - Resumo dos compósitos produzidos .....	45
<b>Tabela 4</b> - Caracterização morfológica, IK e rendimento para CTMP de eucalipto produzido .....	47
<b>Tabela 5</b> - Caracterização química das CNF's .....	48
<b>Tabela 6</b> - Resistência à tração, módulo de Young e alongamento dos nanocompósitos .....	51
<b>Tabela 7</b> - Resistência à tração e flexão, módulo de Young e flexão e deformação de tração e flexão na matriz polimérica com diferentes percentagens de PLA modificado (relativo a 30 % de fibra) .....	52
<b>Tabela 8</b> - Resistência à tração e flexão, módulo de Young na matriz polimérica com fibra e diferentes percentagens de PLA modificado.....	53
<b>Tabela 9</b> - Resistência à tração, módulo de Young e alongamento na matriz polimérica com fibra SGW <sub>Pinho</sub> com e sem agente de acoplamento .....	55
<b>Tabela 10</b> - Resistência à tração, módulo de Young e alongamento na matriz polimérica com fibra TMP <sub>Abeto</sub> com e sem agente de acoplamento .....	56
<b>Tabela 11</b> - Resistência à tração, módulo de Young e alongamento na matriz polimérica com fibra de cânhamo e TMP <sub>Pinho</sub> sem agente de acoplamento .....	58
<b>Tabela 12</b> - Testes de impacto Charpy com e sem entalhe .....	59
<b>Tabela 13</b> – Temperatura de 5%, 10% de degradação (T <sub>5%</sub> , T <sub>10%</sub> ), temperatura de degradação máxima (T <sub>max</sub> ) e resíduo.....	61
<b>Tabela 14</b> - Propriedades térmicas obtidas a partir do estudo DSC do PLA e compósitos com cânhamo .....	64
<b>Tabela 15</b> - Resultados da equação de Kelly e Tyson .....	68



## Lista de Abreviações e Símbolos

AG – Agente de Acoplamento

AKD – Dímero de alquil ceteno

AM – Anidrido maleico

BC – Celulose bacteriana

BKHF – Pasta kraft branqueada de fibra curta

BKSF – Pasta kraft branqueada de fibra longa

CC – Taxa de carboxilos

CED – Cuprietilenodiamina

CMTP – Pasta química-termo-mecânica

CNC – Nanocristais de celulose

CNF – Nanofibras de celulose

DCP – Peróxido de dicumilo

$d_f$  – Diâmetro da fibra

DMTA – Análise termomecânica dinâmica

DSC – Calorimetria diferencial de varrimento

DTG – Derivada termogravimétrica

$E_t^c, E_t^f, E_t^m$  – Módulo de Young do compósito, fibra e matriz, respectivamente

$f_c$  – Fator de compatibilidade

ICI – *Imperial Chemical Industries*

IK – Índice Kappa

LEPAMAP - *Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polimers*

$l^f$  – comprimento da fibra

MAPP – Polipropileno funcionalizado com anidrido maleico

NAFTA – *North American Free Trade Agreement*

P – Parede primária

PA – Poliamida

PE – Polietileno

PES-Na – Etil polisulfonato de sódio

PET – Polietileno tereftalato

PFI – Refinador de laboratório usado  
PLA – Políácido láctico  
PLA-g-AM – Políácido láctico funcionalizado com anidrido maleico  
PolyDADMAC – Cloreto de polidialildimetilamônio  
PP – Polipropileno  
PS – Poliestireno  
S – Parede secundária  
SGW – Pasta mecânica  
 $T_c$  – Temperatura de cristalização  
TEMPO – 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxil  
 $T_g$  – Temperatura de transição vítrea  
TGA – Análise termogravimétrica  
THF – Tetrahidrofurano  
 $T_m$  – Temperatura de fusão  
TMP – Pasta termomecânica  
 $V^f$  – Fração volumétrica de reforço no compósito

## **Símbolos Gregos**

$\beta$  - Fator de transferência da força entre a fibra e a matriz  
 $\tau$  - Resistência interfacial  
 $\chi_1$  – Fator de orientação  
 $\rho^c, \rho^m, \rho^f$  – Densidade do compósito, da matriz e das fibras, respetivamente  
 $\omega^c, \omega^m, \omega^f$  – Peso do compósito, da matriz e das fibras, respetivamente  
 $\Delta H_m, \Delta H_c$  – Entalpia de fusão e de cristalização, respetivamente  
 $\epsilon_t^c$  – Deformação máxima na rutura  
 $\sigma_t^f, \sigma_t^c$  – Resistência à tração da fibra e do compósito, respetivamente  
 $\sigma_t^{m*}$  – Contribuição da resistência à tração da matriz na fratura

## 1. Motivação e objetivo

Nas últimas décadas tem existido uma consciencialização de que as práticas de consumo e de produção do ser humano, para satisfazer as suas necessidades, estão a ter um efeito prejudicial a nível ambiental, social e económico. Isto está tipicamente associado ao crescimento económico (Millar, McLaughlin, & Börger, 2019; Schaefer & Crane, 2005). Assim, o conceito de desenvolvimento sustentável tem vindo a ter grande impacto nos órgãos governativos de modo incentivar a implementação de alternativas para tais práticas de consumo e produção, para garantir a qualidade nos três grandes pilares da sustentabilidade, ambiente, sociedade e economia, a curto e a longo prazo (Vlek & Steg, 2007).

Uma estratégia para conseguir alcançar o desenvolvimento sustentável é o conceito de economia circular. Segundo o Conselho Empresarial para o Desenvolvimento Sustentável, “os resíduos devem ser transformados, através da inovação, em potenciais subprodutos ou outros materiais, que promovam a reutilização, recuperação e reciclagem” (BCSD - Business Council for Sustainable Development, 2019). Implementado esse conceito alcançaremos um padrão de consumo e produção desejável com um menor impacto ambiental. Esta estratégia vem substituir o atual modelo de economia “linear”.

A procura da criação de novos materiais “verdes” tem vindo a aumentar com o intuito de substituir os atuais materiais, pois, os materiais “verdes”, no seu ciclo de vida completo, têm impacto ambiental muito pequeno. É neste campo que surgem os materiais poliméricos compósitos a partir de matrizes *bio-based* e biodegradáveis reforçadas com fibras naturais.

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é o da introdução de fibras e de nanofibras de celulose, obtidas a partir diferentes processos (mecânicos, termomecânicos, químico-termomecânicos, *etc.*), em materiais poliméricos de cariz biodegradável de forma a obter um bio-compósito com melhor ou idêntica *performance* que os atuais materiais compósitos reforçados com fibras sintéticas, podendo assim levar a que a indústria opte por estes materiais.

O grande desafio deste trabalho passa por alcançar uma boa dispersão e interação das diferentes fibras na matriz polimérica. As nanofibras levarão tratamento por forma a modificá-las quimicamente, para que essa dispersão e interação com a matriz seja a melhor possível alcançando assim as propriedades desejáveis.

O trabalho será dividido em duas grandes etapas. A primeira será a preparação das fibras e da produção das diferentes nanofibras, que serão classificadas como mecânicas, no caso de sofrerem apenas tratamento mecânico, e químicas, que levarão primeiramente um pré-tratamento químico e de seguida um tratamento mecânico. Após a sua produção, estas serão caracterizadas ao nível de taxas de carboxilos, demanda catiónica, grau de polimerização,

rendimento e transmitância. A segunda etapa será a de incorporar, em diferentes proporções, os vários tipos de fibras na matriz polimérica de poliácido láctico, seguindo-se a caracterização dos materiais compósitos e nanocompósitos.

## **2. Pesquisa bibliográfica**

### **2.1. Matéria prima**

#### **2.1.1. *Eucalyptus glóbulus***

Para a realização do presente trabalho, foi utilizada pasta *kraft* branqueada de eucalipto como fonte de fibra. O eucalipto aqui utilizado foi o *Eucalyptus glóbulus* (*E. globulus*) com fibras com comprimento compreendido entre 0,8 a 1,4 mm e largura entre 10 a 20  $\mu\text{m}$ . Assim esta espécie é caracterizada como madeira de fibra curta. Ao nível da sua composição química, as fibras são essencialmente constituídas por celulose, o principal constituinte da madeira, contendo aproximadamente entre 41 a 58% desta e 20 a 36% de hemicelulose. A hemicelulose pertence ao grupo dos hétero-polissacarídeos, responsáveis essencialmente pelo intumescimento que torna a fibra mais flexível. Contém ainda 17 a 26% de lenhina, causadora da rigidez da parede celular e que por sua vez mantém as células ligadas entre si, sendo este um polímero aromático altamente ramificado. Por fim, contém 0,5 a 4% de extratáveis e 1 a 3% de cinzas, amidos e pectinas (Carvalho, 1999; Ferreira, 2000).

#### **2.1.2. Cânhamo**

A fibra de cânhamo é um material muito usado como reforço em compósitos, depois da fibra de sisal. As culturas de cânhamo têm grande rendimento relativamente à celulose, pois a celulose constitui 67 a 76% do cânhamo. Estas fibras são já utilizadas desde os primórdios da humanidade na produção de tecidos, datando-se a sua utilização desde 8.000 aC (Barberà, Pèlach, Pérez, Puig, & Mutjé, 2011; Shahzad, 2011).

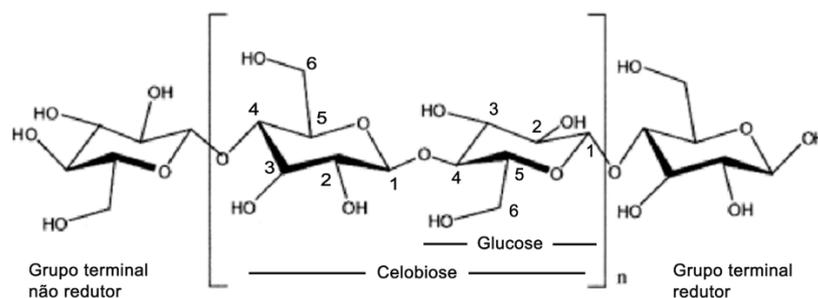
O caule da planta é constituído essencialmente por dois componentes com interesse industrial, os fios de cânhamo e o núcleo do cânhamo. Os fios representam 30 a 35%, o núcleo representa 50 a 55% do caule e ainda 10 a 15% são cinzas. A nível industrial, os fios são os elementos com maior valor e, desse modo, como representam só 30 a 35% do total, o rendimento torna-se baixo, tornando-a assim uma fibra de custo elevado. Como em qualquer outra planta fibrosa, o cânhamo é constituído essencialmente por celulose, hemicelulose e lenhina. Em média 67% de celulose, 16% de hemicelulose e 8% de lenhina. Em geral, esta fibra é rica em celulose e tem baixo teor de lenhina o que é uma vantagem devido à grande quantidade de grupos -OH, com a facilidade em formar ligações com outros grupos funcionais. (Barberà et al., 2011; Del Rey et al., 2017; Jarabo et al., 2012; Mutjé, Lòpez, Vallejos, Lòpez, & Vilaseca, 2007).

## 2.2. Fibra de celulose

### 2.2.1. Celulose

A celulose, é considerada o material orgânico mais abundante na natureza proveniente de biomassa. Esta não só existe em plantas (madeira, algodão, linho, cânhamo, *etc.*) mas também em fungos, bactérias, algas, invertebrados e animais marinhos (tunicados). Industrialmente a celulose originária de plantas, mais concretamente da madeira, é aquela que possui uma maior importância (Blanco et al., 2018; Fayyaz Jorshari, Rabbani, Rahimi, & Rassa, 2019; Kaith et al., 2011; Lavoine, Desloges, Dufresne, & Bras, 2012; Nechyporchuk, Belgacem, & Bras, 2016; Siqueira, Bras, & Dufresne, 2010).

A celulose é um homopolissacarídeo linear de anéis de  $\beta$ -D-glucopiranosose ligados entre si por uma ligação glicosídica do tipo 1-4- $\beta$ . É constituída por átomos de carbono, hidrogénio e oxigénio tendo como fórmula química  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , sendo n o grau de polimerização, que pode variar entre as 10.000 e 15.000, dependendo da sua origem (Blanco et al., 2018; Lavoine et al., 2012; Siqueira et al., 2010). As ligações glicosídicas ocorrem por combinação de H e do -OH e a libertação de água. As moléculas de glucose ficam assim ligadas entre si por um átomo de oxigénio entre o C-1 (ligação hemiacetal) de uma das moléculas de glucose e o C-4 (grupo hidroxilo) da outra, como se pode observar na Figura 1. Deste modo, há a formação de uma molécula de água pela reação entre um álcool e um hemiacetal (Carvalho, 1999; Kaith et al., 2011). Em consequência disto, da junção das duas moléculas de glucose, forma-se um dissacarídeo chamado de celobiose, que na realidade corresponde à unidade de repetição ao longo da cadeia de celulose.



**Figura 1** - Estrutura da molécula de celulose adaptado de (Camara, 2012)

Na cadeia de celulose existem três tipos de glucose, a glucose com grupo terminal redutor no C-1 onde detém grupo funcional livre de hemiacetal ou aldeído, a glucose com grupo terminal não redutor com o grupo álcool no carbono C-4 e finalmente os anéis de glucose internos na cadeia que detêm três grupos hidroxilos (C-2, C-3 e C-6) (Nechyporchuk et al., 2016). Estes três grupos hidroxilos, dispostos equatorialmente, são muito importantes devido à sua capacidade de formar ligações de hidrogénio (intra e intermoleculares). Assim, desempenham a função de empacotamento de cadeias de celulose responsáveis pelo aparecimento de zonas cristalinas (zonas em que as moléculas de celulose estão extremamente ordenadas) alternadas com zonas amorfas da microfibrila. São as zonas cristalinas que conferem as propriedades de resistência à celulose (Blanco et al., 2018; Kaith et al., 2011; Lavoine et al., 2012).

### **2.2.2. Fibra celulósica**

Nos últimos anos as fibras naturais alcançaram um papel promissor como material de reforço em compósitos, principalmente em matrizes poliméricas de base biológica e biodegradável num conceito mais geral de desenvolvimento sustentável. As fibras são um material abundante, com peso reduzido, biodegradável, económicas (são mais económicas que as fibras utilizadas hoje em dia no reforço de materiais compósitos como por exemplo a fibra de vidro e a aramida), possuem boas propriedades mecânicas e são provenientes de biomassa, sendo por isso promissores na área de reforço de compósitos. No entanto, existem desvantagens na sua utilização como a baixa estabilidade térmica, a boa absorção de humidade, a baixa compatibilidade com matrizes poliméricas hidrofóbicas e a qualidade da fibra, pois esta depende do tipo de processamento que sofre para a sua obtenção (Eichhorn et al., 2001; Kaith et al., 2011). As fibras naturais dividem-se em subcategorias consoante a sua origem: plantas, animais e minerais. Para a área do reforço de compósitos poliméricos, as mais utilizadas são as que provêm de plantas. As fibras das plantas podem ser encontradas na forma de pêlos (algodão, sumaúma), fibras duras (sisal, coco), feixes de fibras de plantas dicotiledóneas ou feixes de vasos de plantas monocotiledóneas (linho, cânhamo) e fibras encontradas em árvores (Bledzki & Gassan, 1999; Eichhorn et al., 2001; Siqueira et al., 2010).

Ao nível das propriedades mecânicas, as fibras naturais têm uma desvantagem em relação às fibras não naturais, nomeadamente a variabilidade das propriedades mecânicas, que são dependentes da origem da fibra e do tipo de tratamento que levam para a sua obtenção. São apresentados na Tabela 1 os valores de algumas propriedades mecânicas das fibras que ilustram

a variabilidade presente nestas. Pode-se observar que as propriedades de algumas fibras, como por exemplo a do linho e da madeira, podem ser comparáveis às da fibra de vidro (E-glass). Contudo, as fibras de carbono são as que apresentam melhores propriedades mecânicas, destacando-se o módulo de Young.

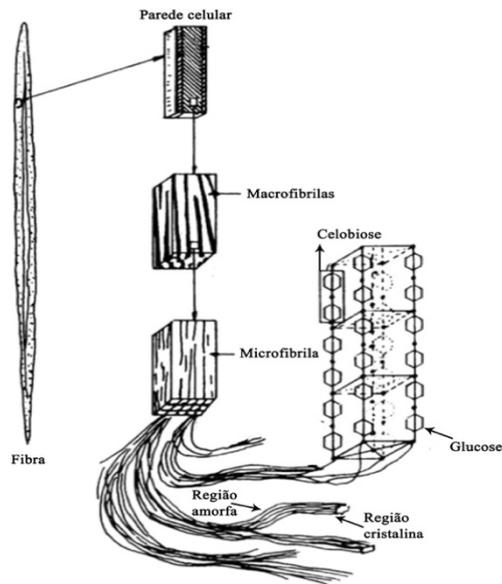
**Tabela 1** - Propriedades das fibras (Bledzki & Gassan, 1999; Eichhorn et al., 2001)

Fibra	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )	Alongamento (%)	Resistência à tração (MPa)	Modulo de Young (GPa)
Algodão	1,5-1,6	7,0-8,0	287-597	5,5-12,6
Linho	1,5	2,7-3,2	345-1035	27,6
Sisal	1,5	2,0-2,5	511-635	9,4-22,0
Cânhamo	-	1,6	690	-
Coco	1,2	30,0	175	4,0-6,0
Fibra Longa	1,5	-	1000	40,0
E-glass	2,5	2,5	2000-3500	70,0
Aramida	1,4	3,3-3,7	3000-3150	63,0-67,0
Carbono	1,4	1,4-1,8	4000	230,0-240,0

As propriedades mecânicas das fibras naturais estão intrinsecamente relacionadas com a estrutura interna da fibra e o tipo de celulose que a constitui. Como já foi referido anteriormente, a organização cristalina de cada tipo celulose vai influenciar nas propriedades. Neste trabalho destacar-se-ão as fibras derivadas da madeira, ou seja, fibras naturais provenientes de plantas. Estas fibras são essencialmente constituídas por celulose, hemicelulose e lenhina. Desse modo, estas também podem ser denominadas de fibras celulósicas ou fibras lignocelulósicas.

As fibras estão organizadas em 4 níveis. No nível mais baixo, ou seja, a nível molecular temos as cadeias de glucose ligadas entre si. Seguidamente a nível supramolecular, pode-se encontrar a agregação das cadeias de glucose formando as microfibrilas com de regiões cristalinas e amorfas. Estas microfibrilas agregam-se dando origem a microfibrilas maiores ou macrofibrilas. Por sua vez, a nível estrutural, as macrofibrilas juntam-se formando a parede celular (Boufi et al., 2016). Esta estrutura hierárquica é apresentada na Figura 2.

As microfibrilas estão unidas por uma matriz de lenhina e hemicelulose. A lenhina atua no endurecimento das microfibrilas conferindo-lhe resistência contra a força da gravidade e do vento, tem um papel protetor contra os ataques biológicos e ainda retém água nas fibras. No que diz respeito à hemicelulose considera-se que tenha a função da compatibilização entre a celulose e a lenhina (Kaith et al., 2011)

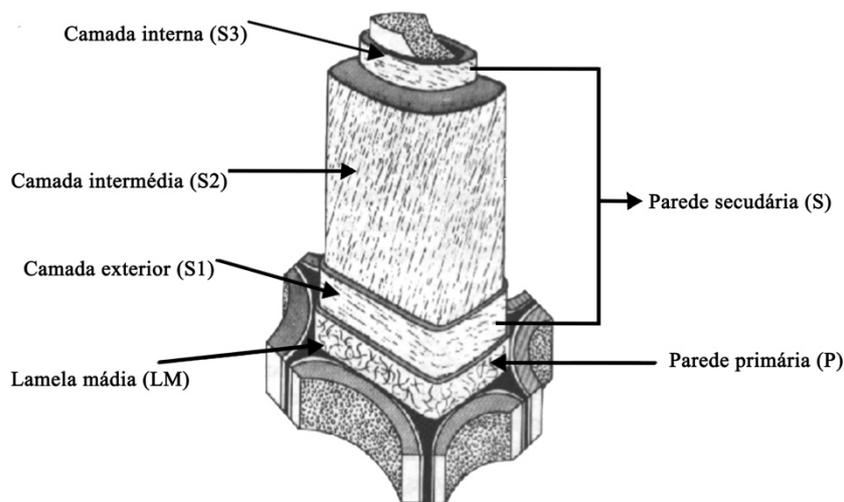


**Figura 2** - Estrutura microscópica de uma fibra celulósica, (adaptado de Carvalho, 1999)

A parede celular da fibra não é uma membrana homogênea mas sim uma complexa estrutura em camadas, que diferem entre si na composição química, estrutura e na orientação das fibrilas. A parede celular detém tipicamente uma espessura entre 1 a 5  $\mu\text{m}$  (Chinga Carrasco, 2011) e é constituída pela lamela média (ML), parede primária (P) e parede secundária que, por sua vez, se subdivide em três camadas, camada externa (S1), camada média (S2) e camada interna (S3) (ver Figura 3). A lamela média liga a fibra à fibra vizinha e esta é quimicamente composta por uma matriz de lenhina. A parede primária tem aproximadamente 30 a 1000 nm de espessura e é a primeira camada no crescimento celular (Kaith et al., 2011; Nechyporchuk et al., 2016).

A parede secundária, como já foi exposto, é composta por três camadas (S1, S2 e S3) que diferem entre si no ângulo fibrilar (ângulo que as microfibrilas fazem em relação ao eixo da fibra). A camada S2 é a mais densa e é a que confere grande parte das propriedades mecânicas da fibra porque é a de maior espessura e nesta camada o ângulo fibrilar é pequeno, ou seja, as

microfibrilas estão alinhadas o mais próximo ao eixo da fibra (Kaith et al., 2011; Nechyporchuk et al., 2016). Ao contrário das camadas mais externas da fibra (primária e camada S1), a camada S2 possui as microfibrilas organizadas na forma helicoidal (Chinga Carrasco, 2011).



**Figura 3** - Representação da parede de uma fibra celulósica adaptado (Turrado, Saucedo, Ramos, & Reynoso, 2008)

### 2.3. Nanocelulose

O termo “nanocelulose” está usualmente associado a materiais celulósicos nos quais pelo menos uma das suas dimensões se encontra na escala nanométrica (diâmetro e/ou comprimento). Este tipo de material tem vindo a despertar muito interesse na comunidade científica pois apresenta boas propriedades mecânicas devido a sua grande área de superfície, grande capacidade de retenção de água (em alguns casos pode ser uma desvantagem) e a presença de muitos grupos hidroxilos, caracterizados pela facilidade de estabelecer ligações com outros grupos funcionais (Blanco et al., 2018). Para produzir estes materiais recorre-se a métodos mecânico, químicos e enzimáticos ou uma combinação dos métodos referidos anteriormente (Blanco et al., 2018; Davoudpour et al., 2015). Existem três principais tipos/fontes de nanocelulose, nanocristais de celulose (CNC), nanofibras de celulose (CNF) e celulose bacteriana (BC). Todos eles são diferentes nas suas dimensões, funções e forma de produzir, sendo que os mais comuns são as CNC e as CNF. Isto acontece porque o processo de produção destas consiste essencialmente na desintegração de fibras de celulose até ao tamanho nanométrico, processo *top-down*, enquanto a celulose bacteriana é produzida por bactérias num

processo *bottom-up*, este ainda muito questionável a nível industrial (Nechyporchuk et al., 2016).

A nanocelulose bacteriana é produzida a partir de secreções extracelulares de bactérias específicas, como por exemplo as *Gluconacetobacter xylinus* (Lavoine et al., 2012). Em relação aos nanocristais de celulose (CNC), também conhecidos como whiskers ou nanowhiskers, são obtidos por hidrólise ácida habitualmente com ácido sulfúrico concentrado. Neste processo, o ácido degrada as regiões amorfas da celulose deixando as regiões cristalinas intactas (Lavoine et al., 2012). Obtém-se nanocristais com diâmetro entre 3-35 nm e comprimento entre 200-500 nm (Nechyporchuk et al., 2016).

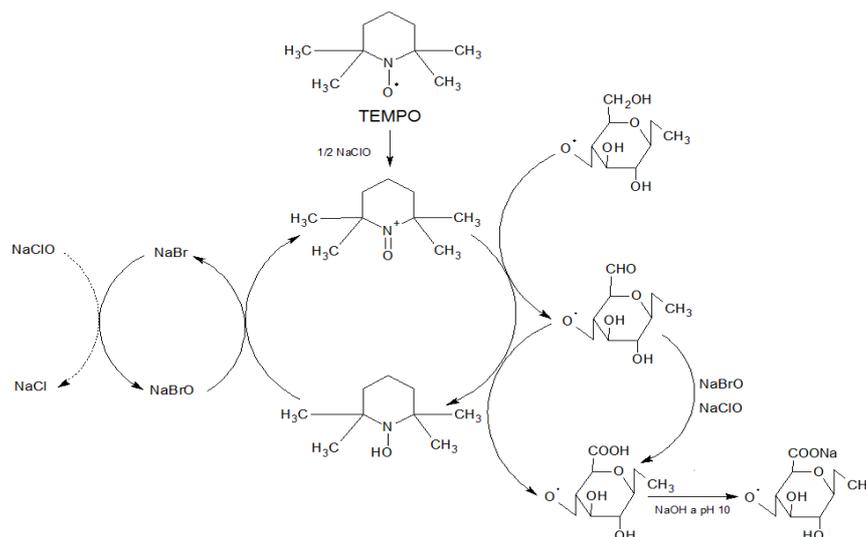
Em 1983 Turbak, Snyder e Sandberg foram pioneiros na produção de celulose à escala nanométrica com algumas passagens de uma suspensão diluída de fibras de celulose por um homogeneizador de alta pressão. Assim, introduziram o conceito de celulose nanofibrilar e celulose microfibrilar (CMF) que constituem dois tipos de celulose à escala nanométrica, contendo tanto regiões cristalinas como regiões amorfas na sua estrutura. Existem várias definições na literatura para referir estes dois tipos de celulose e até mesmo falta de distinção entre elas, no entanto, segundo a norma TAPPI (TAPPI WI 3021), a celulose nanofibrilar possui largura entre 5-30 nm e a celulose microfibrilar tem largura entre 10-100 nm. Resumidamente estes dois tipos de materiais nanométricos são denominados na literatura de nanofibras de celulose (CNF) (Boufi et al., 2016; Brodin, Gregersen, & Syverud, 2014).

Atualmente as CNF são a principal fonte de nanocelulose empregue nas várias utilizações em nanocompósitos. Os métodos mecânicos como é o caso da homogeneização de alta pressão, microfluidização, moagem e refinação são os mais empregues na sua produção. Estes processos requerem grandes quantidades de energia, o que constitui uma grande desvantagem (Brodin et al., 2014; Nechyporchuk et al., 2016). Uma abordagem atual para a redução do consumo de energia é o uso de pré-tratamentos químicos, enzimáticos ou até mesmo mecânicos, tal como carboximetilação, hidrólise ácida, oxidação mediada por TEMPO, acetilação, tratamento enzimático ou a passagem intensiva pelo refinador, antes do processo de desintegração mecânica (Blanco et al., 2018; Delgado-Aguilar, González, et al., 2016; Lavoine et al., 2012). Como já foi exposto anteriormente, as CNF podem variar as suas dimensões específicas, largura (L) e diâmetro (D), assim como a sua *aspect-ratio* (L/D), normalmente elevada. Uma outra propriedade das CNF é possuírem uma área superficial específica maior que as fibras de celulose, podendo variar entre os 40 e 100 m<sup>2</sup>/g (Gamelas et al., 2015). Nos próximos subcapítulos falar-se-á de alguns pré-tratamentos usados no presente trabalho.

### 2.3.1. Oxidação mediada por TEMPO

De entre os métodos de pré-tratamento, a oxidação mediada por TEMPO tem sido o mais popular a nível laboratorial. Isto ocorreu de forma mais significativa quando Isogai e Saito utiliza o radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxil, mais conhecido por TEMPO (Nechyporchuk et al., 2016; Saito et al., 2009) na oxidação da celulose para produzir CNF. Em 1994, relataram a oxidação dos álcoois primários de polissacarídeos a carboxilatos utilizando TEMPO, hipobrometo e hipoclorito em pH básico (de Nooy, Besemer, & van Bekkum, 1994). As CNF obtidas por TEMPO têm rendimento e transparência elevada pois, ao introduzir cargas negativas na superfície durante o processo, criam-se repulsões entre as fibras dispersando as nanofibras. A principal desvantagem desta metodologia diz respeito aos custos elevados de alguns produtos químicos aqui empregues. Em certos casos, a produção de CNF por esta via pode superar os custos de consumo de energia em relação ao processo que não faz uso deste pré-tratamento, apesar desta metodologia diminuir as passagens pelo homogeneizador. Por isso, a oxidação mediada por TEMPO como pré-tratamento na produção de CNF a nível industrial não é atraente (Delgado-Aguilar, González, et al., 2016; Serra et al., 2017).

Os princípios por detrás desta metodologia consistem fundamentalmente na oxidação altamente seletiva do grupo hidroxilo primário (-OH) do C6 da unidade D-glicose em um grupo carboxilo (-COOH) por via de aldeídos como representado na Figura 4 (Isogai, Saito, & Fukuzumi, 2011; Serra et al., 2017). Para esta reação é utilizado hipoclorito de sódio (NaClO) ou clorito de sódio (NaClO<sub>2</sub>) como oxidante primário na presença de NaBr e catalisado pelo reagente TEMPO em condições alcalinas (pH a 10) durante 1 a 2h a temperatura e pressão ambiente (Serra et al., 2017). A reação de oxidação é controlada pelo padrão de consumo de hidróxido de sódio (NaOH) de forma a manter o sistema com pH de 10 (Isogai et al., 2011).



**Figura 4** - Reação de oxidação mediada por TEMPO adaptado de (Isogai et al., 2011)

Ao longo da reação ocorre a despolimerização da cadeia de celulose passando de 380 - 1200 para 40 - 80 devido ao facto de as ligações  $\beta$  - glicosídica se quebrarem, tornando assim as cadeias poliméricas mais pequenas (Isogai et al., 2011; Nechyporchuk et al., 2016). Uma forma de combater esta diminuição no grau de polimerização consiste em utilizar o sistema TEMPO/ NaClO/ NaClO<sub>2</sub>, conseguindo-se assim manter o grau de polimerização original (Besbes, Alila, & Boufi, 2011; Nechyporchuk et al., 2016). A fibrilação é facilitada no processo de oxidação mediada por TEMPO porque os grupos carboxilos introduzidos detêm cargas negativas que provocam forças repulsivas entre microfibrilas dentro da parede celular. A oxidação promove a hidratação e, conseqüentemente, as fibras incham tornando-se mais flexíveis e as zonas cristalinas mais acessíveis. Também com a cisão das zonas amorfas, formam-se pontos fracos dentro da parede celular facilitando a fibrilação mecânica (Besbes et al., 2011).

### 2.3.2. Reação Enzimática

De entre os métodos de pré-tratamento para a obtenção das CNF, o pré-tratamento enzimático é o que tem menor impacto ambiental pois este assenta em processos biológicos (Quim Tarrés et al., 2016). Este método consiste essencialmente em hidrolisar as fibras de celulose com enzimas, normalmente a celulase, a fim de aumentar a sua fibrilação, facilitando a posteriori o tratamento mecânico e homogeneização (Bledzki & Gassan, 1999; Nechyporchuk et al., 2016). A celulase pode ser dividida em três tipos, endoglucanase (endocelulase), celobiohidrolase (exoglucanase) e a  $\beta$ -glucosidase (celobiasas). A endoglucanase é responsável por hidrolisar as regiões amorfas da celulose, enquanto que a celobiohidrolase se liga às

extremidades das zonas cristalinas ou amorfas libertadas pelas endoglucanases e produz dissacarídeos (celbiose) e tetrassacarídeos. Finalmente a  $\beta$ -glucosidase hidrolisa as anteriores em unidades de glucose. A celbiohidrolase é ainda encontrada em duas formas distintas, a celbiohidrolase I e a celbiohidrolase II que irão atacar as extremidades redutoras e não redutoras respetivamente (Blanco et al., 2018; Nechyporchuk et al., 2016; Yoo & Hsieh, 2010). Neste tipo de pré-tratamento é preciso eliminar a lenhina, uma vez que as celulases podem ter grande afinidade com a lenhina ligando-se irreversivelmente (Nechyporchuk et al., 2016).

Com a utilização da endoglucanase monocomponente em detrimento da mistura dos três tipos (endoglucanase, celbiohidrolase e  $\beta$ -glucosidase) obtém-se uma melhor separação da nanofibrila induzindo uma menor despolimerização. Também com o pré-tratamento enzimático obtém-se CNF com diâmetro controlado na faixa nanométrica e um alto *aspect ratio* (Blanco et al., 2018; Lavoine et al., 2012). Um procedimento sugerido para a utilização desta metodologia é primeiramente fazer um refinamento para que aumente o inchaço da celulose tornando-a mais acessível às enzimas. De seguida, a realização da reação com as enzimas e lavagem a 80°C, a fim de parar a atividade enzimática. Finalmente a homogeneização em suspensão a 2% de peso em fibra seca (Nechyporchuk et al., 2016; Pääkkö et al., 2007; Quim Tarrés et al., 2016).

### **2.3.3. Método mecânico**

Um outro tipo de pré-tratamentos são os mecânicos, que consiste em reduzir o tamanho das fibras e produzir finos para posteriormente fazê-los passar pelo homogeneizador de alta pressão. Para os pré-tratamentos mecânicos podem ser utilizados equipamentos como refinadores de disco, moinhos PFI, *Valley beaters* e liquidificadoras, sendo que o mais utilizados é o moinho PFI. Este processo é executado a húmido (consistência de 10%) fazendo passar a pasta húmida no moinho PFI entre 10.000 a 20.000 revoluções, o que exige um alto consumo de energia elevando assim o custo total de fabrico das nanofibras (H. Lee & Mani, 2017; Mohini, Mark, & Chakraborty, 2005).

## 2.4. Polímeros

A palavra “polímero” originária do Grego, provém da união dos prefixos *poly* e *mero* que significam “muitas” e “partes”, respetivamente. O prefixo *mero* é a unidade mais simples, denominado de monómero enquanto que o polímero (ou macromolécula) resulta da acumulação de muitas unidades simples, concebendo as cadeias longas do polímero (Carraher Jr, 2017; Teegarden, 2004).

A utilização de polímeros é contemporânea dos nossos antepassados, nomeadamente das primeiras civilizações sul-americanas, os Astecas, que usavam borracha natural para produzir artigos elásticos e tecidos impermeáveis (Carraher Jr, 2017). Na Índia, há quatro mil anos atrás, utilizava-se *shellac*, uma resina excretada pelo inseto fêmea *Kerria lacca* nas árvores das florestas da Índia, como verniz de madeira. Em 1496, quando Cristóvão Colombo regressa da segunda viagem trazia consigo borracha das Ilha de São Domingos. Já no século XIX, mais precisamente em 1811, nascia a primeira fábrica de borracha em Viena. Um marco importante na ciência dos polímeros foi em 1839 quando Charles Goodyear acidentalmente deixou cair em cima de um fogão quente um pedaço de borracha misturado com enxofre. Charles observou que a borracha não derreteu mas sim carbonizou-se. Com isso descobriu a vulcanização, que seria futuramente um sucesso comercial (Carraher Jr, 2017; Utracki, 1995). Em 1833, Braconnot concebe o primeiro polímero sintético, a nitrocelulose. Presumivelmente em 1839, Simon terá sintetizado pela primeira vez poliestireno (PS), sendo que quase 100 anos depois, em 1915, a empresa alemã I.G. Farbenindustrie (IG Farben) iniciou a produção do PS colocando-o no mercado. Em 1933, foi descoberto o polietileno por E. Fawcett e R. Gibson da empresa Imperial Chemical Industries (ICI) sendo este colocado no mercado seis anos depois. Igualmente pela ICI, em 1946, foi introduzido no mercado o politereftalato de etileno (PET) descoberto por J. Whinfield e J. Dickson. Numa empresa concorrente, a DuPont, foram inventadas as poliamidas (PA) por Wallace H. Carothers em 1937, sendo introduzidas no mercado de imediato. Em suma, a ciência dos polímeros nasceu no século XIX mas só no final da década de 1930 é que atingiu o seu auge com a produção e comercialização em grande escala (Carraher Jr, 2017; Utracki, 1995; Young & Lovell, 2011).

Os dados mais recentemente publicados, referentes à produção de polímeros no mundo, mostram que esta ronda os 350 milhões de toneladas em 2017 havendo um incremento de 3,8% em relação ao ano de 2016. Nesses 350 milhões, a Europa detém uma produção de 64,4 milhões de toneladas, existindo também um aumento em relação a 2016 de cerca de 7,3%. A Europa é a segunda maior produtora mundial, precedida da China, a maior produtora, e antes da NAFTA

(*North American Free Trade Agreement*) (Association of Plastics Manufacturers, 2019). Dentro do mercado dos plásticos e a nível de consumo, a família dos bioplásticos tem tido um aumento nos últimos anos. Bioplásticos são plásticos *bio-based* e/ou biodegradáveis. *Bio-based* é o material derivado de biomassa, como por exemplo milho, celulose, *etc.* Biodegradável corresponde ao material que os microrganismos disponíveis no meio ambiente convertem em substâncias naturais, como água e dióxido de carbono. Atualmente os bioplásticos representam cerca de 1% do mercado global de plásticos e, com o crescimento contínuo verificado, prevê-se que o mercado dos bioplásticos em 2023 atinja os 2,62 milhões de toneladas, caracterizado por um crescimento de 19,5% em relação a 2018 (European Bioplastics, 2019).

Uma das classificações dos polímeros baseia-se nas espécies de monómeros que fazem parte dos mesmos. Na sua forma mais simples, ou seja, quando compostos apenas por uma espécie de monómero designam-se por homopolímeros. Como exemplos de homopolímeros apresenta-se o polietileno, polipropileno, poliestireno, *etc.* Por outro lado, os polímeros que são constituídos por mais de uma espécie de monómero são chamados de copolímeros. Existem três principais distribuições das diferentes unidades monoméricas: em bloco, alternado e aleatório. Todavia nem todas as cadeias poliméricas são lineares, podendo haver cadeias ramificadas na qual a cadeia principal dispõe de cadeias laterais ou ramos. Essas ramificações podem ser formadas pelo mesmo monómero da cadeia principal ou por monómeros diferentes, intitulados de copolímero de enxerto (Flory, 1953; Margerison & East, 1967; Teegarden, 2004; Young & Lovell, 2011). Outra estrutura de polímeros não-lineares são os polímeros reticulados que têm as cadeias conectadas umas às outras em pontos de junção. A densidade de reticulação, ou seja, o número de pontos de junção por unidade de volume confere as características do polímero (Young & Lovell, 2011).

Outra forma de classificar os polímeros é em relação ao seu comportamento termomecânico, podendo ser: termoplásticos, elastómeros e termorígidos ou termoendurecíveis. Os termoplásticos são homopolímeros ou copolímeros lineares ou ramificados, os quais detêm maior volume de produção comercial. Eles tornam-se líquidos quando sujeitos a calor e, desse modo, podem ser moldados para qualquer forma. A principal característica deste plástico é o facto dele poder ser refundido facilmente com a aplicação de calor e novamente moldado. Os elastómeros são polímeros ramificados que ao exercer uma força estes podem ser esticados até grandes extensões e ao ser retirada a força estes voltam à sua forma original. Estes polímeros degradam-se facilmente com o calor. Finalmente os termorígidos são polímeros altamente reticulados, rígidos e sofrem degradação com o calor, sendo dificilmente recicláveis (Young & Lovell, 2011).

Na indústria de plásticos o processamento do polímero consiste na conversão do material polimérico bruto (normalmente em *pellets*) no produto desejado. Existem diversos meios de processamento tais como a moldagem por compressão, a calandragem, a moldagem por sopro, entre outros. No entanto, os principais são a extrusão e a moldagem por injeção (Cantor & Watts, 2011; Xanthos, 2000) . O processamento por injeção resume-se ao aquecimento do polímero até ao ponto de fusão, fora do molde. Após esta etapa forçar-se o polímero para o interior do molde por meio de um mecanismo de pressão. A extrusão consiste em fundir o material polimérico continuamente, forçando-o a passar pelo parafuso giratório que se encontra no interior de um cilindro aquecido (Akay, 2012). Existem fundamentalmente dois géneros de extrusoras, extrusão de parafuso simples e extrusão de parafuso duplo. A extrusão de parafuso simples usa simplesmente um único parafuso dentro do cilindro para empurrar continuamente o plástico, ao passo que a extrusão de parafuso duplo consiste em dois parafusos paralelos dentro de uma câmara e é utilizada para gerar misturas de dois ou mais componentes (Cantor & Watts, 2011).

## 2.5. PLA

O Poliláctico ou *polylactic acid*, vulgarmente conhecido como PLA, é um polímero gerados através da polimerização do monómero ácido láctico (LA). O ácido láctico foi descoberto pelo químico sueco Scheele em 1780 e é um dos principais intermediários da atividade metabólica da maioria dos organismos vivos, como por exemplo dos procariontes anaeróbicos e dos humanos (Datta & Henry, 2006). Este pode ser produzido por via biológica ou síntese química. Industrialmente o ácido láctico é produzido por via biológica através da fermentação láctica com uma ampla variedade de possíveis fontes de carbono. Estas vão desde a dextrose, melão, açúcar de cana ou beterraba entre outros. A escolha da fonte de carbono está ligada com o preço, a disponibilidade e a pureza da mesma. Esta via é a mais utilizada pois, permite obter um rendimento de ácido láctico elevado e níveis de subprodutos baixos comparativamente ao processo de produção por síntese química. O processo consiste na utilização de microrganismos da espécie *Lactobacillus* tal como a *L. delbrueckii*, *L. bulgaricus*, *L. leichmanii*, entre outros, a temperaturas que oscilam entre 38 e 42 °C, com um pH entre 5.4 a 6.4 durante 2 a 4h (Datta & Henry, 2006; Jamshidian, Tehrani, Imran, Jacquot, & Desobry, 2010).

Existem dois isómeros do ácido láctico, o L(-) e o D(+) que dependendo do tipo de via em que o LA é sintetizado se encontram em proporções diferentes de cada isómero. Por via de

síntese química obtém-se iguais proporções dos dois isómeros, por outro lado, por via biológica consegue-se uma produção de 99,5% do isómero-L e 0,5% do isómero-D, pelo que a via biológica é mais seletiva. Esta é outra razão pela qual a indústria tem preferência pela via biológica, pois o isómero-L é o que tem maior valor para o fabrico de PLA com elevado grau de cristalinidade (Jamshidian et al., 2010; Murariu & Dubois, 2016).

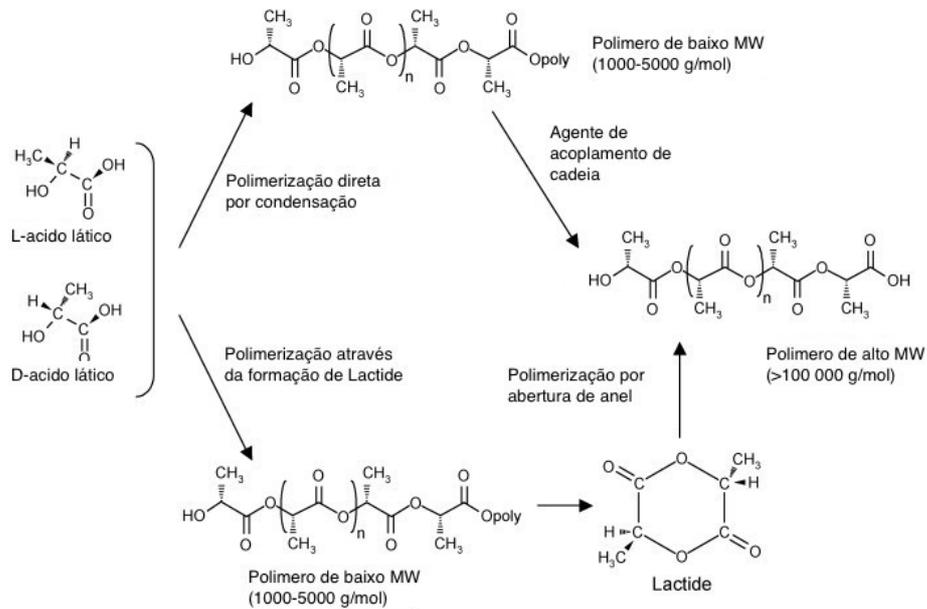
O poliácido láctico foi descoberto em 1932 por Carothers na DuPont com a remoção da água pelo aquecimento do ácido láctico sob vácuo o que originou num PLA de baixo peso molecular (Jamshidian et al., 2010). O PLA é um poliéster alifático, termoplástico, biodegradável, reciclável e biocompatível e constitui uma boa alternativa aos produtos derivados do petróleo. Dessa forma, torna-se um produto muito atrativo pelas suas características “amigas do ambiente” (Jonoobi, Harun, Mathew, & Oksman, 2010; Murariu & Dubois, 2016; Raquez, Habibi, Murariu, & Dubois, 2013). Inicialmente o PLA foi desenvolvido somente para aplicações biomédicas, como é o caso de implantes, estruturas de tecidos, suturas internas (combinado com ácido poliglicólico) (PGA), entre outras. Isto deve-se ao facto de nessa altura o custo do PLA ser elevado e não ser possível obter PLA com um grande peso molecular (Jamshidian et al., 2010; Murariu & Dubois, 2016). Com o decréscimo da aplicação de produtos com base em recurso fósseis, o PLA tem ganho grande ênfase no mercado. Hoje em dia o PLA é utilizado em vários produtos, desde os têxteis, componentes eletrónicos, automóveis, embalagens, mas a grande utilização deste é na área de embalagens de alimentos, sendo por isso considerado um plástico seguro, segundo a United State Food and Drug Administration (FDA), para estar em contacto com alimentos (Jamshidian et al., 2010; Murariu & Dubois, 2016).

Atualmente existem duas metodologias distintas para a conceção de PLA, a primeira tendo por base a policondensação direta do ácido láctico e a segunda através da polimerização por abertura do anel (ROP) da lactide (dímero cíclico do ácido láctico).

A polimerização por condensação direta do ácido láctico, como já foi referido, foi a via utilizada por Carothers. Esta consiste na esterificação do monómero ácido láctico pela adição de um solvente e posterior remoção da água condensada com recurso a temperaturas elevadas e a vácuo. Desta forma, é apenas possível obter um PLA de baixo peso molecular (MW). Esta via pode ser usada para produzir polímero de baixo peso molecular, caso seja esse o objetivo, ou para produzir um pré-polímero para posterior obtenção do PLA de grande peso molecular. A obtenção do mesmo recorre a um agente de acoplamento de cadeias, sendo que para este último

caso não é utilizada esta via (Datta & Henry, 2006; Jamshidian et al., 2010; Murariu & Dubois, 2016).

A polimerização por abertura do anel é a via mais empregue para a produção de PLA de grande peso molecular. Esta inicia-se com a policondensação do ácido láctico e seguidamente, com o auxílio de catalisadores (óxidos de estanho ou zinco), este é convertido no dímero cíclico do ácido láctico (lactide). Por outras palavras, este processo corresponde a um retrocesso da polimerização ocorrida anteriormente. No final resultam em três tipos de lactide, L-lactide, D-lactide e mesolactide, sendo que a L-lactide é o isómero preferível, pois resulta num PLA com grande grau de cristalinidade. A mistura de estereoisómero é depois purificada por destilação onde também ocorre separação dos diferentes isómeros. A combinação dos diferentes isómeros dá origem a uma vasta gama de classes de PLA com diferentes níveis de cristalinidade, por conseguinte com propriedades mecânicas distintas (Datta & Henry, 2006; Jamshidian et al., 2010; Lim, Auras, & Rubino, 2008; Murariu & Dubois, 2016). A Figura 5 mostra resumidamente as vias de produção do PLA.



**Figura 5** - Vias de produção do PLA (adaptado de Murariu & Dubois, 2016)

O PLA, apresenta boas propriedades mecânicas em relação a outros polímeros equiparáveis a este, como o poliestireno (PS), o polipropileno (PP), o polietileno (PE) e o politereftalato de etileno (PET). No entanto, o PLA destaca-se dos restantes na resistência à tração, no módulo de Young e na resistência à flexão, pela sua maior rigidez. Em relação à resistência à tração o PLA é comparável ao PET mas inferiorizando-se ao nível do alongamento de rutura com resultados inferiores a 10%, sendo uma desvantagem quando a sua aplicação

requer deformação plástica sob grande *stress*. Outra diferença entre o PET e o PLA é a temperatura de transição vítrea, sendo que o PLA detém uma menor temperatura vítrea do que o PET, podendo ser considerado uma desvantagem se as suas aplicações requerem resistência à temperatura (Murariu & Dubois, 2016). Como já foi referido anteriormente, as propriedades mecânicas do PLA estão muito relacionadas com o grau de cristalinidade deste. A fim de melhorar os pontos menos equiparáveis do PLA em relação a outros polímeros comumente utilizados, podem-se incorporar materiais nanométricos como reforço da matriz para assim conferir melhores propriedades termomecânicas (Raquez et al., 2013).

## **2.6. Compósitos reforçados com fibras**

A necessidade de melhorar as propriedades dos polímeros tem vindo a aumentar nos últimos anos devido à sua ampla gama de utilizações. Os materiais compósitos consistem numa matriz flexível (fase contínua) reforçada com um componente mais rígido (fase dispersa ou descontínua), muitas vezes material fibroso. A combinação destas duas resulta nas propriedades do compósito. Estes dois constituintes resultam em três fases, a matriz, o reforço e a interface, onde a fase mais fraca é a que determina as propriedades do material, porque será a primeira a originar a falha no material (geralmente é a matriz ou a interface) (Espinach et al., 2017). Desta forma, consegue-se obter materiais com características específicas, o que não seria possível com os materiais puros isoladamente (Carragher Jr, 2017; Young & Lovell, 2011). Contudo, o desenvolvimento de compósitos não pretende apenas a melhoria das propriedades do produto final. Existem casos em que é adicionado, por exemplo, cargas minerais inertes para reduzir o custo sem sacrificar as propriedades mecânicas.

Os compósitos podem ser de três tipos, reforçados com partículas, reforçados com fibras e estrutural. Os compósitos reforçados com partículas consistem em dispersar partículas, como por exemplo óxidos ou carbonatos numa matriz mais dúctil (Tandon & Weng, 1988). De igual modo, os compósitos reforçados com fibras resultam na dispersão de fibras, naturais ou sintéticas, numa matriz mais dúctil. Um tipo de fibras amplamente utilizado no reforço de polímeros é a fibra de vidro devido ao seu baixo custo e às boas propriedades mecânicas que estas proporcionam (Young & Lovell, 2011). Finalmente, os compósitos estruturais são formados por camadas (folhas) empilhadas umas em cima das outras, unidas por uma resina. Cada camada possui uma função específica no compósito. Os contraplacados e os esquis constituem exemplos de compósitos estruturais.

## 2.7. Nanocompósitos

Como referido anteriormente, a área dos materiais compósitos poliméricos e da nanotecnologia tem sido profundamente investigada e financiada na comunidade científica. Desta forma, surgem os materiais nanocompósitos poliméricos que são polímeros preenchidos com fibras ou partículas, possuindo uma das dimensões da fase dispersa na escala nanométrica (Jamshidian et al., 2010). Uma das vantagens de empregar nanomateriais como material de enchimento/reforço corresponde à redução da quantidade necessária do mesmo, para que sejam alcançadas elevadas propriedades mecânicas. Isto não acontece em materiais compósitos convencionais pois os materiais nanométricos têm grande área de superfície. Quando se atinge uma boa dispersão, consegue-se uma grande área de superfície, obtendo, deste modo, uma área interfacial desenvolvida. Consequentemente a mobilidade das moléculas, as suas propriedades térmicas e mecânicas podem sofrer alterações. Uma das desvantagens tanto dos nanocompósitos como dos materiais nanométricos é o impacto na saúde humana (Siqueira et al., 2010).

Dentro dos nanocompósitos, os bionanocompósitos têm emergido como potenciais materiais de interesse para a indústria, setores de pesquisa e investidores. São considerados bionanocompósitos os híbridos cuja matriz polimérica e/ou o nanomaterial de enchimento seja de fontes renováveis, biodegradáveis e/ou *bio-based*. Um material de reforço que tem despertado grande interesse são os nanocompósitos poliméricos de base celulósica.

No que diz respeito à preparação destes nanocompósitos existem três principais vias de preparação. A primeira alberga a preparação a partir de uma solução contendo o polímero e o nanomaterial dissolvido, com posterior evaporação do solvente. A segunda é a polimerização *in situ* com o monómero e o nanomaterial dispersos na solução ou no monómero líquido. Finalmente um método muito utilizado é a mistura por fusão, onde o polímero é fundido juntamente com o nanomaterial e consequentemente misturados (Raquez et al., 2013).

Contudo, a introdução de nanocelulose numa matriz polimérica não é de todo o processo mais fácil devido a limitações que esta detém. Uma das limitações é a degradação térmica da celulose aos 220°C, o que corresponde a um parâmetro limitante para algumas matrizes poliméricas. Outra restrição diz respeito à polaridade da celulose, sendo esta polar não se dispersa em meios não polares. Este facto faz com que as nanofibras se restrinjam a meios aquosos ou polares (Ghasemi, Behrooz, Ghasemi, Yassar, & Long, 2017; Siqueira et al., 2010). Esta última limitação mencionada é o principal problema para o desenvolvimento de nanocompósitos de PLA, porque dessa forma não se consegue obter uma boa dispersão e boa

interface das nanofibras. Várias técnicas têm sido desenvolvidas tal como a modificação de superfície da nanocelulose ou a utilização de compatibilizante na adesão interfacial entre o polímero e o reforço (Ghasemi et al., 2017). Todavia, a introdução de nanocelulose em meio aquoso é outro problema pois o PLA é muito sensível à hidrólise em tratamentos a altas temperaturas, sendo aceitável um máximo de 50 ppm de água neste tipo de tratamento (Murariu & Dubois, 2016). A incorporação de nanocelulose numa matriz de PLA será o desafio proposto para este trabalho devido às limitações anteriormente referidas.

### 3. Materiais e Métodos

Neste capítulo serão abordados os materiais e as metodologias utilizadas para a realização do trabalho. De uma forma geral, o trabalho consiste no reforço do PLA com nanofibras de celulose obtidas por diversos processos, a fim de melhorar as propriedades mecânicas deste. A Figura 6 esquematiza de forma resumida o trabalho realizado.

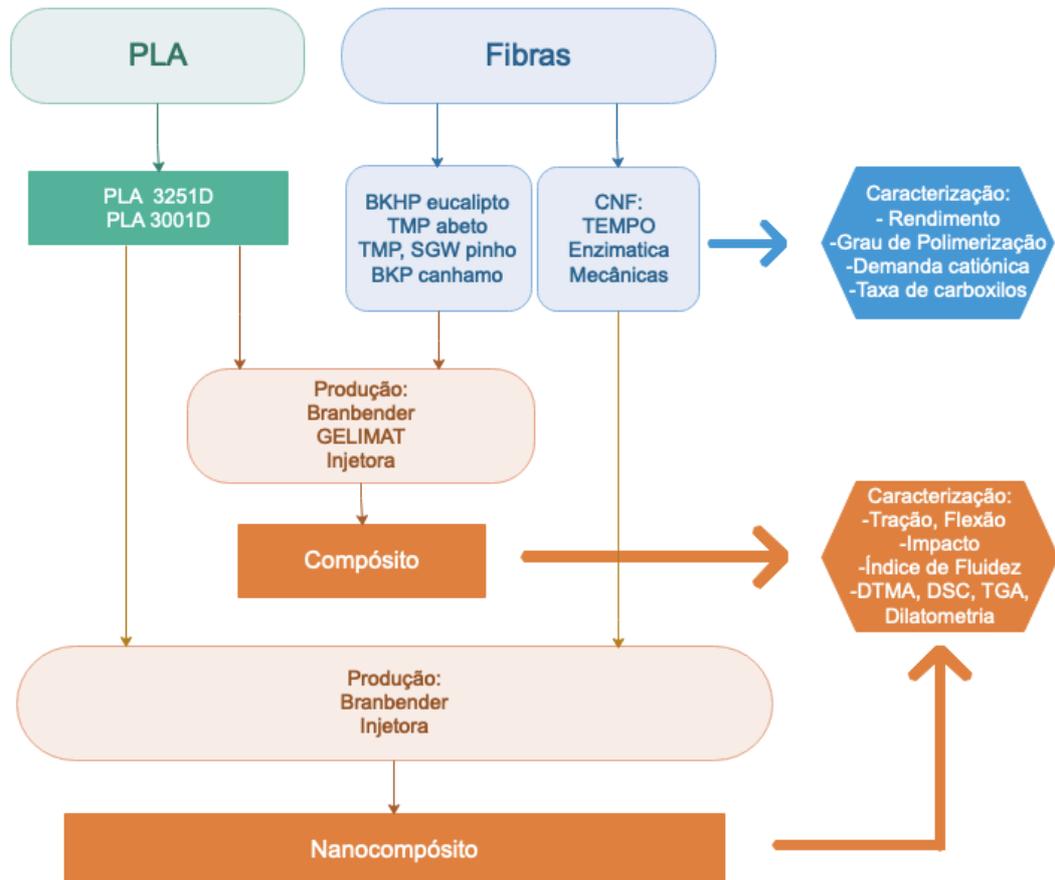


Figura 6 - Esquema resumo do trabalho

Primeiramente serão expostos os materiais utilizados nas diferentes etapas do trabalho, de seguida apresentar-se-ão os métodos e os equipamentos utilizados na preparação dos (nano)compósitos e seus constituintes e, finalmente, descrever-se-ão os testes e métodos de caracterização, tanto para o produto intermédio (PLA, CNF e fibras) como para o produto final (compósito e nanocompósitos). O material utilizado para a realização do trabalho foi graciosamente cedido pelo *Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers* (LEPAMAP) da Universidade de Girona (UdG).

### 3.1. Materiais

A produção de CNF, produção do compósito e nanocompósito e caracterização dos materiais produzidos constituíram as principais etapas na elaboração do presente trabalho. O primeiro passo foi a preparação da pasta termo-químico-mecânica para subsequente produção das CNF mecânicas. Nesta fase foi utilizado serrim de eucalipto, hidróxido de sódio e antraquinona. Para a preparação das CNF enzimáticas, recorreu-se a pasta kraft branqueada (BKHP), ácido acético, acetato de sódio e endoglucanase (NovoZym 476 da Novozymes). Já na obtenção das CNF por oxidação mediada por TEMPO usou-se pasta kraft branqueada (BKHP), hidróxido de sódio (NaOH), hipoclorito de sódio (NaClO), brometo de sódio (NaBr) e 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxil (TEMPO).

Ao nível da caracterização das pastas, foi realizada a caracterização da demanda catiónica, grau de polimerização, taxa de carboxilos e rendimento. Para realização da demanda catiónica recorreu-se ao cloreto de polidialildimetilamónio (PolyDADMAC) e etil polisulfonato de sódio (PES-Na). Por outro lado, o grau de polimerização serviu-se de cuprietilenodiamina (CED). Relativamente à taxa de carboxilo recorreu-se a azul de metileno e a uma solução *buffer* de pH=8,5.

Por fim, para a preparação e produção do compósito e nanocompósito teve-se por base PLA (Ingeos Biopolymer 3251D, 3001D e 4043D), anidrido maleico (AM), peróxido de dicumilo (DCP), 2,5-dimetil-2,5-di(tetrabutylperoxi)hexano (Luperox 101), polipropileno enxertado com anidrido maleico (MAPP), agentes de acoplamento comerciais (BYK-LP T 23746 e BYK-P 4102 da BYK), pasta kraft branqueada de eucalipto (BKHP), pasta mecânica de pinho (SGW), pasta termomecânica de abeto e pinho (TMP), pasta branqueada de cânhamo, diclorometano, etanol, tetrahidrofurano (THF), decalina, hidróxido de potássio, acetona, dímero de alquil ceteno (AKD).

### **3.2. Método de produção e preparação de CNF**

Antes da produção dos nanocompósitos, foram obtidos os diferentes tipos CNF, que irão ser incorporadas no PLA. Todas as CNF resultaram de fibra eucalipto, sendo que algumas delas tiveram pré-tratamento químico e enzimático e outras simplesmente tratamento mecânico. As CNF concebidas apenas por tratamentos mecânicos foram produzidas no laboratório desde a sua forma mais primitiva, a madeira, até às CNF, passando pelo cozimento, branqueamento, refinação e homogeneização. As restantes CNF foram produzidas a partir de folhas de pasta kraft branqueada de eucalipto proveniente da indústria de celulose.

#### **3.2.1. Moinho**

Para que o rendimento do cozimento fosse o melhor possível, o tamanho do serrim de eucalipto deveria ser homogêneo. Dessa forma, utilizou-se o moinho representado na Figura 7 de modo a obter serrim de eucalipto com um tamanho não superior a 5 mm. Esta homogeneização é importante pois assim irá facilitar a penetração e difusão dos reagentes, uniformizando a transferência de calor e de massa, diminuindo também a quantidade de incozidos.



**Figura 7 - Moinho**

#### **3.2.2. Determinação da consistência**

Antes de qualquer procedimento é necessário conhecer a quantidade de água presente nas fibras, pois só assim se consegue a quantidade exata de material fibroso desejado. Para isso utilizou-se uma balança termogravimétrica como mostra a Figura 8, que contém resistência de halogênio, permitindo aquecer uma certa quantidade de material e com isso evaporar água nela

retida. Quando o peso da amostra for constante ao longo do tempo conhecer-se-á então o teor de sólido seco presente na amostra.



**Figura 8** - Balança termogravimétrica

### 3.2.3. Cozimento

O cozimento consiste na remoção química da lenhina em condições específicas e otimizadas de modo a libertar as fibras de celulose aí existentes.

Para este cozimento recorreu-se a um reator laboratorial representado na Figura 9, utilizando-se 2 kg de serrim de eucalipto, 25% de hidróxido de sódio e 0,1% de antraquinona. A proporção de líquido/sólido foi de 6:1. O cozimento realizou-se a 160 °C durante 60 min.



**Figura 9** - Reator de pressão para cozimento

Primeiramente era imperativo medir o teor de secura presente no serrim de eucalipto com o auxílio do equipamento referido anteriormente. Recorrendo à equação 1 obtêm-se a quantidade necessária de serrim.

$$\frac{m_{seca}(g)}{\text{Teor de secura } (\%)} \times 100 = m_{necessária} \quad (1)$$

Com o auxílio da equação 2, calculou-se a quantidade de água presente na amostra de serrim. Este cálculo é importante para à posteriori determinar a quantidade de água a adicionar e ter a relação líquido/sólido desejada.

$$m_{necessário} - m_{seco} = m_{água\ serrim} \quad (2)$$

Para a quantidade mássica de hidróxido de sódio e de antraquinona recorreu-se às equações 3 e 4. Como o hidróxido de sódio é apresentado em solução, calculou-se o volume necessário com recurso à equação 5.

$$m_{seco} \times \frac{\% NaOH}{100} = m_{NaOH} \quad (3)$$

$$m_{seco} \times \frac{\% antraquinona}{100} = m_{antraquinona} \quad (4)$$

$$v_{NaOH} = \frac{m_{NaOH}}{C_{NaOH}} \quad (5)$$

Finalmente estimou-se, a partir da equação 6, a quantidade de água a adicionar para ter a razão de líquido/sólido desejado

$$v_{água} = v_{total\ de\ água} - v_{água\ do\ serrim} \quad (6)$$

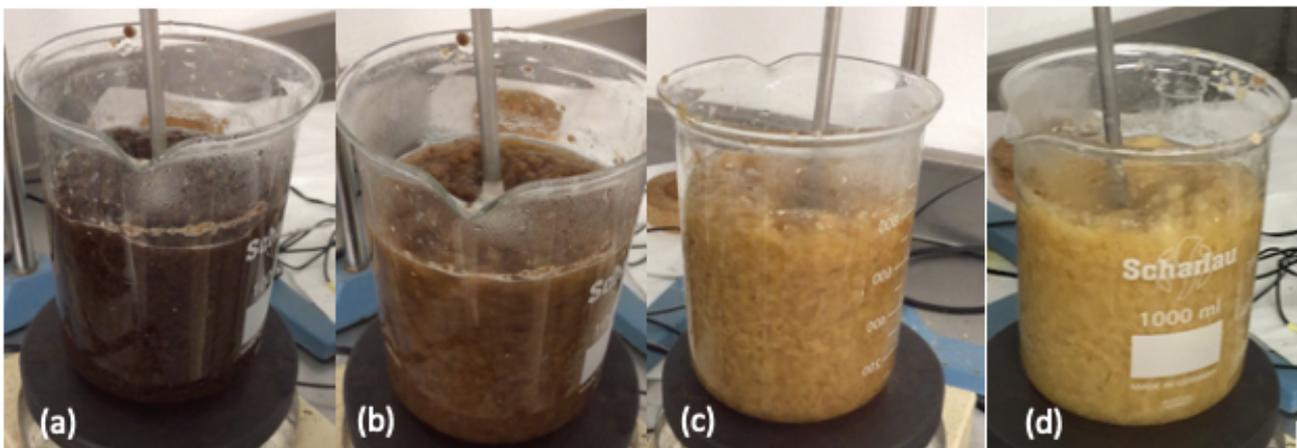
onde  $m_{seca}$  corresponde à massa de serrim desejado totalmente seca,  $m_{necessária}$  é a quantidade de serrim necessária para obter a massa desejada de serrim seco,  $m_{água\ serrim}$  é a quantidade de água presente na massa de serrim,  $m_{NaOH}$ ,  $v_{NaOH}$  e  $C_{NaOH}$  é a massa necessária, volume e concentração de hidróxido de sódio, respetivamente,  $m_{antraquinona}$  é a quantidade de

antraquinona,  $V_{\text{água}}$ ,  $V_{\text{total de água}}$  e  $V_{\text{água do serrim}}$  corresponde ao volume de água necessário adicionar ao reator, volume de água necessário e o volume de água presente na massa de serrim, respetivamente.

### 3.2.4. Branqueamento

Prolongar o cozimento para obter uma pasta com menor teor de lenhina possível não é uma boa opção, pois ao prolongar muito o cozimento haverá uma diminuição do rendimento e das propriedades mecânicas da pasta. Ao longo do tempo a velocidade de deslenhificação diminui, mas por outro lado, a velocidade de degradação dos polissacarídeos permanece constante. Desse modo, para obter uma pasta com o menor teor de lenhina e outros componentes corados, a pasta crua passa por um processo de branqueamento. O branqueamento aumenta a brancura da pasta através da remoção da lenhina e extratáveis residuais. Este processo é maioritariamente realizado com reagentes à base de oxigénio ou cloro livre (Carvalho, 1999).

Neste trabalho obtiveram-se quatro pastas distintas: pasta crua, pasta com um estágio de branqueamento, pasta com dois estágios de branqueamento e pasta com três estágios de branqueamento. Estes estágios de branqueamento foram feitos com 8% de hipoclorito de sódio (NaClO) em função da quantidade mássica de pasta seca, com razão de líquido/sólido de 10:1, a  $\text{pH} > 10$  e a uma temperatura de 70 °C. A Figura 10 exhibe as etapas do branqueamento ocorridos no trabalho.



**Figura 10** - Quatro etapas de branqueamento. (a) pasta crua; (b) pasta com 1 branqueamento; (c) pasta com 2 branqueamentos; (d) pasta com 3 branqueamentos

### 3.2.5. Desintegrador laboratorial

As CNF com pré-tratamento enzimático e oxidação mediada por TEMPO foram obtidas a partir de folhas de pasta industriais. Essas folhas de pasta são simplesmente fibras de celulose branqueadas e secas em forma de folhas para melhor armazenamento e transporte. Quando secas as fibras voltam a estabelecer ligações entre si, o que não é a forma mais eficaz para trabalhar as mesmas. Por essa razão recorreu-se a um desintegrador de 2 litros para desintegrar as fibras e voltar a separá-las. Introduziu-se 30 g de pasta seca durante 15 min a uma velocidade de 3000 rpm.

Este tipo de tratamento mecânico não provoca qualquer tipo de alteração morfológica e química na fibra.

### 3.2.6. Refinador PFI

Para a produção de CNF mecânicas e enzimáticas foi utilizado um refinador PFI (Figura 11). O refinador PFI aplica forças de cisalhamento à fibra, com efeito na fibrilação interna e externa e corte das fibras (Mohini et al., 2005). Primeiramente pesou-se 30 g de pasta seca e garantiu-se uma consistência de 10% na suspensão de fibras. Para as CNF enzimáticas foram utilizadas 4000 revoluções. Já no caso das CNF mecânicas, como estas só sofreram processos meramente mecânicos, usaram-se 20 000 revoluções no refinador PFI.

O processo das CNF enzimáticas exigiu menos revoluções em comparação com as CNF mecânicas, pois a refinação das enzimáticas permite libertar as microfibrilas na superfície possibilitando um ataque enzimático à posteriori mais eficiente. Deste modo, consegue-se atacar as zonas mais internas da fibra.



**Figura 11** - Refinador PFI

### 3.2.7. Pré-tratamento enzimático

O pré-tratamento enzimático foi um dos métodos utilizados neste trabalho. Este é um pré-tratamento com consumo energético muito reduzido.

Para este método foi utilizado o reator a 50°C e uma consistência de suspensão de fibra de 5% em massa (Figura 12). Antes desta ser colocada no reator foi refinada num refinador PFI a 4000 revoluções, a fim de facilitar a ação das enzimas na fibra. O pH foi corrigido com acetado de sódio e ácido acético para um valor de 5. Adicionou-se 320g de endoglucanase (NovoZyme 476) por cada tonelada de fibra. A reação decorreu durante 2h e 15 min e no final desse tempo as fibras foram colocadas no banho a 80°C para findar a reação enzimática.



Figura 12 - Reator aquecido

### 3.2.8. Pré-tratamento com oxidação mediada por TEMPO

Como já foi referido anteriormente, o pré-tratamento com oxidação mediada por TEMPO é muito popular a nível laboratorial, devido essencialmente às propriedades das nanofibras obtidas, tal como a transparência e elevado rendimento. Contudo, existem desvantagens no que diz respeito aos reagentes usados, porque alguns deles possuem um custo elevado.

Neste procedimento foi utilizado um recipiente de 5L, colocando-se fibra branqueada numa consistência de aproximadamente 1%, onde tinha sido previamente dissolvido o catalisador TEMPO (0,016 g /g fibra seca) e brometo de sódio (0,1 g /g fibra seca). Para alcançar uma boa dispersão misturou-se durante aproximadamente 15 min. Posto isto, adicionou-se o hipoclorito de sódio (10 mmol/ g fibra seca) lentamente e procurou-se manter a reação com o pH=10, controlando-a com hidróxido de sódio. A reação finalizou quando o pH se manteve constante no valor de 10.

Com o auxílio da equação 7, calculou-se a quantidade de hipoclorito necessária.

$$v_{NaClO}(mL) = m_{fibra} \times \frac{10 \text{ mmol}_{NaClO}}{1 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \times \frac{74,44 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1}{C (\%)_{NaClO}/100} \times \frac{1 \text{ mL}}{\rho_{NaClO}} \quad (7)$$

### 3.2.9. Homogeneização

Por fim, o último passo na produção das CNF foi a homogeneização. Este processo consiste em desfibrilar e quebrar as fibras presentes na suspensão até à faixa nanométrica com recurso a alta pressão e forças de impacto. Os pré-tratamentos são essenciais neste passo, pois sem eles seria quase impossível fazer passar fibras pelo homogeneizador, havendo muitas obstruções ao longo do processo e maior desgaste no equipamento.

Nesta fase do trabalho utilizou-se um homogeneizador de bancada, o GEO Niro Soavi da serie PANDA Plus 2000 (Figura 13). Este equipamento consegue operar até um máximo de 2000 bar e um caudal de 9 L/h, ainda assim, nunca foram ultrapassados os 1000 bar.

A consistência da suspensão de fibras empregue nesta etapa, de qualquer uma das suspensões anteriormente referidas, foi de 2%, sendo que ao fim de 6 passagens (3 a 300 bar e 3 a 600 bar) as fibras pré-tratadas com oxidação mediada por TEMPO tornaram-se muito viscosas dificultando as últimas 3 passagens a 900 bar.



**Figura 13** - Homogeneizador GEO Niro Soavi, PANDA Plus 2000

De seguida é apresentada na Tabela 2 um resumo com as CNF produzidas neste trabalho.

**Tabela 2** - Resumo das CNF produzidas

Identificação da CNF	Fonte	Grau de oxidação (mmol de NaClO/g <sub>fibra</sub> )	Enzima (g <sub>enz</sub> /ton <sub>fibra</sub> )	Refinação PFI (nº de revoluções)	Homogeneizador	
					Passagens	Pressão (bar)
CNF 0 0 etapa de branqueamento	Serrim eucalipto	-	-	20 000	3	300
					3	600
					3	900
CNF 1 1 etapa de branqueamento		-	-	20 000	3	300
					3	600
					3	900
CNF 2 2 etapa de branqueamento		-	-	20 000	3	300
					3	600
					3	900
CNF 3 3 etapa de branqueamento	-	-	20 000	3	300	
				3	600	
				3	900	
CNF enz	Pasta kraft branqueada de eucalipto	-	320	4 000	3	300
					3	600
					3	900
CNF T		10	-	-	3	300
					3	600
					3	900

### 3.2.10. Preparação das CNF

Este subcapítulo abordará a preparação das CNF antes de serem incorporadas na matriz polimérica. Uma vez que as CNF são um material hidrofílico e o PLA é um material hidrofóbico o passo referido toma extrema importância. A incorporação direta das CNF sem um tratamento prévio conduziria a uma má dispersão das mesmas na matriz polimérica, o que foi confirmado.

A metodologia à qual se recorreu para a hidrofobização das CNF foi o método de modificação com dímero de alquil ceteno (AKD), conferindo assim um carácter hidrofóbico às CNF. O mecanismo consiste em bloquear os grupos -OH presentes na superfície da fibra de celulose de modo a evitar qualquer tipo de ligação dos hidrogénios com a água (Bardet & Bras, 2014; Delgado-Aguilar, González Tovar, et al., 2016).

Através da modificação química foram preparadas CNF sem e com AKD (8% de AKD em massa) em suspensão aquosa. Algumas destas CNF foram colocadas num liofilizador, a fim de remover o solvente.

Devido à degradação hidrolítica do PLA na presença de água e a altas temperaturas, a remoção ou troca de solvente é importante. Dessa forma, outro passo usado na preparação das

CNF foi a troca de solvente. Para isso recorreu-se a CNF com pré-tratamento de oxidação mediada por TEMPO e retirou-se 6 g em fibra seca para a posterior preparação de um nanocompósito. Preparou-se uma solução aquosa contendo as CNF num recipiente próprio da centrifugadora e acrescentou-se igual volume de acetona. Após agitação vigorosa colocou-se os recipientes na centrifugadora durante 10 min a 10.000 rpm. Ao fim de 10 min removeu-se o sobrenadante e voltou-se a colocar na centrifugadora nas mesmas condições. No final desta segunda centrifugação removeu-se novamente o sobrenadante e adicionou-se novamente acetona para perfazer uma suspensão de 2% em massa de CNF.

### 3.3. Preparação de compósitos e nanocompósitos

Inicialmente preparou-se o PLA para a incorporação das fibras e nanofibras prontas anteriormente. Também foi nesta fase que se prepararam as fibras de cânhamo. Esta etapa baseia-se essencialmente na remoção da água residual existente em equilíbrio com o meio envolvente, que poderá surtir efeitos na produção de compósitos e nanocompósitos à posteriori.

#### 3.3.1. Estufa e câmara climática

Com o intuito de remover água residual das fibras e do PLA recorreu-se a uma estufa de laboratório (Figura 14b), onde a temperatura é mantida aproximadamente a 80°C. O material aí colocado, tanto fibras como PLA, permaneceram, no mínimo, 12h no seu interior.

Após a produção dos provetes, estes têm de permanecer 48h numa câmara climática (Figura 14a) de laboratório, onde a temperatura é de 22°C.



Figura 14 - Câmara climática (a) e estufa (b)

### 3.3.2. Brabender

A Brabender Plastograph® é adequada para uma ampla variedade de aplicações, desde misturador de lotes pequenos de polímeros, copolímero e compósitos, ensaios de torque com variação da temperatura, simulação em escala laboratorial do processamento de polímeros, ensaios de tempos de fusão, entre outros ensaios. (Brabender GmbH & Co. KG, 2017)

Com o auxílio da Brabender Plastograph® prepararam-se as misturas entre a matriz polimérica e as fibras. Este equipamento consiste numa câmara com aproximadamente 55 cm<sup>3</sup>, onde o material cru é introduzido por uma abertura no topo da câmara. Aqui, o material é homogeneizado por ação de duas lâminas de mistura que giram em sentidos opostos para o interior da câmara. O número de rotações é programável, possuindo um máximo de 150 rpm (Brabender GmbH & Co. KG, 2017). Como a câmara de mistura é aquecida, o processo de amolecimento e conseqüentemente o de mistura é por aquecimento.

Neste caso trabalhou-se com uma velocidade de 60 rpm a uma temperatura de 180°C. O tempo de residência do material dentro do equipamento varia com o tipo de amostra a produzir. De cada amostra foram produzidos 300g. O equipamento é exibido na Figura 15.



**Figura 15** - Brabender Plastograph®

### 3.3.3. Gelimat™

A Gelimat™ resumidamente é um misturador baseado no princípio da termocinética de alta velocidade. Esta máquina é constituída por uma câmara de mistura cilíndrica, com um eixo rotativo central contendo um dado número de elementos de mistura (ou lâminas) (Figura 16a) em diferentes ângulos posicionados estrategicamente de modelo para modelo. A alimentação desta é realizada através de um parafuso rotativo, pertencente ao eixo, a montante da câmara ou diretamente através de uma porta no topo da câmara dependendo do modelo. A descarga é realizada por meio de uma porta na parte inferior desta (Dusatec INC, 2013).

O processamento consiste em submeter o material a uma turbulência extremamente elevada com auxílio do elemento de mistura, que irá dispersar o material e promover o aumento exponencial da temperatura. Esse aumento repentino da temperatura é devido ao impacto contra a parede da câmara, contra as lâminas e contra o próprio material. O material consegue atingir temperaturas elevadas muito rapidamente, por exemplo, temperaturas de 140 °C a 250 °C podem ser alcançadas de 8 a 25 segundos. Este facto constitui uma grande vantagem para materiais sensíveis a tempos de residência a temperaturas elevadas. Outra vantagem deste equipamento é o consumo de energia requerido para a formação do produto que ronda os 0,04 kW/lb de material, ao invés dos métodos mais convencionais que rondam os 0,06 a 0,12 kW/lb de material (Dusatec INC, 2013).

O equipamento aqui mencionado e utilizado é a Gelimat da empresa Draiswerke INC, representado na Figura 16b.

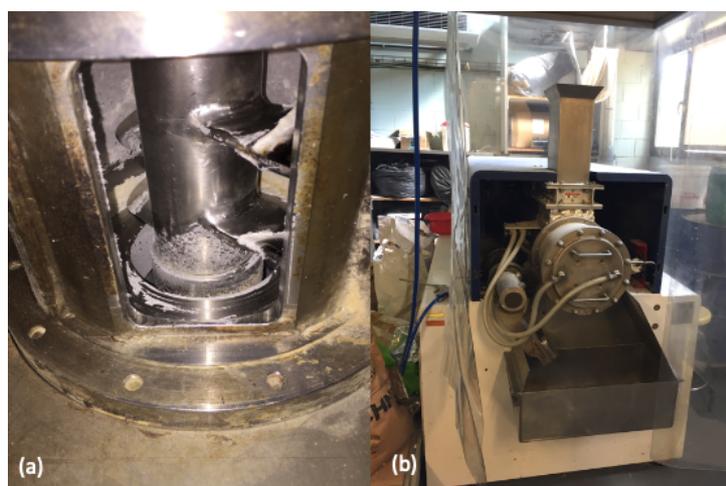


Figura 16 - Gelimat

### 3.3.4. Moinho para polímeros

Tal como as fibras, os tamanhos dos grãos de polímero/ copolímero requerem também uma uniformização. Para tal necessita-se de um equipamento para esse efeito, neste caso um moinho (Figura 17). Após a passagem pelo moinho, já é possível inserir o material na injetora para posterior formação dos provetes.



Figura 17 - Moinho para polímeros

### 3.3.5. Máquina de moldagem por injetora

O processamento final do material produzido anteriormente consiste em obter os provetes (Figura 18b) para os ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto. Posto isto o trabalho prosseguiu com os ensaios dos mesmos. Aqui operou-se na Arburg Allrounder 220M 350-90 representada na Figura 18a.



Figura 18 - (a) Injetora Arburg Allrounder 220M 350-90; (b) Provetes de ensaio de tração e flexão

Este tipo de equipamento é o mais utilizado a nível industrial para o processamento de polímeros. A injetora é constituída essencialmente por 3 partes, a unidade de injeção, o molde

e o sistema de fixação. A unidade de injeção é o componente que prepara o material por aquecimento, fundindo o plástico que posteriormente é transferido para o molde através de pressão. Este também pode ser denominado por plastificador. O sistema de fixação é simplesmente o sistema que abre e fecha o molde.

Os passos principais de produção neste tipo de equipamento é a plastificação do material, fundindo-o por aquecimento, a injeção, onde o material fundido anteriormente é injetado com um volume controlado no molde fechado sob pressão também controlada. Após preenchimento do molde, o material é mantido sob pressão para que não haja refluxo para a unidade de injeção e assim permitir compensar o volume de material injetado devido à solidificação deste. O passo seguinte é o arrefecimento ou aquecimento, dependendo do tipo de material usado, de forma a obter rigidez suficiente para a sua ejeção do molde. Finalmente, procede-se à libertação da peça pela abertura do molde. Após a libertação da peça o molde volta a fechar e repete-se o ciclo novamente (Rosato & Rosato, 2000).

### **3.3.6. Extração da fibra do compósito**

Para a análise e caracterização das fibras após processo de incorporação na matriz polimérica, procedeu-se à sua extração do compósito. Para a extração foi usado um Soxhlet e tetrahydrofurano como solvente. Primeiramente cortou-se um provete em pequenas frações, estas foram colocadas dentro de um filtro de celulose e depois inseridas no Soxhlet. A extração decorreu durante 24h. Após a extração das fibras, estas foram retiradas do filtro, lavadas com água e acetona e colocadas em suspensão aquosa para posterior caracterização.

### **3.4. Caracterização**

Após a produção das CNF, compósitos e nanocompósitos pelos procedimentos atrás descritos, efetuou-se a sua caracterização. Para a caracterização das CNF procedeu-se à determinação do rendimento, da demanda catiónica, do grau de polimerização, da transmitância e da taxa de carboxilos. No que diz respeito à caracterização dos materiais compósitos e nanocompósitos executaram-se ensaios mecânicos tais como a resistência à tração, flexão, impacto (Charpy) análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varrimento, análise termomecânica dinâmica, dilatométrica e índice de fluidez.

A massa necessária de fibra para cada teste, tendo em consideração a consistência, foi obtida aplicando a equação 8:

$$m_{\text{real}} = \frac{m_{\text{necessária}}}{(\%) \text{ teor de secura}} \times 100 \quad (8)$$

### 3.4.1. Rendimento de fibrilação

De forma a caracterizar o nível do rendimento de fibrilação, recorreu-se a uma centrifugação (4500 rpm, 20 min) de uma suspensão de nanofibras (0,1% em massa de fibra), de modo a separar a fração nanométrica da fração não nanométrica. A fração nanométrica retida no sobrenadante foi removida do recipiente, pesada e seca num forno a 105 °C durante 24h ou até o seu peso ser constante. Posto isto, foi calculado o rendimento usando a equação 9.

$$\text{rendimento}(\%) = \left(1 - \frac{m_{\text{sobrenadante seco}}}{m_{\text{amostra diluida}} \times \text{conteúdo de sólidos}(\%)}\right) \times 100 \quad (9)$$

### 3.4.2. Demanda Catiónica

A determinação da demanda catiónica (CD) foi realizada por meio de um detetor de carga de partículas Mütek PCD 04. O volume do polímero aniónico PES-Na consumido no ensaio foi utilizado para calcular a demanda catiónica com a equação 10. O procedimento é explicado no Anexo 1A.

$$CD = \frac{(C_{\text{polyD}} \times V_{\text{polyD}}) - (C_{\text{PES-Na}} \times V_{\text{PES-Na}})}{m_{\text{amostra seca}}} \quad (10)$$

A demanda catiónica polyDADMAC é apresentada em  $\mu\text{eq} / \text{g}$ , onde  $C_{\text{polyD}}$  corresponde à concentração de polímero catiónico (1 meq / mL),  $V_{\text{polyD}}$  ao volume usado de polímero catiónico usado (mL),  $C_{\text{PES-Na}}$  e  $V_{\text{PES-Na}}$  diz respeito à concentração do polímero aniónico (1 meq / mL) e volume utilizado de polímero aniónico (mL), respetivamente. A  $m_{\text{amostra seca}}$  equivale ao peso seco da amostra (g) (Serra et al., 2017).

### 3.4.3. Taxa de Carboxilos

A taxa de carboxilos, ou seja, a quantidade média em mmol dos grupos -COOH existentes por grama de fibra, foi determinada através do método de absorção azul metileno. Findo o processamento descrito no Anexo 1B, procedeu-se a análise da amostra num espectrofotómetro UV-Vis (Shimadzu UV-160A-Vis) medindo-se o teor de azul de metileno. A taxa de carboxilos foi então calculada com o recurso à equação 11:

$$CC = \frac{7,5 - MB_{na}}{0,00313 \times m_{amostra\ seca}} \quad (11)$$

onde a taxa de carboxilos (CC) representa a média de mmol de grupos de -COOH por grama de CNF,  $MB_{na}$  equivale à quantidade de azul de metileno não absorvido (mg) e  $m_{amostra\ seca}$  equivale ao peso seco da amostra (g) (da Silva Perez, Montanari, & Vignon, 2003; Frasc, Stana-Kleinschek, Ribitsch, Sfiligoj-Smole, & Kreze, 2004).

### 3.4.4. Transmitância

A avaliação da transmitância das suspensões de CNF foi realizada com o auxílio de um espectrofotómetro Shimadzu UV-160A-Vis (Figura 19). Para isso foi preparada uma pequena suspensão de fibras (0,1% em peso) e de seguida levada ao aparelho, mediante prévia agitação de modo que haja boa dispersão e seja medido na faixa do visível de 400-800 nm.



**Figura 19** - Espectrofotómetro Shimadzu UV-160A-Vis

### 3.4.5. Índice Kappa

A medição do Índice Kappa (IK) decorreu segundo a norma TAPPI T 236 om-99. Primeiramente prepararam-se as soluções de ácido sulfúrico a 2M, iodeto de potássio a 1M, permanganato de potássio a 0,02M, tiosulfato de sódio a 0,2M e a solução de amido a 2g/L. Seguidamente realizaram-se titulações aos reagentes, de modo a conhecer a concentração exatas destas. Com recurso a uma tabela onde se expõe valores de massa de pasta correspondentes a um dado valor de IK, inicialmente, supôs-se um dado valor de IK e desintegrou-se a quantidade de pasta necessária. De seguida adicionou-se o permanganato de potássio e o ácido sulfúrico ao mesmo tempo. Passados 10 min de reação, adicionou-se 10 mL de iodeto de potássio e o amido como indicador. Finalmente titulou-se com tiosulfato de sódio. O procedimento mais detalhado segue no anexo 1C.

### 3.4.6. Grau de Polimerização

A determinação do grau de polimerização efetuou-se segundo a norma UNE 57-039-92. Este foi determinado a partir da medição da viscosidade intrínseca, utilizando um viscosímetro de *Ostwald* e dissolvendo a amostra de fibras em etilenodiamina de cobre II. O grau de polimerização foi calculado recorrendo à equação 12:

$$\eta = K * M^a \quad (12)$$

onde  $\eta$  corresponde à viscosidade intrínseca, M massa molecular, K e  $a$  são constantes, assumindo-se valores de  $K=2,28$  e  $a = 0,76$  (María Evangelina Vallejos et al., 2016).

### 3.4.7. Índice de fluidez

Para a determinação do índice de fluidez seguiu-se as especificações da norma ISO-1133. Este teste foi realizado a 180 °C e 210 °C, com uma carga de 2,16 kg e 5 kg respetivamente. Após secagem e corte das amostras em porções com cerca de 2 mm, com o auxílio do moinho, estas foram introduzidas pelo topo do aparelho num canal aquecido de comprimento igual ao aparelho, onde o material é fundido. No fundo deste, encontra-se um capilar de 8 mm de comprimento e 2,096 mm de diâmetro, onde, com o auxílio de um peso, o material é forçado a passar. O caudal mássico através do capilar, entre duas marcas do aparelho distanciadas conforme definido pela norma ISO-1133, é determinado e expresso em g/10 min como valor do índice de fluidez.

### 3.4.8. Determinação de grupos anidrido maleico livres

Este teste promove a determinação dos grupos anidrido maleicos (AM) que não reagiram com a matriz polimérica. Neste teste pressupõe-se que os grupos carboxilos que existem são unicamente provenientes do anidrido maleico. Recorreu-se a uma titulação ácido-base para a sua determinação. Primeiramente colocou-se aproximadamente 1g de PLA enxertado com AM (PLA-g-AM) em diclorometano para libertar os grupos AM não reagidos. Adicionou-se etanol fazendo-se precipitar o PLA-g-AM livre de grupos AM não reagidos. O precipitado permaneceu na estufa durante 24h de modo a evaporar todos os resíduos do processo anterior. Em paralelo preparou-se uma solução de 0,01M KOH. Finalmente realizou-se a titulação, voltando a dissolver o precipitado em 50 mL de diclorometano, retirando 10 mL dessa solução e titulando-a com o KOH e etanol. Com a ajuda da equação 13, procedeu-se à determinação da quantidade de grupos de AM não reagidos.

$$mg_{COOH}/g_{PLA} = \frac{V_{KOH}(mL) \times \frac{0,01 mL}{1000 mL} \times \frac{1 eq KOH}{1 mL KOH} \times \frac{1 eq AM}{1 eq KOH} \times \frac{1 mL AM}{2 eq AM} \times \frac{98 g}{1} \times \frac{50}{10} \times 1000}{m_{inicial}(g)} \quad (13)$$

### 3.4.9. Teste de tração e flexão

Os testes de tração e flexão dos materiais poliméricos foram realizados usando uma máquina de teste universal (DTC-10 da IDMttest), com uma célula de carga de 5 kN apresentada na Figura 20. As condições dos testes e as amostras regem-se segundo as especificações padrão ASTM D 638 para o teste de tração, e auxiliado com um extensómetro para a determinação do módulo de Young, e ASTM D 790 para a flexão. Antes das amostras serem testadas foram armazenadas na câmara climática a 23°C e 50% de humidade relativa durante 48h, especificações requeridas pela norma ASTM D 618. Os parâmetros determinados com estes testes foram a resistência à tração ( $\sigma_t$ ), o módulo de Young ( $E_t$ ), a deformação ( $\epsilon_t$ ), a resistência à flexão ( $\sigma_f$ ), o módulo de flexão ( $E_f$ ) e o alongamento ( $\epsilon_f$ ).



**Figura 20** - Máquina de teste universal

#### **3.4.10. Teste de resistência de impacto**

Os testes de impacto executaram-se com o auxílio do aparelho de ensaios de impacto (Charpy) (Figura 21). Para o teste Charpy, recorreu-se ao pêndulo Charpy de 2,074 kg e 382 mm de comprimento de braço que foi libertado de uma certa altura, impactando com o provete a velocidade e energia constante. No decorrer do teste foram ensaiadas provetes com e sem um pequeno corte (entalha), onde o ensaio com entalha foi executado mediante a norma ASTM D6110. O resultado deste teste apresenta-se em energia por unidade de área ( $\text{kJ/m}^2$ ).



**Figura 21** - Máquina de impacto Charpy

### 3.4.11. Micromecânica

O estudo da micromecânica teve como objetivo a avaliação da influência das propriedades das fases e seus conteúdos nas propriedades dos compósitos. Para entender melhor as propriedades mecânicas dos compósitos é importante obter as propriedades intrínsecas das fibras (reforço) e da interface entre a matriz polimérica e o reforço. Um dos grandes problemas é a determinação do valor da resistência intrínseca à tração da fibra, devido à reduzida dimensão desta ou, para fibras com maior dimensão como as de cânhamo, o facto de os valores obtidos apresentarem desvios muito grandes nos resultados. Os modelos de micromecânica são uteis e confiáveis para a determinação dessas propriedades intrínsecas (Del Rey et al., 2017; Espinach et al., 2017).

O estudo da interface entre a matriz e o reforço foi realizado segundo três modelos. O primeiro modelo corresponde à regra modificada das misturas (mRoM) expressa pela equação 14. Este modelo linear pode ser aplicado pois existe uma relação praticamente linear entre a resistência do material e a quantidade de fibra adicionada.

$$\sigma_t^c = f_c * \sigma_t^f * V^f + (1 - V^f) * \sigma_t^{m*} \quad (14)$$

onde  $\sigma_t^c$  e  $\sigma_t^f$  representam a resistência à tração do compósito e intrínseca da fibra respetivamente,  $\sigma_t^{m*}$  é a contribuição da resistência à tração da matriz na fratura,  $V^f$  corresponde à fração volumétrica de reforço no compósito,  $f_c$  diz respeito ao fator de compatibilidade.

O segundo modelo usado foi o modelo de Kelly e Tyson, a partir da seguinte equação 15, onde  $\chi_1$  é o fator de orientação pois é quase impossível fazer um alinhamento perfeito das fibras na matriz,  $\tau$  corresponde à resistência interfacial,  $d^f$  é o diâmetro da fibra,  $l_i^f$  e  $l_j^f$  representam os comprimentos das fibras.

$$\sigma_t^c = \chi_1 \left( \sum \left[ \frac{\tau * l_i^f * V_i^f}{d^f} \right] + \sum \left[ \varepsilon_t^c * E_t^f * V_j^f \left( 1 - \frac{\varepsilon_t^c * E_t^f * d^f}{4 * \tau * l_j^f} \right) \right] \right) + (1 - V^f) * \sigma_t^{m*} \quad (15)$$

O modelo dos autores divide os reforços em categorias, as fibras subcríticas e as supercríticas, dependendo do seu comprimento. Foi com este modelo que se dividiu as fibras nessas duas categorias, consoante a contribuição destas na resistência à tração do compósito. Nele também é dito que a força de tração empregue no compósito é transferida da matriz para as fibras através de tensões de cisalhamento e, quanto maior for a fibra, maior será a força acumulada até à quebra. Desse modo, a resistência intrínseca à tração é alcançada, coincidindo também com o comprimento crítico do reforço (Joan Pere López, Méndez, El Mansouri, Mutjé, & Vilaseca, 2011; Reixach, Franco-Marquès, et al., 2013).

O terceiro modelo aqui usado foi o modelo de Hirsch. Com ele determinou-se o módulo intrínseco de Young da fibra de reforço. A seguinte equação apresenta o modelo referido anteriormente:

$$E_t^C = \beta * (E_t^F V^F + E_t^m (1 + V^F)) + (1 - \beta) \frac{E_t^F * E_t^m}{E_t^m V^F + E_t^F (1 - V^F)} \quad (16)$$

onde  $E_t^C$ ,  $E_t^m$  e  $E_t^F$  correspondem ao módulo de Young do compósito, da matriz e da fibra, respetivamente. Por outro lado,  $V^F$  equivale à fração de volume do reforço e  $\beta$  determina a transferência de tensão entre a fibra e a matriz, assumindo um valor de 0,4 para fibras naturais (Reixach, Franco-Marquès, et al., 2013).

#### 3.4.12. Determinação do comprimento e diâmetro da fibra

A determinação e distribuição do comprimento e diâmetro das fibras após extração do compósito foi determinada com o auxílio de um analisador MORFI (Techpap, Grenoble, France). Preparou-se uma suspensão aquosa com 1 % em peso de fibras e colocou-se no aparelho a analisar durante aproximadamente 5 min.

#### 3.4.13. Determinação de densidade

A medição da densidade do composto foi efetuada com um picnómetro e água destilada serviu como líquido de referência, segundo a norma ISO 118-3. Avaliou-se a densidade da fibra com recurso à equação 17:

$$\rho^C = \frac{\omega^C}{\left( \left( \frac{\omega^m}{\rho^m} \right) + \left( \frac{\omega^f}{\rho^f} \right) \right)} \quad (17)$$

As variáveis  $\omega^c$ ,  $\omega^m$  e  $\omega^f$  correspondem ao peso do compósito, da matriz e da fibra respectivamente. Por outro lado,  $\rho^c$ ,  $\rho^m$  e  $\rho^f$  simbolizam a densidade do compósito, da matriz e da fibras respectivamente (Reixach, Espinach, et al., 2013).

#### **3.4.14. Análise termomecânica dinâmica (DMTA)**

A técnica em causa, através de pequenas tensões e deformações oscilantes exercidas ao material, é capaz de caracterizar as propriedades viscoelásticas deste. Estas tensões e deformações são exercidas na região viscoelástica linear, onde o aumento do *stress* efetuado sobre o material, resulta num aumento proporcional na tensão. O DMTA para além de ser uma técnica muito versátil a nível de caracterização, também é um técnica não destrutiva (Jones, Tian, Abu-Diak, & Andrews, 2012).

As medidas de DMTA foram realizadas em um equipamento modelo Netzsch DMTA 242C, equipado com um controlador TASC 414/ 3A.

#### **3.4.15. Análise termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica caracteriza os sistemas tendo em consideração as mudanças nas propriedades físico-químicas em temperaturas elevadas, como por exemplo, a mudança do peso da amostra em função do aumento da temperatura. Esta técnica também é muito útil para a determinação das composições do material através da decomposição deste a altas temperaturas (Coats & Redfern, 1963; Wei, 2001). Para esta análise utilizou-se o equipamento TGA / 851 Mettler Toledo.

#### **3.4.16. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)**

A calorimetria diferencial de varrimento constitui uma ferramenta analítica para a caracterização física dos polímeros, permitindo definir a temperatura de fusão, cristalinidade, mudanças de entalpia e entropia, caracterização a nível de transição vítrea, entre outras. Com o conhecimento da capacidade calorífica, é possível determinar propriedades importantes do material em análise (Schick, 2009).

O DSC foi realizado com o auxílio do equipamento DSC 8230-B de análise térmica Perkin-Elmer, com um sistema de arrefecimento com nitrogénio líquido.

### **3.4.17. Dilatometria**

A dilatometria consiste na medição das alterações dimensionais do material (contração, expansão) em função da temperatura. Esta técnica pode ser usada para o estudo dos limites de usabilidade e de compatibilidade com outros materiais, dados cruciais para a determinação das condições ótimas de fabrico do material ou ainda da utilização do mesmo (Instituto Pedro Nunes, 2019).

### 3.5. Resumo dos compósitos elaborados

Apresenta-se na Tabela 3 um resumo dos materiais compósitos produzidos neste trabalho.

**Tabela 3** - Resumo dos compósitos produzidos

	Identificação da amostra	Descrição
Matriz	PLA1	PLA 3251D (High MW)
	PLA 2	PLA 4043D (High MW)
	PLA 3	PLA 3001D (Low MW)
Agentes de acoplamento	AG1	PLA 3 + (3% AM + 0,2% DCP)
	AG2	PLA 3 + (15% AM + 0,8% DCP)
	AG3	PLA 3 + (0,5% Luperox 101 + 2% AM)
	AG4	PLA 3 + (0,5% Luperox 101 + 4% AM)
Compósitos	C1	PLA1 + 2% AG1
	C2	PLA1 + 4% AG1
	C3	PLA1 + 6% AG1
	C4	PLA1 + 20% BKHF eucalipto
	C5	PLA1 + 2% AG1 + 20% BKHF eucalipto
	C6	PLA1 + 4% AG1 + 20% BKHF eucalipto
	C7	PLA1 + 6% AG1 + 20% BKHF eucalipto
	C8	AG2 + 20 % BKHF eucalipto
	C9	PLA1 + 20% SGW Pinho
	C10	PLA1 + 30% SGW Pinho
	C11	PLA1 + 6% AG1 + 20% SGW Pinho
	C12	PLA1 + 30% TMP Abeto
	C13	PLA1 + 6% AG2
	C14	PLA1 + 6% AG2 + 30% TMP Abeto
	C15	PLA1 + 12% AG2 + 30% TMP Abeto
	C16	PLA1 + 12% AG2 + 30% TMP Abeto (AG2 em solução)
	C17	PLA1 + 12% AG4 + 30% TMP Abeto (30 min de mistura)
	C18	PLA1 + 12% AG4 + 30% TMP Abeto (10 min de mistura)
	C19	PLA1 + 12% AG3 + 30% TMP Abeto (30 min de mistura)
	C20	52,5% PLA1 + 17,5% AG2 + 30% TMP Abeto
	C21	PLA1 + 12% BYK 410212 + 30% TMP Abeto
	C22	PLA1 + 12% T23746 + 30% TMP Abeto
	C23	PLA1 + 2,5% CNF 2
	C24	PLA1 + 1% CNF T (Solvente – acetona)
	C25	PLA1 + 1% CNF 2 (Liofilizadas)
	C26	PLA1 + 20% BKP cânhamo
	C27	PLA1 + 30% BKP cânhamo
	C28	PLA 2 + 30% Fios de cânhamo
	C29	PLA 2 + 30% TMP Pinho
	C30	PLA 2 + 20% TMP Pinho

PLA – Políácido láctico; AG – Agente de acoplamento; BYK 410212 e T23746 – Agentes de acoplamento comerciais; C – Compósito; CNF – Nanofibras de celulose; TMP – Pasta termomecânica; SGW – Pasta mecânica; BKP – Pasta kraft branqueada; BKHF – Pasta kraft branqueada de fibra curta; DCP – Peróxido de dicumilo; AM – Anidrido maleico; Luperox 101 – 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane; MW – Peso molecular



## 4. Resultados e discussão

Neste capítulo discutir-se-á os resultados obtidos à medida que estes forem apresentados. Primeiramente serão apresentados os resultados das caracterizações químicas das CNF's a nível de taxa de carboxilos, grau de polimerização, demanda catiónica e rendimento, sendo que permitirão a seleção das CNF's com melhores propriedades para posterior aplicação na matriz polimérica. Esta caracterização também serve para entender melhor as propriedades que as CNF's conferem ao material nanocompósito.

Seguidamente serão expostos os resultados das caracterizações dos materiais compósitos e nanocompósitos aqui produzidos. Esta caracterização é essencialmente a nível das propriedades mecânicas como a resistência mecânica (tração, flexão, impacto) e o seu comportamento perante temperaturas baixas e altas. Com isto a influência dos diferentes tipos de fibras será estudada e discutida.

### 4.1. Caracterização das fibras e nanofibras

Como já foi referido anteriormente, neste trabalho foi realizado um cozimento de serrim de eucalipto num processo químico-termo-mecânico (CTMP) no qual alguns parâmetros foram analisados após o processo apresentando-se na Tabela 4.

**Tabela 4** - Caracterização morfológica, IK e rendimento para CTMP de eucalipto produzido

Amostra	Diâmetro (µm)	Comprimento (mm)	Elemento fino (% em comprimento)	Índice Kappa	Rendimento (%)
CTMP Eucalipto	19,5	0,31	3,7	51,02	55,6

Pode notar-se que os comprimentos das fibras diminuíram significativamente após o processo, tendo em conta os dados bibliográficos para a fibra de eucalipto pura (entre 0,8 a 1,4 mm). Em relação aos elementos finos (elementos abaixo dos 0,2 mm de comprimento), estes não são elevados neste processo, constituindo assim um ponto positivo. Contudo, um lado menos positivo aqui é o facto do índice Kappa estar nos 51,02, ou seja, a nível de deslenhificação não é muito eficiente. Finalmente o rendimento total do processo está dentro dos valores esperados para este tipo de processamento.

Uma vez concluído o processo de produção dos vários tipos de CNF's, fez-se uma caracterização conforme descrito anteriormente quanto ao rendimento de fibrilação, transmitância a 600 nm, taxa de carboxilos, grau de polimerização e demanda catiónica. Essa caracterização é apresentada na Tabela 5.

**Tabela 5** - Caracterização química das CNF's

Amostra	Transmitância 600 nm (%)	Taxa de carboxilos ( $\mu\text{eq.g/g}$ )	Demanda catiónica ( $\mu\text{eq.g/g}$ )	Grau de polimerização	Rendimento de fibrilação (%)
CNF T	79	1094	1657	261	96,13
CNF Enz	47	41,6	264	311	38,2
CNF 0	4,3	37,1	245	534	18,8
CNF 1	5,4	37,3	248	529	19,3
CNF 2	9,4	37	245	530	19,4
CNF 3	16,8	37,2	268	521	20,1

O rendimento de fibrilação é mais elevado nas CNF's obtidas por oxidação mediada por TEMPO do que nas produzidas por hidrólise enzimática ou até mesmo nas obtidas por processos somente mecânicos. Os rendimentos das CNF's conseguidas por hidrólise enzimática e oxidação mediada por TEMPO são valores concordantes com outros trabalhos, variando estes entre 30 a 40% para a hidrólise enzimática (Quim Tarrés et al., 2016) e superior a 95% para a oxidação mediada por TEMPO (Delgado-Aguilar, González Tovar, et al., 2015; Saito, Kimura, Nishiyama, & Isogai, 2007). As CNF's oxidadas mediadas por TEMPO possuem um rendimento muito elevado, isto deve-se ao facto de existir formação de grupos carboxilos carregados negativamente no carbono C6 da cadeia de celulose, o que faz que haja repulsões entre fibras, proporcionando uma maior individualização das microfibrilas após homogeneização. No caso das CNF's obtidas por hidrólise enzimática, estas têm um rendimento de fibrilação menor que as CNF's T porque a hidrólise enzimática atua principalmente nas regiões amorfas da fibra, existindo assim um decréscimo maior no tamanho do que no diâmetro. É de notar que o processo de branqueamento não influenciou significativamente o rendimento de fibrilação, o que demonstra que praticamente todo o

hipoclorito de sódio foi utilizado no branqueamento, não havendo oxidação das fibras (Delgado-Aguilar, González, et al., 2016).

O valor do rendimento de fibrilação é diretamente proporcional ao valor da transmitância, ou seja, quanto maior for o rendimento maior é o valor da transmitância, o que é visível neste caso. O valor da transmitância depende do comprimento de onda e do tamanho das fibras a analisar, pois a luz espalha-se mais quando esta se aproxima do tamanho da fibra. Como era de prever, as CNF's com maior transmitância são as CNF's oxidadas por TEMPO, em seguida vêm as CNF's hidrolisadas enzimaticamente e finalmente, com valores mais baixo, as CNF's obtidas por processos puramente mecânicos. A maior transmitância nas CNF T deve-se ao maior número de nanofibras com tamanho abaixo do comprimento de onda analisado.

Na demanda catiónica estão associados dois principais fenómenos em relação à quantidade de polímero catiónico. Considere-se uma certa quantidade de polímero catiónico adicionado, uma parte dele é adicionado por troca iónica entre os grupos carboxilos da fibra e a outra parte é adsorvida à superfície da fibras por ligações de hidrogénio e forças de Van der Waals (Q Tarrés et al., 2016).

No caso da demanda catiónica é possível observar que segue um pouco o mesmo comportamento do rendimento de fibrilação. A demanda catiónica aumenta com o tipo de pré-tratamento que as fibras levaram, sendo que as CNF's obtidas puramente por processos mecânicos são as que contêm menor demanda catiónica. Por outro lado, as CNF's oxidadas por TEMPO são as que têm maior valor. É de notar que existe uma grande diferença nas CNF's oxidadas por TEMPO em relação às restantes. Este facto deve-se ao aumento da área de superfície específica da fibra, à maior densidade de grupos hidroxilos expostos e consequentemente maiores cargas negativas, o que leva a uma adsorção superior do polímero catiónico. Em relação à influência do branqueamento, houve um aumento ligeiro com o aumento das etapas de branqueamento. Assumindo que a energia mecânica associada à homogeneização das CNF's mecânicas em cada amostra com diferentes etapas de branqueamento foi a mesma, pode concluir-se que a lenhina tem influência na adsorção do polímero catiónico pela superfície da fibra e consequentemente prejudica na nanofibrilação.

Em relação à taxa de carboxilos, esta está relacionada com a quantidade de grupos -COOH presentes na superfície das fibras, e portanto, no que diz respeito às CNF's mecânicas este valor permanece praticamente constante com as sucessivas etapas de branqueamento, o que permite afirmar que o aumento subtil da demanda catiónica por parte destas está associado principalmente à adsorção do polímero catiónico à superfície da fibra. A grande taxa de

carboxilos nas CNF's oxidadas por TEMPO está associado à elevada quantidade de grupos carboxílicos, característico deste tipo de CNF's.

O grau de polimerização diminui com o aumento do número de ligações glicosídicas quebradas na cadeia de celulose. Pela observação dos resultados obtidos, é de notar que a amostra que tem o menor grau de polimerização são as CNF T, resultado já esperado devido às condições alcalinas pelas quais estas passaram durante o seu processamento. Esta despolimerização pode ser explicada por dois possíveis mecanismos. O primeiro mecanismo constitui a formação de grupos aldeídos no C6, como estrutura intermediária do processo alcalino ocorrendo a  $\beta$ -eliminação, já o segundo mecanismo baseia-se na possibilidade de despolimerização durante a dissolução das CNF's com o cuprietenodiamina no ensaio da viscosidade, devido à presença residual de grupos aldeídos no C6 (Serra et al., 2017). A amostra constituída pelas CNF Enz reduziu muito o grau de polimerização devido ao princípio de funcionamento das endoglucanases que atuam nas zonas amorfas da fibras, cortando as ligações  $\beta$ -1-4 e, desse modo, gera-se corte, fibrilação externa e fibrilas na suspensão (Delgado-Aguilar, Tarrés, et al., 2015). É de referir que o baixo grau de polimerização, em qualquer amostra de CNF's aqui produzidas, está também relacionado com a grande força de cisalhamento que é exercida nas fibras durante o processo de homogeneização.

## **4.2. Caracterização mecânica dos materiais nanocompósitos**

Como já exposto anteriormente, um dos grandes desafios do presente trabalho seria a incorporação das nanocelulose na matriz polimérica de PLA devido às diferentes polaridades entre a matriz e as fibras. Para além disso, as CNF's devem ser adicionadas na matriz polimérica em suspensão diluída porque quando secas estas formam ligações entre si, o que impossibilita a sua dispersão pela matriz. Neste caso, o tipo de solvente também poderá acarretar algumas dificuldades uma vez que a matriz de PLA é muito sensível à hidrólise em tratamentos a altas temperaturas (Murariu & Dubois, 2016).

A Tabela 6 mostra alguns dos ensaios mecânicos testados nos nanocompósitos conseguidos. Infelizmente, apesar das muitas tentativas de incorporação dos vários tipos de CNF's aqui produzidos, não foi possível obter os provetes com condições aceitáveis. Estes provetes apresentavam uma fragilidade muito grande e fragmentavam-se assim que saíam do equipamento de moldagem por injeção, impossibilitando desta forma os testes mecânicos posteriores.

**Tabela 6** - Resistência à tração, módulo de Young e alongamento dos nanocompósitos

Amostra	$E_t^{\circ}$ (GPa)	$\sigma_t^{\circ}$ (MPa)	$\varepsilon_t^{\circ}$ (%)
PLA1	3,34±0,05	51,20±0,12	3,21±0,17
PLA1 + 2,5% CNF 2 (C23)	2,59±0,04	44,04±0,40	3,18±0,07
PLA1 + 1% CNF T (solvente acetona) (C24)	2,70±0,06	45,44±2,98	2,70±0,57
PLA1 + 1% CNF 2 (liofilizadas) (C25)	2,61±0,03	47,59±1,34	3,80±0,14

Pode observar-se que houve uma redução das propriedades mecânicas nos nanocompósitos em relação à matriz. Esta verifica-se uma vez que os solventes utilizados durante o processamento de incorporação das CNF's degradaram a cadeia de PLA. Constatase também que quando estas são introduzidas liofilizadas, ou seja, sem solvente, existe uma diminuição da resistência à tração e módulo de Young. Isto é justificável devido à formação de aglomerados de CNF's no seio da matriz de PLA, provocando assim uma diminuição nas propriedades mecânicas (Nakagaito, Fujimura, Sakai, Hama, & Yano, 2009). Por fim, nota-se que a adição de CNF's melhorou/manteve o alongamento de rutura, como relatado em outros trabalhos (Herrera, Mathew, & Oksman, 2015).

### 4.3. Caracterização mecânica dos materiais compósitos

A utilização de materiais fibrosos naturais em materiais compósitos tem como principal objetivo obter um material que combine as propriedades destes dois materiais heterogêneos, como por exemplo a otimização da resistência à tração. Existem parâmetros que influenciam a resistência de um material, como é o caso da natureza da fibra, do *aspect ratio* da fibra, da quantidade de material de reforço usado, do ângulo de orientação deste em relação à direção da força, da resistência da matriz e da qualidade da interface fibra/matriz (Granda, Espinach, et al., 2016).

Já foi referido em outros trabalhos que o reforço de polipropileno (PP) com fibras SGW usando anidrido maleico como agente de acoplamento apresenta resultados notáveis, com um aumento de 47% na resistência à tração comparado com a matriz de PP (Joan P López et al., 2012). Para além disto, consegue-se também uma boa progressão linear na resistência à tração em PLA reforçado com BKSF sem agente de acoplamento, adicionando éter dimetílico de

dietileno glicol para promover a boa dispersão das fibras na matriz polimérica, como relatado em outros trabalhos (Granda, Espinach, et al., 2016).

Neste sentido, o trabalho começou por testar PLA reforçado com BKHF de eucalipto com agente de acoplamento. Primeiramente foi preparado o PLA de baixo peso molecular (PLA 3) com agente de acoplamento, com 3% de anidrido maleico (AM) e 0,2% de peróxido de dicumilo (DCP) na Brabender Plastograph. Avaliou-se o efeito de diferentes percentagens deste agente de acoplamento na matriz polimérica (PLA1) sem fibras. Os resultados da resistência à tração ( $\sigma_t^c$ ), deformação à rutura ( $\varepsilon_t^c$ ), módulo de Young ( $E_t^c$ ), resistência à flexão ( $\sigma_f^c$ ), deformação à flexão ( $\varepsilon_f^c$ ) e módulo da flexão ( $E_f^c$ ) são apresentados na Tabela 7.

É de referir que a quantidade de agente de acoplamento relaciona-se com a quantidade de fibra adicionada e não com o total do compósito.

**Tabela 7** - Resistência à tração e flexão, módulo de Young e flexão e deformação de tração e flexão na matriz polimérica com diferentes percentagens de PLA modificado (relativo a 30 % de fibra)

Amostra	$E_t^c$ (GPa)	$\sigma_t^c$ (MPa)	$\varepsilon_t^c$ (%)	$E_f^c$ (GPa)	$\sigma_f^c$ (MPa)	$\varepsilon_f^c$ (mm)
PLA1	3,34±0,05	51,20±0,12	3,21±0,17	2,78±0,20	69,21±1,89	3,51±0,28
PLA1/ 2%AG1 (C1)	3,93±0,11	57,61±1,31	2,87±0,09	3,53±0,15	83,50±2,64	3,70±0,37
PLA1/ 4%AG1 (C2)	3,68±0,16	56,81±1,47	2,99±0,15	3,06±0,18	81,50±1,47	3,94±0,07
PLA1/ 6%AG1 (C3)	3,65±0,15	47,69±2,19	2,66±0,28	3,08±0,07	77,21±1,73	3,76±0,08

Atendendo aos dados da Tabela 7, conclui-se que houve um aumento na resistência à tração quando adicionadas pequenas quantidades de agente de acoplamento, concordante com outros trabalhos (Sombatsompop, Yotinwattanakumtorn, & Thongpin, 2005; Takase & Shiraishi, 1989). Quando a quantidade de agente de acoplamento (AG1) aumenta na matriz polimérica (PLA1), ocorre uma redução das propriedades mecânicas. Este facto pode ser explicado devido à pequena interação entre a matriz polimérica e o agente de acoplamento (pior emaranhamento físico das cadeias de PLA), culminando numa redução do peso molecular do PLA 3 quando este é funcionalizado (Sombatsompop et al., 2005). A extrusão reativa entre o PLA 3, anidrido maleico e o peróxido de dicumilo resulta na diminuição do peso molecular do PLA em consequência da degradação térmica e da presença de radicais livres do peróxido de

dicumilo. Estes radicais livres quebram as cadeias de PLA aleatoriamente, diminuindo assim o seu peso molecular. Para além do peso molecular, a polidispersividade pode aumentar (Nyambo, Mohanty, & Misra, 2011).

O aumento do módulo de tração e a diminuição do alongamento estão associados ao uso do agente. Quando este é adicionado o compósito aumenta a sua rigidez (Chun, Husseinsyah, & Osman, 2013). Este aumento é também a razão pela qual a resistência à flexão diminui e o módulo de flexão aumenta progressivamente com a adição do mesmo.

**Tabela 8** - Resistência à tração e flexão, módulo de Young na matriz polimérica com fibra e diferentes percentagens de PLA modificado

Amostra	$E_t^c$ (GPa)	$\sigma_t^c$ (MPa)	$\varepsilon_t^c$ (%)
PLA1 / 20% BKHF <sub>auc</sub> (C4)	3,33±0,20	59,35±1,26	2,65±0,15
PLA1 / 2% AG1 / 20% BKHF <sub>auc</sub> (C5)	3,21±0,29	56,76±1,40	2,52±0,04
PLA1 / 4% AG1 / 20% BKHF <sub>auc</sub> (C6)	3,27±0,07	58,69±2,98	2,60±0,19
PLA1 / 6% AG1 / 20% BKHF <sub>auc</sub> (C7)	3,38±0,02	58,35±2,73	2,77±0,20
AG2	2,03±0,17	25,54±1,40	2,99±0,11
AG2 / 20% BKHF <sub>auc</sub> (C8)	3,75±0,54	57,64±1,70	2,55±0,28

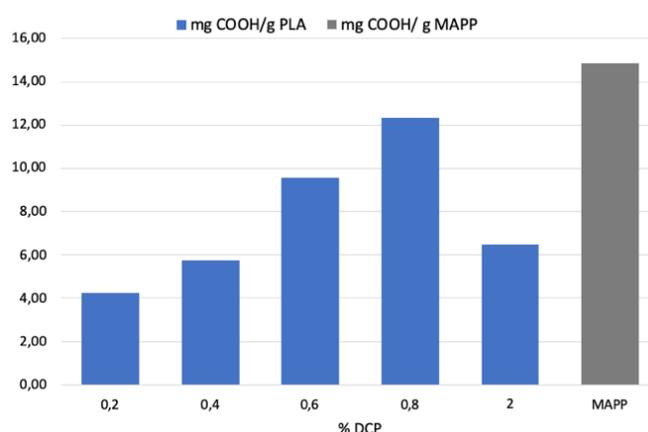
A resistência à tração dos compósitos com fibra incorporada teve um aumento, mas não muito significativo (Tabela 8). A incompatibilidade entre a matriz e o reforço (fibra) é umas das razões pelas quais o aumento não foi significativo, visto que a matriz tem carácter hidrofóbico e a fibra carácter hidrofílico, contribuindo assim para a fraca ligação interfacial. A outra razão é a dificuldade de dispersão da fibra na matriz polimérica, em virtude da formação de ligações de hidrogénio entre fibras (Granda, Espinach, et al., 2016). Por outro lado, o aumento da resistência à tração no compósito, em relação à matriz, está relacionado com a contribuição das fibras na mistura.

Ao ser incorporado o agente de acoplamento, os resultados não foram os esperados. Com a adição deste, notou-se uma ligeira diminuição na resistência à tração, acompanhada depois de uma estabilização, com o aumento da quantidade de agente de acoplamento. Esta estabilização da resistência à tração, tal como esperado, advém da saturação da interface das fibras pelo

copolímero (Zhu, Liu, & Zhang, 2012). Os diferentes tamanhos moleculares entre a matriz e o agente de acoplamento poderão estar na origem do decréscimo verificado.

Com a finalidade de estudar a possibilidade de interação entre a fibra e o agente de acoplamento não ser boa, realizou-se um ensaio com apenas PLA funcionalizado e fibra, apresentado nos ensaios AG2 e AG2 / 20% BKHF<sub>euc</sub> da Tabela 8. Os resultados obtidos neste ensaio foram os esperados, constatou-se um incremento de 125% em relação ao PLA funcionalizado quando adicionado 20% de fibra branqueada de eucalipto. Este aumento significativo é justificado pela reação entre os grupos anidrido maleico do PLA funcionalizado (PLA-g-AM) e os grupos hidroxilos provenientes da superfície da fibra, originando ligações covalentes entre a fibra e o PLA-g-AM (Koay, Husseinsyah, & O, 2013; Sombatsomop et al., 2005). Desta forma, deduz-se que o problema do pequeno aumento das propriedades mecânicas está relacionado com a dispersão das fibras e com a interação entre o agente de acoplamento e a matriz polimérica.

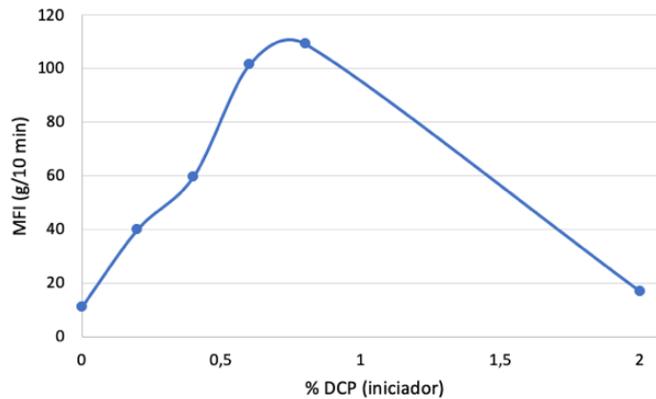
Um agente de acoplamento muito utilizado e estudado é o polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (MAPP) graças aos seus bons resultados ao nível da interação entre a fibra e a matriz (Li & Matuana, 2003). Desse modo, e com a finalidade de descobrir a relação ótima entre peróxido de dicumilo e anidrido maleico, prepararam-se diversas amostras com diferentes concentrações de iniciador e calculou-se a quantidade de AM reagido, apresentando os resultados na Figura 22.



**Figura 22** - mg AM incorporadas por grama de PLA com diferentes % de DCP

Pela observação da Figura 22 nota-se que existe um incremento da quantidade de AM ligados ao PLA com o aumento de DCP até 0,8% deste, sendo este último o valor ótimo. Com

um aumento progressivo da concentração de DCP, há uma diminuição das ligações com o AM. Estes valores foram comparados com o MAPP e o que se aproxima mais deste é o que detém a concentração de 0,8%. Além da concentração, também se estudou a relação da fluidez, representado esquematicamente na Figura 23.



**Figura 23** - Índice de fluidez relativo à variação da quantidade de DCP

Em relação à fluidez, como é observável pela curva presente na Figura 23, à medida que se aumenta a quantidade de DCP, o material enxertado de AM torna-se mais fluido. Este facto deve-se, como já referido anteriormente, ao corte das cadeias do polímero por ação dos radicais livres do iniciador. No entanto, quando há uma aumento brusco de iniciador, a fluidez diminui pois o polímero torna-se rígido (Coltelli, Bronco, & China, 2010).

A dispersão das fibras pela matriz polimérica poderá ser problemática devido ao carácter hidrofílico desta e o carácter hidrofóbico da matriz. Por isso, alguns estudos indicam que a presença de lenhina promove a dispersão da fibra pela matriz (Granda, Espinach, et al., 2016). Fez-se um estudo com pastas com maior teor de lenhina, apresentando-se os resultados na Tabela 9.

**Tabela 9** - Resistência à tração, módulo de Young e alongamento na matriz polimérica com fibra SGW<sub>Pinho</sub> com e sem agente de acoplamento

Amostra	$E_t^c$ (GPa)	$\sigma_t^c$ (MPa)	$\varepsilon_t^c$ (%)
PLA1 / 20% SGW <sub>Pinho</sub> (C9)	3,42±0,14	56,26±1,30	3,01±0,03
PLA1 / 30% SGW <sub>Pinho</sub> (C10)	3,47±0,10	58,19±1,02	3,08±0,02
PLA1 / 6% AG1 / 20% SGW <sub>Pinho</sub> (C11)	3,20±0,02	55,45±0,76	2,86±0,05

Pela observação da Tabela 9 verifica-se que as propriedades mecânicas do compósito não adquiriram qualquer melhoria com a adição de fibras com lenhina. As fibras SGW são fibras obtidas por destroçamento de toros por processo mecânico à pressão atmosférica e, desse modo, conservam-se todos os constituintes da madeira. Esta situação leva a crer que o excesso de lenhina poderá estar a bloquear os grupos hidroxilos da fibra, impedindo a interação entre fibra, PLA-g-AM e matriz.

Neste sentido, escolheu-se pasta TMP que, em comparação com as pastas SGW, apresenta um menor teor de lenhina. No processamento das TMP, as aparas antes de sofrerem destroçamento mecânico são previamente tratadas com vapor, removendo alguma parte dos elementos não celulósicos. Pela observação da Tabela 10 a utilização da pasta TMP revelou-se uma boa opção, existindo um aumento de 38,6% em relação ao PLA1 na resistência à tração. O facto deste tipo de fibras ser mais rígido do que as que sofrem tratamento químico é uma das justificações para este aumento. Por outro lado, o menor teor de lenhina em relação às SGW melhora a adesão fibra-matriz e permite que haja uma melhor dispersão das fibras pela matriz (Peltola, Pääkkönen, Jetsu, & Heinemann, 2014).

**Tabela 10** - Resistência à tração, módulo de Young e alongamento na matriz polimérica com fibra TMP<sub>Abeto</sub> com e sem agente de acoplamento

Amostra	$E_t^c$ (GPa)	$\sigma_t^c$ (MPa)	$\varepsilon_t^c$ (%)
PLA1 / 30% TMP <sub>Abeto</sub> (C12)	4,11±0,28	70,96±1,05	2,76±0,007
PLA1 / 6% AG2 / 30% TMP <sub>Abeto</sub> (C14)	3,96±0,02	68,55±0,27	2,83±0,07
PLA1 / 12% AG2 / 30% TMP <sub>Abeto</sub> (C15)	3,79±0,37	65,47±1,95	2,6±0,21
52,5% PLA1 / 17,5% AG2 (relativo ao total)/30 % TMP <sub>Abeto</sub> (C20)	3,95±0,38	67,28±1,03	2,49±0,06
PLA1 / 12% AG2 / 30% TMP <sub>Abeto</sub> (impregnado a fibra com AG2)(C16)	3,77±0,10	56,74±2,41	2,09±0,12
PLA1 / 12% AG4 / 30% TMP <sub>Abeto</sub> (30 min de mistura)(C17)	4,51±0,10	71,09±0,51	2,06±0,12
PLA1 / 12% AG4 / 30% TMP <sub>Abeto</sub> (10 min de mistura)(C18)	3,34±0,16	61,38±1,35	2,95±0,15
PLA1 / 12% AG3 / 30% TMP <sub>Abeto</sub> (30 min de mistura)(C19)	4,10±0,14	67,55±1,91	2,59±0,06
PLA1 / 12% BYK 4102 / 30% TMP <sub>Abeto</sub> (C21)	4,06±0,07	64,30±1,67	2,72±0,03
PLA1 / 12% T23746 / 30% TMP <sub>Abeto</sub> (C22)	4,26±0,20	68,03±0,81	2,43±0,17

A adição de um agente de acoplamento culminou na diminuição das propriedades mecânicas do compósito, facto justificável pela interação entre a matriz e o agente de acoplamento. Ainda foi testado o aumento brusco do agente de acoplamento, adicionando 17,5% de agente em relação ao total do compósito ao invés dos 6%, 12% relativo à quantidade de fibra, o que não surtiu nenhum benefício. Isto porque quando existe um excesso de PLA-g-AM ao redor da fibra, origina-se um auto-entrelaçamento entre si e não em relação à matriz polimérica, ocorrendo deslizamento das fibras dentro da matriz (Jaafar et al., 2018). Com isto, estudou-se uma forma diferente de misturar o agente de acoplamento, dissolvendo-o em tetrahidrofurano e juntando essa solução com as fibras, para posteriormente misturar as fibras impregnadas em solução com a matriz de PLA. Em relação a este ensaio, não se alcançou qualquer melhoria.

Alguns estudos socorreram-se de outro iniciador (luperox 101) para a produção do PLA-g-AM (Nyambo et al., 2011). Agora com o novo iniciador, estudou-se o tempo de mistura entre a matriz, agente de acoplamento e fibra, assim como as propriedades mecânicas do compósito. Pela análise da Tabela 10 pode-se concluir que o tempo de mistura afetou positivamente as propriedades mecânicas, pois o aumento da permanência da mistura no equipamento leva a uma melhor dispersão das fibras na matriz. Também se observou que o incremento de 2% para 4% de AM proporcionou uma pequena melhoria nas propriedades mecânicas, pela ocorrência de mais ligações de anidrido maleico com as fibras. Por fim, testaram-se agentes de acoplamento comerciais (BYK-P 4102 e BYK-LP T 23746), mas infelizmente não se obtiveram os resultados esperados.

Porém, podemos verificar que entre o compósito composto por PLA1 / 12% AG4 / 30% TMP<sub>Abeto</sub> (30 minutos de mistura) e o compósito PLA1 / 30% TMP<sub>Abeto</sub>, as propriedades mecânicas (principalmente a resistência à tração) não variam muito. Assim sendo, os compósitos formulados posteriormente foram produzidos sem adição de agente de acoplamento, pois a sua adição, segundo os resultados obtidos, não compensa os gastos energéticos e de reagentes.

A utilização de fibra longa no compósito tem menos eficácia no reforço do que a fibra curta, tal como exposto na Tabela 11. Isso pode ser verificado pelo incremento da resistência à tração entre a matriz e o compósito das fibras curtas (TMP<sub>Abeto</sub>) e das fibras longas (TMP<sub>Pinho</sub>). Os compósitos reforçados com 30 % de TMP de Pinho tiveram um aumento na resistência à tração de 15,5% em relação à matriz e os compósitos reforçados com 30% de TMP de Abeto tiveram um aumento de 38,5% em relação à matriz. Esta diferença ocorre pois as fibras de

pinho, de maior tamanho, têm a tendência a entrelaçarem entre si formando aglomerados de fibras. Esses aglomerados de fibras aprisionam ar e proporcionam a formação de áreas livres, sendo estas pontos de fragilidade para o compósito (Tonoli et al., 2010).

**Tabela 11** - Resistência à tração, módulo de Young e alongamento na matriz polimérica com fibra de cânhamo e  $TMP_{Pinho}$  sem agente de acoplamento

Amostra	$E_t^c$ (GPa)	$\sigma_t^c$ (MPa)	$\varepsilon_t^c$ (%)
PLA1	3,34±0,05	51,20±0,12	3,21±0,17
PLA2	3,82±0,11	63,13±1,40	3,28±0,07
PLA2 / 20% $TMP_{Pinho}$ (C30)	-	68,77±0,96	-
PLA2 / 30% $TMP_{Pinho}$ (C29)	6,51±0,17	72,94±1,04	2,7±0,08
PLA1 / 20% Cânhamo branqueado (C26)	5,78±0,04	70,7±0,38	2,74±0,56
PLA1 / 30% Cânhamo branqueado (C27)	7,56±0,03	77,75±0,82	2,56±0,09
PLA2 / 30% Fios de cânhamo (3 mm) (C28)	6,89±0,07	55,73±0,59	2,02±0,07

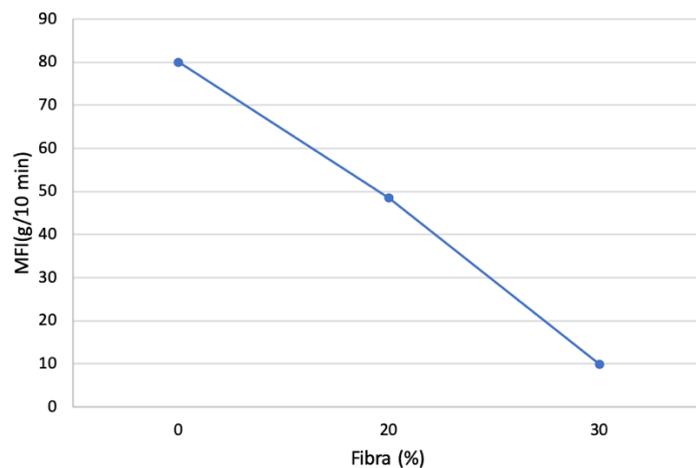
Na Tabela 11 apresentam-se também resultados de compósitos reforçados com fibra de cânhamo. Com este tipo de fibra houve um incremento na resistência à tração de 51,8% em relação à matriz, para uma quantidade de 30% em fibra sem agentes de acoplamentos. Também se pode verificar que o aumento da quantidade de fibra no compósito é acompanhada por um aumento nas propriedades finais do produto, como já tinha sido reportado em outros trabalhos (Mutjé et al., 2007). Mais uma vez, este fenômeno não pode ser explicado pela compatibilidade entre a matriz e a fibras, porque como nos casos anteriores, estas têm polaridades diferentes. No entanto, o efeito de reforço aqui conseguido pode ser explicado pela ancoragem mecânica devida à morfologia e porosidade da superfície (Mutjé et al., 2007). No caso do reforço com fios de cânhamo houve uma diminuição nas propriedades porque os fios de cânhamo contêm todos os constituintes da fibra (material celulósico e não celulósico) que impede a ancoragem da fibra à matriz ocorrendo um efeito de deslizamento entre a matriz e a fibra. Para estes compósitos com melhores resultados, realizaram-se testes de impacto, apresentando-se na Tabela 12.

**Tabela 12** - Testes de impacto Charpy com e sem entalhe

Amostra	Charpy s/ entalhe (Kj/m <sup>2</sup> )	Charpy c/ entalhe (Kj/m <sup>2</sup> )
PLA1	23,26±3,15	2,87±0,11
PLA2	20,54±1,85	2,89±0,13
PLA1 / 20% Cânhamo branqueado (C26)	21,53±1,94	1,85±0,11
PLA1 / 30% Cânhamo Branqueado (C27)	22,06±1,55	1,84±0,17
PLA2 / 30% fios de Cânhamo (3 mm)(C28)	20,33±1,68	2,06±0,14
PLA2 / 30% TMP <sub>Pinho</sub> (C29)	18,26±2,13	2,09±0,10

De uma forma geral verificar-se uma redução na resistência ao impacto nos compósitos reforçados com fibras, podendo estar associada à fraca ligação interfacial entre a fibra e a matriz (Shahzad, 2011).

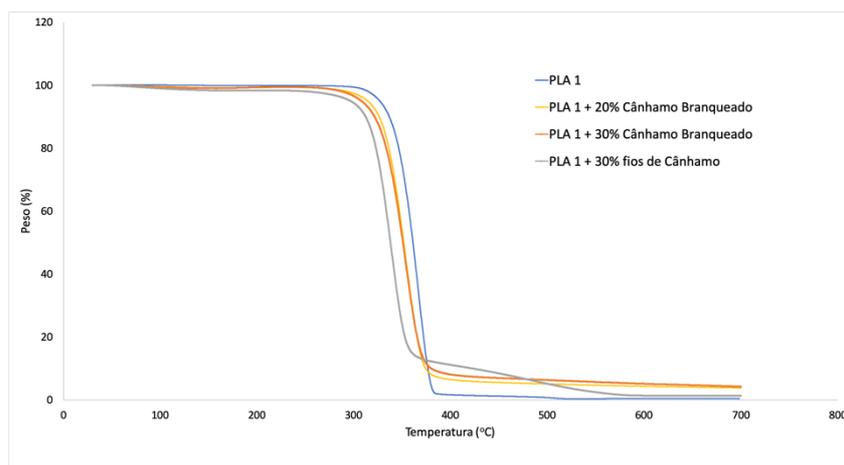
A Figura 24 mostra que ao aumentar a quantidade de fibra na matriz, esta torna-se menos fluido. Este é um parâmetro importante para as condições de processamento do material na extrusora, bem como na moldagem por injeção, em particular na pressão necessária para a injeção e na temperatura do processamento, entre outros parâmetros exigidos (Q Tarrés et al., 2018).



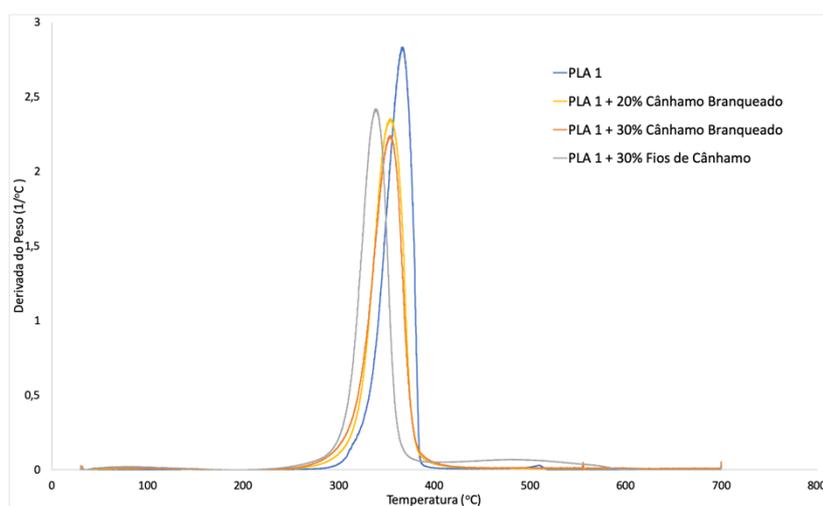
**Figura 24** - Representação do índice de fluidez em relação à quantidade de fibra adicionada para o caso de cânhamo

#### 4.4. Propriedades Térmicas

A estabilidade térmica dos compósitos reforçados com fibra de cânhamo foi estudada por TGA, evidenciando a perda de peso em função da temperatura. As Figura 25 e 26 ilustram as curvas TGA e derivada termogravimétrica (DTG) para os compósitos de PLA com fibra de cânhamo, respectivamente.



**Figura 25** - Curvas de TGA para compósitos de PLA com fibra de Cânhamo



**Figura 26** - Curvas de DTG para compósitos de PLA com fibra de Cânhamo

A curva característica termogravimétrica do PLA1 puro apresenta uma etapa de perda de peso por volta dos 368°C, que corresponde à degradação térmica do próprio PLA1. No que diz respeito à degradação das fibras, esta ocorre em três etapas, como relatado em outros trabalhos, apesar de não ser visível na Figura 25. A primeira etapa corresponde à perda de água contida

nas fibras na faixa dos 100°C. A segunda etapa ocorre por volta dos 250°C, que diz respeito à despolimerização da celulose e decomposição das unidades glicosídicas. Finalmente a terceira etapa é atribuída à degradação das cinzas em produtos gasosos (Panaitescu, Frone, & Nicolae, 2013). Segundo a literatura, o pico máximo de degradação das fibras, em geral, é à temperatura de 350 °C e no presente trabalho, a degradação máxima do PLA1 ocorreu por volta dos 368°C, surgindo o problema da sobreposição de picos. Essa sobreposição indica que existe uma gama de temperaturas em que a matriz e a fibra se degradam simultaneamente. (Awal, Rana, & Sain, 2015; Azwa, Yousif, Manalo, & Karunasena, 2013).

A partir da Figura 25 retira-se que não houve melhoria na estabilidade térmica aquando da adição da fibra de cânhamo. Acrescentando a fibra, nota-se um decréscimo da estabilidade térmica em relação ao PLA1, ou seja, os compósitos denunciam um início de degradação ( $T_{5\%}$ ) a uma temperatura inferior ao início de degradação do PLA1 puro, presente na Tabela 13. Esta diminuição pode ser atribuída à degradação térmica durante o processamento do PLA1 com reações de despolimerização e oxidação térmica, que juntamente com as fibras menos estáveis termicamente diminuí então a estabilidade térmica observada (Nyambo et al., 2011). Aumentando a quantidade de fibra no compósito não são observáveis quaisquer diferenças relevantes na estabilidade térmica.

Um efeito na adição de fibra diz respeito ao aumento do teor de resíduo a 700 °C, dados contemplados na Tabela 13, sendo quase zero para o PLA1. Esses resíduos são provenientes das cargas inorgânicas presentes nas fibras, notando-se também um maior teor de resíduo nas fibras que detiveram tratamento químico.

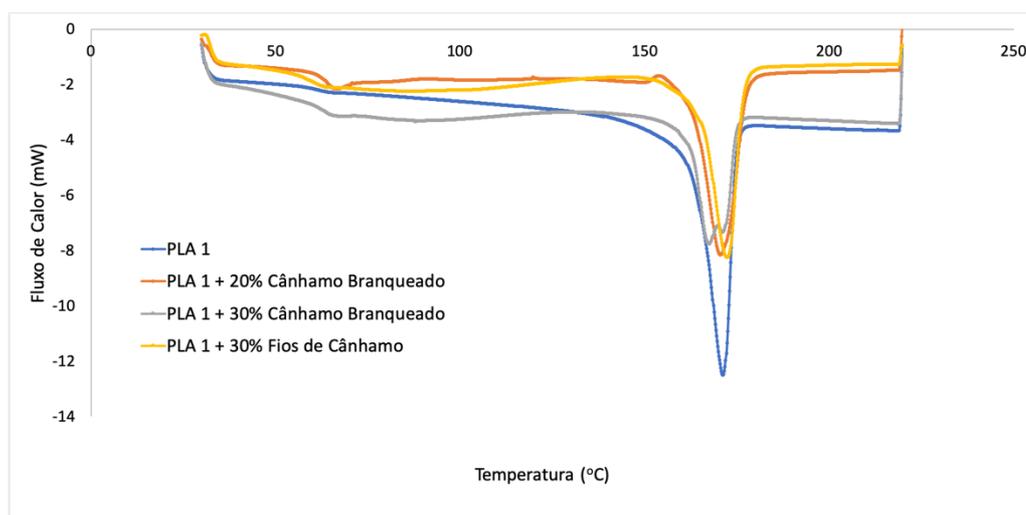
**Tabela 13** – Temperatura de 5%, 10% de degradação ( $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ), temperatura de degradação máxima ( $T_{\max}$ ) e resíduo

Amostra	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{\max}$ (°C)	Resíduo (%)
PLA1	326,7	336,5	368,3	0,52
PLA1 / 20% Cânhamo Branqueado	314,7	326,3	356,3	3,81
PLA1 / 30% Cânhamo Branqueado	307,6	321,2	354,8	4,27
PLA1 / 30% Fios de Cânhamo	296,3	312,8	341,5	1,41

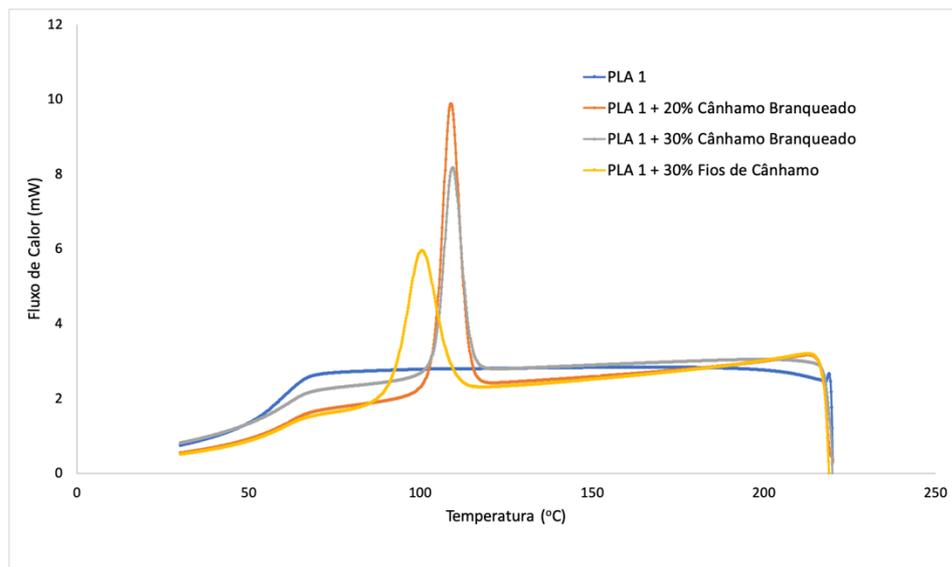
O estudo do comportamento de fusão e cristalização do PLA1 em relação à quantidade de reforço foi executado com recurso a calorimetria diferencial de varrimento (DSC). São

apresentados os termogramas DSC da endotérmica de fusão e exotérmica de cristalização, nas Figura 27 e Figura 28, respectivamente e algumas propriedades térmicas tal como a temperatura de fusão e de cristalização ( $T_m$ ,  $T_c$ ), entalpia de fusão e de cristalização ( $\Delta H_m$ ,  $\Delta H_c$ ) na Tabela 14.

As temperaturas de fusão e cristalização foram retiradas a partir do mínimo e máximo dos termogramas, respectivamente. Pode-se notar que a temperatura de fusão se manteve praticamente inalterada na presença de fibras, no entanto é notável em ambos termogramas que com o incremento de fibra há um decréscimo do pico. Este facto ocorre devido à diminuição do conteúdo de polímero no teste. Dessa forma, para saber se a quantidade de fibra exerce alguma influência nestes parâmetros, calculou-se a fração de PLA1 cristalizada em cada compósito (Granda, Méndez, et al., 2016), apresentada na Tabela 14. O cálculo da fração cristalizada baseou-se na razão entre a entalpia de fusão medida em cada amostra e o produto da fração de PLA na amostra com a entalpia de fusão de 100% PLA puro, que toma o valor de 93,7 J/g (Nyambo et al., 2011).



**Figura 27** - Termograma DSC de endotérmica de fusão dos materiais compósitos



**Figura 28** - Termograma DSC da exotérmica de cristalização dos materiais compósitos

Através da análise da Figura 28 verifica-se que não é visível nenhum pico referente ao PLA1 (PLA puro), ou seja, o PLA1 não apresentou qualquer pico de cristalização. A baixa taxa de cristalização possivelmente é a razão pela ausência do pico, indicando que a amostra se encontra em torno do nível máximo de cristalinidade (Akrami, Ghasemi, Azizi, Karrabi, & Seyedabadi, 2016; Suryanegara, Nakagaito, & Yano, 2010). Por outro lado, os picos de cristalização aparecem aquando da adição de fibras. Esse surgimento dos picos é justificado pelo efeito de nucleação que as fibras podem suscitar. Em relação à amostra contendo 30% de fios de cânhamo, esta tem um ponto de cristalização mais baixo do que as fibras de cânhamo branqueadas. Este facto pode estar associado à diminuição da interação com a matriz, porque há uma diminuição do efeito de nucleação na matriz polimérica (S.-H. Lee & Wang, 2006).

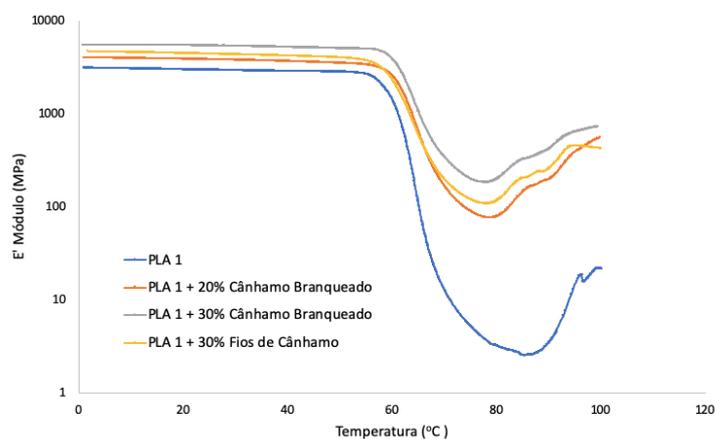
A Tabela 14 reforça a ideia de que o aumento da quantidade de fibras de 20% para 30%, aumenta a cristalinidade do material compósito. Esta observação pode ser novamente explicada pelo facto de o reforço atua como agente de nucleação na matriz, facilitando a formação de cristais ao redor das fibras. Estas observações também foram relatadas em outros trabalhos (Granda, Méndez, et al., 2016). Contudo, a adição de fibra de cânhamo diminuiu o grau de cristalinidade em relação ao PLA1, o que significa que as fibras de cânhamo têm um efeito negativo sobre a cristalização. Segundo alguns estudos, a adição de aditivos (reforço) na matriz polimérica pode ter o efeito negativo na cristalização e na temperatura de cristalização, porque as fibras de celulose podem dificultar a migração e difusão das cadeias de PLA para a superfície do núcleo no compósito (Baghaei, Skrifvars, & Berglin, 2013; Huda et al., 2005).

Em relação às temperaturas de fusão, estas também não foram significativamente afetadas pela adição de fibra. Por outro lado, a entalpia de fusão baixa com a adição das fibras, indicando que a fibra pode interromper a formação do cristal de PLA, diminuindo a cristalinidade e a temperatura de fusão (Shih & Huang, 2011).

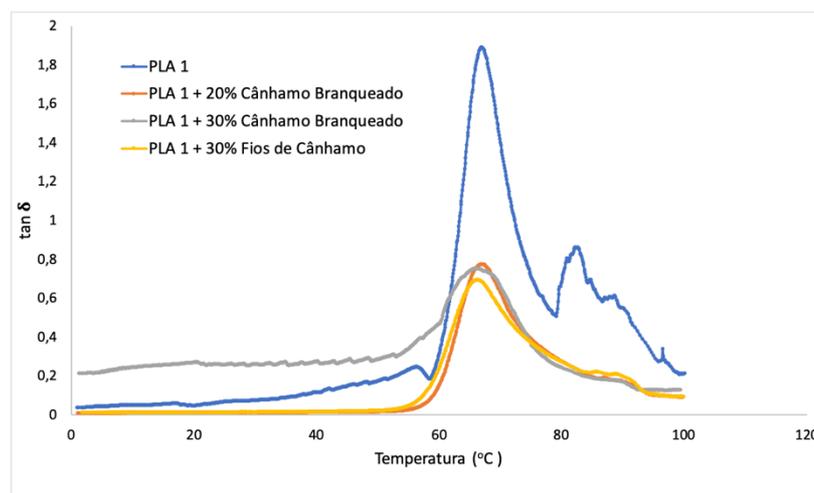
**Tabela 14** - Propriedades térmicas obtidas a partir do estudo DSC do PLA e compósitos com cânhamo

Amostra	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$\Delta H_c$ (J/g)	Cristalinidade (%)
PLA1	171,50	-	69,37	-	74,60
PLA1 / 20% Cânhamo Branqueado	170,34	109,17	35,32	29,90	47,50
PLA1 / 30% Cânhamo Branqueado	167,19	109,61	36,66	29,69	56,30
PLA1 / 30% Fios de Cânhamo	168,00	100,53	30,02	22,61	56,11

Para entender o comportamento da rigidez dos materiais com o aumento da temperatura, realizaram-se testes DMTA dos compósitos de PLA. É ao ultrapassar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) que o material ganha um amolecimento, em virtude da mobilidade ganha pelas cadeias de polímero. Através da determinação dessa transição consegue-se achar a temperatura de transição vítrea, mensurada com o pico máximo na curva  $\tan\delta$ . A Figura 29 e Figura 30 ilustram os termogramas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e o termograma  $\tan\delta$  em função da evolução da temperatura, respetivamente.



**Figura 29** - Termograma DMTA do Módulo de Armazenamento do PLA e dos Compósitos de Cânhamo



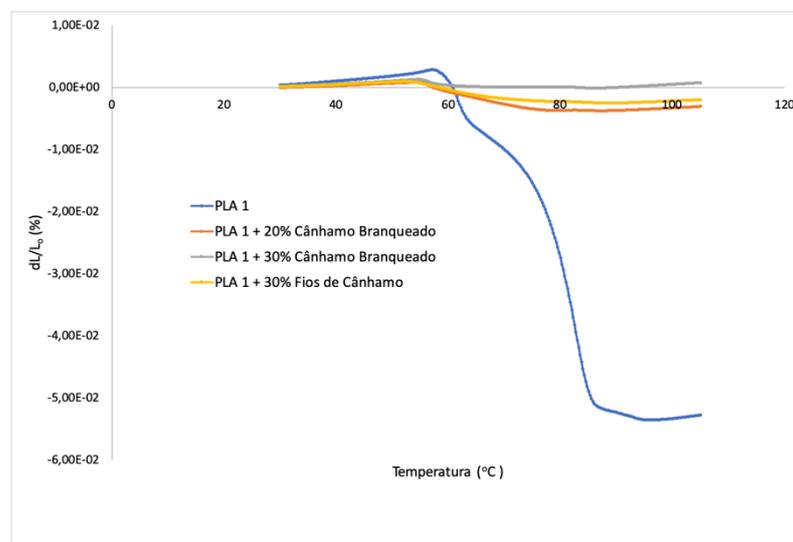
**Figura 30** - Termograma DMTA do tan $\delta$  do PLA e dos Compósitos de Cânhamo

Pela análise da Figura 30 retiraram-se as temperaturas de transição vítrea do PLA1, PLA1 + 20% cânhamo branqueado, PLA1 + 30% de cânhamo branqueado e PLA1 + 30% de fios de cânhamo sendo 66,85 °C, 67,11 °C, 65,74 °C e 66,25 °C, respetivamente. Não foram observadas grandes alterações na T<sub>g</sub> com a adição de fibras em relação ao PLA puro. A ligeira diferença nas T<sub>g</sub> pode ser justificada pelo efeito da mobilidade das fibras quando adicionadas ao PLA (Ardanuy, Antunes, & Velasco, 2012). Todavia, é observável que a intensidade (altura) do pico tan $\delta$  para os compósitos é mais pequeno que o do PLA1, possivelmente pelo facto do impedimento da mobilidade das cadeias de PLA ou até mesmo alterações na cristalinidade devido à adição de fibras (Nyambo et al., 2011).

A nível do módulo de armazenamento, constata-se um aumento para todos os materiais compósitos, devido ao efeito de endurecimento que a fibra induz à matriz polimérica. Em geral houve um subtil decréscimo no módulo de armazenamento com o aumento de temperatura, mas a queda drástica foi observada quando se atingiu a T<sub>g</sub>. Mais uma vez, justificado pela mobilidade das cadeias de polímero em temperaturas mais elevadas. Por outro lado, há um melhoramento quando adicionadas as fibras pelo facto de estas contrariarem a redução do módulo do PLA pelo seu carácter rígido. Para o caso de um módulo de armazenamento de 2,5 GPa, para o PLA foi registada uma a temperatura de 59,66°C, enquanto que para o PLA com 20% de cânhamo branqueado foi a 60,89°C e aumentado a quantidade para 30% de cânhamo branqueado, este valor sobe para os 62,75°C. Em alguns casos, a adição da fibra pode ser uma mais valia para situações onde seja necessária rigidez com temperaturas mais elevadas, o que no caso em estudo não se verificou, pois a diferença entre as temperaturas ser mínima e poder estar associada ao erro de medição do equipamento. Também é observável que o aumento da

quantidade de fibra leva a um aumento no módulo de armazenamento, resultados concordantes com os ensaios da resistência à tração anteriormente testados. Além disso, os compósitos com 30% de fios de cânhamo possuem resultados inferiores aos compósitos com 30% de fibras de cânhamo branqueado devido à menor interação que os fios de cânhamo têm com a matriz. Já em comparação com os compósitos com 20% de fibra de cânhamo branqueada, os fios de cânhamo apresentam resultados melhores em consequência da maior quantidade de fibra que detêm.

O estudo da dilatação do material em relação à adição de fibra é apresentado na Figura 31. As curvas mostram a mudança do comprimento do material ( $\Delta L$ ) em relação ao seu comprimento original ( $L_0$ ) com o incremento da temperatura.



**Figura 31** - Curvas dilatométricas para o PLA e compósitos de cânhamo

Fazendo uma análise visual das curvas dilatométricas é muito saliente que no momento em que se dá a introdução de fibras existe uma descida drástica da dilatação do material compósito em relação à matriz polimérica de PLA 1. Esta mudança na dilatação está relacionada com mudança da estrutura cristalina que a fibra induz na matriz e também com a diminuição da mobilidade que a fibra exerce ao PLA1, algo já discutido anteriormente. Conclui-se que o aumento da quantidade de fibra na matriz polimérica é inversamente proporcional à dilatação.

#### 4.5. Micromecânica

Verificou-se a qualidade da interface dos constituintes dos compósitos utilizando três modelos. O primeiro modelo foi a regra das misturas modificada (mRoM), reformulado para a análise da resistência à tração dos compósitos, apresentada na equação 14. O segundo modelo, modelo Kelly e Tyson (equação 15), tem como objetivo dividir a contribuição das fibras na resistência à tração em dois grupos, as fibras supercríticas e as subcríticas. Finalmente o terceiro modelo empregue foi o modelo Hirsch (equação 16), para determinar o módulo de Young intrínseco da fibra de reforço.

A melhoria linear da resistência à tração, devida ao aumento da quantidade de fibra branqueada de cânhamo, é representativa da boa interface entre a matriz e as fibras. Desta forma, a qualidade da interface foi verificada através da regra modificada das misturas (mRoM) e do modelo Kelly e Tyson. É de notar que a regra modificada das misturas tem como incógnitas a contribuição da matriz na resistência à tração ( $\sigma_i^{m*}$ ), o fator de acoplamento ( $f_c$ ) e a resistência intrínseca à tração das fibras ( $\sigma_i^f$ ). A contribuição da matriz na resistência à tração é obtida a partir do gráfico experimental tensão-deformação. A determinação experimental da resistência intrínseca da tração das fibras naturais e do fator de acoplamento apresenta algumas dificuldades, então recorre-se ao modelo Kelly e Tyson para obter esses parâmetros, segundo a metodologia Bowyer-Bader combinado com o modelo de Hirsch.

O módulo de Young da fibra de reforço pode ser obtido mediante a aplicação do modelo de Hirsch (equação 16), onde  $\beta$  é determinado principalmente pelo comprimento da fibra e sua orientação e o efeito do aumento da tensão nas extremidades da fibra. Para se obter valores teóricos concordantes com os valores experimentais pode-se aproximar o valor da transferência de força entre a fibra e a matriz ( $\beta$ ) a 0,4. Portanto, a solução do modelo de Hirsch para o módulo intrínseco das fibras branqueadas de cânhamo foi de 30,81 GPa e 24,17 GPa para os compósitos de 20% e 30%, respetivamente. A Figura 32 apresenta a distribuição de tamanhos das fibras de cânhamo dos compósitos com 20% e 30%.

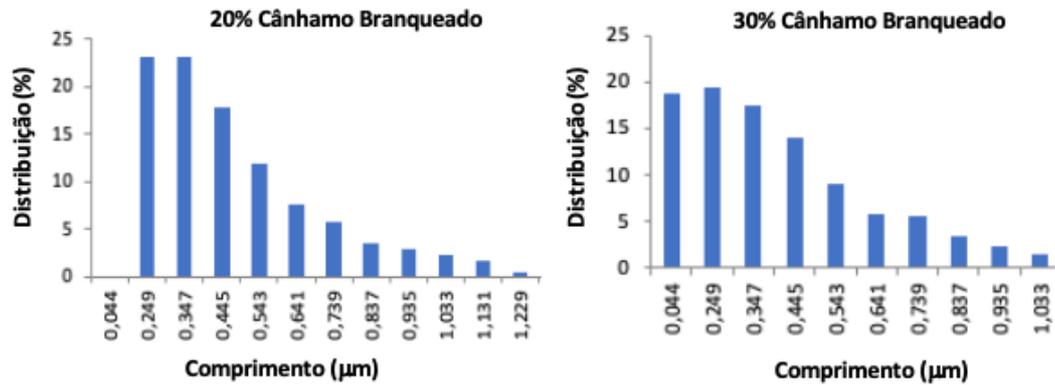


Figura 32 - Distribuição de tamanhos das fibras de cânhamo retirado dos compósitos

Usando o módulo de Young das fibras anteriormente calculado e a distribuição de tamanhos das fibras, o modelo de Kelly e Tyson pode ser resolvido segundo a metodologia de Bowyer e Bader. Os valores utilizados para resolver a equação e os resultados mais relevantes são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Resultados da equação de Kelly e Tyson

Parâmetro	20% de Cânhamo	30% de Cânhamo
$\sigma_t^{m*}$ (MPa)	48.08	46.66
$E_t^F$ Hirsch (GPa)	30.81	24.17
$\tau$ (MPa)	28.57	27.11
$L_c$ (µm)	403.21	467.19
$\sigma_t^F$ (MPa)	806.00	793.43
$f_c$	0.21	0.20
$\chi_1$	0.302	0.295
$\chi_2$	0.71	0.68
$\alpha$ (°)	60.78	60.87

Segundo a literatura, o fator de orientação é afetado principalmente pelo equipamento empregue na obtenção das amostras e pela geometria do molde de injeção. Os valores do fator de orientação verificados vão de encontro com o esperado, porque como relatado em trabalhos anteriores, em amostras produzidas segundo as mesmas condições, estes permanecem dentro dos valores de 0,25 a 0,35. Este fator de orientação, de acordo com a relação  $\chi_1 = \cos^4(\alpha)$ , corresponde a um ângulo de orientação médio de 60,8° (Oliver-Ortega et al., 2018).

A resistência interfacial, com valores de 28,57 MPa para 20% de fibra e 27,11 MPa para 30% de fibra, aproxima-se do valor de 27,49 MPa e 26,96 MPa para 20% e 30% de fibra, respectivamente. Estes valores, preditos pelos critérios de Von Mises ( $\sigma_t^{m^*}/\sqrt{3}$ ), permitem concluir que existe boa interface entre a matriz e a fibra (Oliver-Ortega et al., 2018).

A resistência à tração intrínseca das fibras, em média de 800 MPa, foi superior à obtida para uma pasta mecânica (SGW) como reforço de PP, com valor médio de 616 MPa (M E Vallejos et al., 2012). A boa resistência à tração intrínseca da fibra é uma medida para a boa capacidade de reforço da fibra branqueada de cânhamo.

No que respeita ao fator de acoplamento ( $f_c$ ), este pode ser obtido pela regra modificada das misturas, assumindo a resistência à tração intrínseca das fibras (800 MPa), e a resistência à tração do compósito ( $\sigma_t^{m^*}$ ), retirada a partir do gráfico experimental de tensão-deformação para cada composto. O resultado de 20% e 30% dos compósitos mostram uma média de 0,2 para o fator de acoplamento. Bibliograficamente aceita-se que uma boa interface entre a matriz e a fibra tenha valores de fator de acoplamento entre 0,18 a 0,2 (Oliver-Ortega et al., 2018).



## 5. Conclusão

Princípios da sustentabilidade, engenharia e química verde estão na base do desenvolvimento de novos produtos, métodos e operações de modo a alcançar o bom equilíbrio entre o produto e o ambiente, reduzindo os impactos que estes exercem sobre o ambiente.

Os compósitos reforçados com fibras naturais são o futuro dos atuais materiais compósitos não “verdes”. Muitas vezes com utilização exclusiva da matriz polimérica não se possui todas as propriedades requeridas para a finalidade do material. Por esse motivo é introduzido na matriz polimérica um reforço, ou seja, um material que irá conferir ao produto final as propriedades desejadas que só a matriz não conseguiria. Um desses reforços muito utilizado por sinal, é a fibra de vidro. Para este trabalho, como o objetivo é ser um produto “verde”, esse reforço foi feito com fibras naturais, em particular fibras de eucalipto, pinho, abeto e cânhamo. Não se realizaram ensaios apenas com diferentes tipos de fibras, mas ainda com processamentos díspares, como por exemplo CTMP, TMP, SGW e branqueadas.

Grande parte do trabalho focou-se na produção e caracterização de nanofibras de celulose, bem como a incorporação destas na matriz polimérica de PLA com a obtenção de nanocompósitos. Desde cedo se constatou que a produção de nanocompósitos é bastante complexa, pois sendo a matriz polimérica hidrofóbica e as nanofibras hidrofílicas, existe um problema de compatibilidade. Estas incompatibilidade deterioraram a maioria das vezes as propriedades do PLA, não sendo possível a obtenção do provete de teste. Foi observado que a adição de AKD ajudou um pouco na dispersão das nanofibras, mas permaneciam os problemas na dispersão destas. Também entre os experimentos com nanofibras, o nanocompósito que alcançou os melhores resultados foram os compósitos com nanofibras liofilizadas, pois neste não havia solvente para degradar o PLA aquando do processamento a temperaturas altas.

Relativamente à caracterização das nanofibras, as nanofibras com pré-tratamento por oxidação mediada por TEMPO foram as que se destacaram. Na sua produção, de entre os três tipos de CNF's dos três pré-tratamentos efetuados no trabalho, estas eram as que se tornavam mais viscosas, dificultando o processo de homogeneização. De facto, devido à grande presença de grupos carboxílicos e à grande eliminação das ligações glicosídicas, este tipo de CNF apresenta grande capacidade de ligações e uma área superficial considerável. Também pela capacidade que estas têm de individualizar as cadeias de celulose foi expectável que as CNF's oxidadas por TEMPO criassem uma suspensão mais translúcida em relação aos outros tipos de CNF's. Facto que foi comprovado no teste da transmitância da suspensão obtendo valor de 79% no comprimento de onda a 600 nm. A nível de rendimento de fibrilação são as CNF T que

obtêm maior rendimento, ou seja, maior quantidade de fibras de tamanho nanométrico, com rendimento de fibrilação de 96,13%. Ainda com foco no rendimento de fibrilação, averiguou-se que as etapas de branqueamento nas CNF's mecânicas não influenciaram significativamente este parâmetro, demonstrando que o hipoclorito de sódio foi utilizado no branqueamento e não na oxidação das fibras.

Relativamente à demanda catiónica e à taxa de carboxilos foi observável um comportamento idêntico. Estes dois parâmetros aumentam com o tipo de pré-tratamento, sendo a oxidação mediada por TEMPO o maior valor, seguidamente as CNF com pré-tratamento enzimático e finalmente as puramente mecânicas. Com o aumento do rendimento de fibrilação, aumenta a área de específica e com isso maior densidade de grupos carboxílicos, conseqüentemente maiores cargas negativas e maior absorção do polímero catiónico na demanda catiónica.

A adição de fibra à matriz polimérica de PLA também acarretou algumas dificuldades, como foi o caso das nanofibras. Um dos principais causadores dos problemas é a diferença na natureza dos componentes, a matriz polimérica ser hidrofóbia e as fibras são hidrofílicas. Nestes casos a força de reforço está associada somente à fricção entre a matriz e a fibra. Para esta situação existem soluções como o tratamento de superfície da fibra ou a utilização de um agente de acoplamento. No presente trabalho foi usado PLA enxertado de anidrido maleico como agente de acoplamento. Segundo fundamentos teóricos, este agente de acoplamento cria ligações iônicas com a fibra e estabelece uma ancoragem forte entre a cadeia de PLA enxertada e a matriz de PLA. O trabalho revelou que o agente de acoplamento aqui produzido não gerou o efeito desejado, sendo que os melhores resultados foram obtidos com fibra de cânhamo sem adição de agente de acoplamento. Também se conclui que os tratamentos de superfície, como é o caso do branqueamento, tem influência nas propriedades do material final. O excesso de lenhina (fibra sem branqueamento, SGW) bloqueia os grupos hidroxilos das fibras diminuindo a interação da fibra com a matriz. Fibras com muito pouca lenhina, ou seja, fibras com alguns passos de branqueamento, criam uma má dispersão na matriz polimérica e formam aglomerados de fibras. As pastas TMP, que contêm um certo teor de lenhina (inferior às SGW e superior às branqueadas), são as que obtêm os melhores resultados, pois a lenhina confere hidrofobicidade na fibra, melhorando a dispersão desta na matriz. Resumidamente, as melhores propriedades mecânicas encontram-se nos compósitos onde havia um equilíbrio entre a lenhina e celulose. Também foi provado que o tempo de mistura afeta positivamente as propriedades mecânicas, devido ao facto de haver melhor dispersão da fibra pela matriz.

No que diz respeito aos testes termomecânicos, pode depreender-se que as fibras conferem rigidez à matriz polimérica. Foi possível também concluir que os picos de degradação máxima da fibra e do PLA1 são praticamente coincidentes. Relativamente à temperatura de fusão, esta não se alterou significativamente com a adição de fibra. Na cristalinidade, a matriz de PLA1 estaria perto do seu máximo de cristalinidade por não apresentar qualquer pico no termograma DSC na cristalinidade. Os picos de cristalinidade aparecem ao se adicionar fibras, concluindo-se assim que as fibras têm um efeito de nucleação. Pôde ser concluído que a adição de fibra de cânhamo diminuiu a cristalinidade comparativamente à matriz polimérica (de 74,60% na matriz para 47,50% no compósito com 20% de cânhamo branqueado). Ainda na avaliação das propriedades termomecânicas, pôde-se reparar que a adição de fibras endurece a matriz diminuindo a mobilidade das moléculas de PLA, com o efeito ténue do aumento da  $T_g$ , estabelecendo um ponto positivo quando queremos ter maior rigidez com temperaturas mais elevadas. Finalmente concluiu-se que a fibra diminuiu drasticamente a dilatação do material, como foi visível no ensaio de dilatométrica.

Por fim, estudaram-se as propriedades micromecânicas das fibras de cânhamo. Com o modelo de Hirsh chegou-se à conclusão de que o módulo de Young é 30,81 GPa para os compósitos de 20% de fibra e 24,17 GPa para os de 30% de fibra. Alcançou-se o valor de 0,30 para o fator de orientação ( $\chi_1$ ) que, posteriormente foi convertido em ângulo, sendo um valor de 60,8°. A resistência interfacial foi alcançada com o auxílio do modelo de Kelly e Tyson obtendo-se valores próximos aos critérios de Von Mises, concluindo-se assim que haverá uma boa interface entre a fibra e a matriz. O valor da resistência intrínseca à tração das fibras rondou o valor de 800 MPa. Assim, atingiu-se um valor do fator de acoplamento dentro dos valores aceitáveis para uma boa interface.



## 6. Bibliografia

- Akay, M. (2012). *Introduction to Polymer Science and Technology*. Ventus Publishing ApS.
- Akrami, M., Ghasemi, I., Azizi, H., Karrabi, M., & Seyedabadi, M. (2016). A new approach in compatibilization of the poly(lactic acid)/thermoplastic starch (PLA/TPS) blends. *Carbohydrate Polymers*, *144*, 254–262.
- Ardanuy, M., Antunes, M., & Velasco, J. I. (2012). Vegetable fibres from agricultural residues as thermo-mechanical reinforcement in recycled polypropylene-based green foams. *Waste Management*, *32*(2), 256–263.
- UAWal, A., Rana, M., & Sain, M. (2015). Thermorheological and mechanical properties of cellulose reinforced PLA bio-composites. *Mechanics of Materials*, *80*, 87–95.
- Azwa, Z. N., Yousif, B. F., Manalo, A. C., & Karunasena, W. (2013). A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Materials & Design*, *47*, 424–442.
- Baghaei, B., Skrifvars, M., & Berglin, L. (2013). Manufacture and characterisation of thermoplastic composites made from PLA/hemp co-wrapped hybrid yarn preregs. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *50*, 93–101.
- Barberà, L., Pèlach, M. A., Pérez, I., Puig, J., & Mutjé, P. (2011). Upgrading of hemp core for papermaking purposes by means of organosolv process. *Industrial Crops and Products*, *34*(1), 865–872.
- Bardet, R., & Bras, J. (2014). Chapter 13: Cellulose Nanofibers and their Use in Paper Industry. Em *Handbook of Green Materials* (pp. 207–232). World Scientific.
- Besbes, I., Alila, S., & Boufi, S. (2011). *Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content*. *Carbohydrate Polymers - CARBOHYD POLYM* (Vol. 84).
- Blanco, A., Monte, M. C., Campano, C., Balea, A., Merayo, N., & Negro, C. (2018). Nanocellulose for Industrial Use: Cellulose Nanofibers (CNF), Cellulose Nanocrystals (CNC), and Bacterial Cellulose (BC). Em C. B. T.-H. of N. for I. A. Mustansar Hussain (Ed.), *Micro and Nano Technologies* (pp. 74–126). Elsevier.
- Bledzki, A. K., & Gassan, J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, *24*(2), 221–274.
- Boufi, S., González, I., Delgado-Aguilar, M., Tarrès, Q., Pèlach, M. À., & Mutjé, P. (2016).

Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process: A review. *Carbohydrate Polymers*, 154, 151–166.

Brabender GmbH & Co. KG. (2017). *Brabender Measuring Mixers*. Germany.

Brodin, F., Gregersen, Ø., & Syverud, K. (2014). *Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material – A review*. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* (Vol. 29).

Camara, M. (2012). *Modelagem e simulacao da hidrolise enzimatica de bagaco de cana pretratado com peroxido de hidrogenio em meio alcalino (Kinetic modeling and simulation for the enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse pretreated by alkaline hydrogen peroxide)*. Universidade Estadual de Maringá.

Cantor, K. M., & Watts, P. (2011). 12 - Plastics Processing. Em A. P. E. Handbook (Ed.), *Plastics Design Library* (pp. 195–203). Oxford: William Andrew Publishing.

Carraher Jr, C. (2017). *Introduction to Polymer Chemistry* (4th ed.). Boca Raton: CRC PRESS.

Carvalho, M. (1999). *Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de Eucalyptus globulus*. Universidade de Coimbra.

Chinga Carrasco, G. (2011). *Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view*. *Nanoscale research letters* (Vol. 6).

Chun, K. S., Husseinsyah, S., & Osman, H. (2013). Tensile Properties of Polypropylene/Cocoa Pod Husk Biocomposites: Effect of Maleated Polypropylene. *Advanced Materials Research*, 747, 645–648.

Coats, A. W., & Redfern, J. P. (1963). Thermogravimetric analysis. A review. *Analyst*, 88(1053), 906–924.

Coltelli, M.-B., Bronco, S., & China, C. (2010). The effect of free radical reactions on structure and properties of poly(lactic acid) (PLA) based blends. *Polymer Degradation and Stability*, 95(3), 332–341.

da Silva Perez, D., Montanari, S., & Vignon, M. R. (2003). TEMPO-Mediated Oxidation of Cellulose III. *Biomacromolecules*, 4(5), 1417–1425.

Datta, R., & Henry, M. (2006). Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies — a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 81(7), 1119–1129.

Davoudpour, Y., Hossain, S., Khalil, H. P. S. A., Haafiz, M. K. M., Ishak, Z. A. M., Hassan, A., & Sarker, Z. I. (2015). Optimization of high pressure homogenization parameters for

- the isolation of cellulosic nanofibers using response surface methodology. *Industrial Crops and Products*, 74, 381–387.
- de Nooy, A. E. J., Besemer, A. C., & van Bekkum, H. (1994). Highly selective tempo mediated oxidation of primary alcohol groups in polysaccharides. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 113(3), 165–166.
- Del Rey, R., Serrat, R., Alba, J., Perez, I., Mutje, P., & Espinach, X. F. (2017). Effect of Sodium Hydroxide Treatments on the Tensile Strength and the Interphase Quality of Hemp Core Fiber-Reinforced Polypropylene Composites. *Polymers*.
- Delgado-Aguilar, M., González, I., Tarrés, Q., Pèlach, M. À., Alcalà, M., & Mutjé, P. (2016). The key role of lignin in the production of low-cost lignocellulosic nanofibres for papermaking applications. *Industrial Crops and Products*, 86, 295–300.
- Delgado-Aguilar, M., González Tovar, I., Jiménez, A. M., Tarrés Farrés, Q., Quintana, G., & Mutjé Pujol, P. (2016). Cellulose nanofibers modified with alkyl ketene dimer for oil absorbent aerogels. Em *Cellulose Chemistry and Technology* (pp. 369–375). Girona: Editura Academiei Romane.
- Delgado-Aguilar, M., González Tovar, I., Tarrés, Q., Alcalá, M., Pèlach, M. À., & Mutjé, P. (2015). Approaching a Low-Cost Production of Cellulose Nanofibers for Papermaking Applications. *BioResources; Vol 10, No 3 (2015)*.
- Delgado-Aguilar, M., Tarrés, Q., Puig, J., Boufi, S., Blanco, Á., & Mutjé, P. (2015). Enzymatic Refining and Cellulose Nanofiber Addition in Papermaking Processes from Recycled and Deinked Slurries. *BioResources; Vol 10, No 3 (2015)*.
- Dusatec INC. (2013). *Gelimat Technology*. Ramsey, New Jersey.
- Eichhorn, S. J., Baillie, C. A., Zafeiropoulos, N., Mwaikambo, L. Y., Ansell, M. P., Dufresne, A., ... Wild, P. M. (2001). Review: Current international research into cellulosic fibres and composites. *Journal of Materials Science*, 36(9), 2107–2131.
- Espinach, F. X., Granda, L. A., Tarrés, Q., Duran, J., Fullana-i-Palmer, P., & Mutjé, P. (2017). Mechanical and micromechanical tensile strength of eucalyptus bleached fibers reinforced polyoxymethylene composites. *Composites Part B: Engineering*, 116, 333–339.
- Fayyaz Jorshari, F., Rabbani, M., Rahimi, R., & Rassa, M. (2019). Preparation, characterization and Photo-inactivation of cellulose nanocrystals impregnated with meso-tetrakis(4-nitrophenyl)porphyrin. *Iranian Chemical Communication*, 7(Issue 1, pp. 1–124), 53–62.
- Ferreira, P. (2000). *Estudos de pasta kraft de Eucalyptus globulos: características estruturais e aptidão papeleira*. Universidade de Coimbra.

- Flory, P. J. (1953). *Principles of Polymers Chemistry*. Ithaca, New York: Cornell University Press.
- Fras, L., Stana-Kleinschek, K., Ribitsch, V., Sfiligoj-Smole, M., & Kreze, T. (2004). Quantitative Determination Of Carboxyl Groups In Cellulose Polymers Utilizing Their Ion Exchange Capacity And Using A Complexometric Titration. *Materials Research Innovations*, 8(3), 145–146.
- Gamelas, J. A. F., Pedrosa, J., Lourenço, A. F., Mutjé, P., González, I., Chinga-Carrasco, G., ... Ferreira, P. J. T. (2015). On the morphology of cellulose nanofibrils obtained by TEMPO-mediated oxidation and mechanical treatment. *Micron*, 72, 28–33.
- Ghasemi, S., Behrooz, R., Ghasemi, I., Yassar, R. S., & Long, F. (2017). Development of nanocellulose-reinforced PLA nanocomposite by using maleated PLA (PLA-g-MA). *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 31(8), 1090–1101.
- Granda, L. A., Espinach, F. X., Tarrés, Q., Méndez, J. A., Delgado-Aguilar, M., & Mutjé, P. (2016). Towards a good interphase between bleached kraft softwood fibers and poly(lactic) acid. *Composites Part B: Engineering*, 99, 514–520.
- Granda, L. A., Méndez, J. A., Espinach, F. X., Puig, J., Delgado-Aguilar, M., & Mutjé, P. (2016). Polypropylene reinforced with semi-chemical fibres of *Leucaena collinsii*: Thermal properties. *Composites Part B: Engineering*, 94, 75–81.
- Herrera, N., Mathew, A. P., & Oksman, K. (2015). Plasticized polylactic acid/cellulose nanocomposites prepared using melt-extrusion and liquid feeding: Mechanical, thermal and optical properties. *Composites Science and Technology*, 106, 149–155.
- Huda, M. S., Drzal, L. T., Misra, M., Mohanty, A. K., Williams, K., & Mielewski, D. F. (2005). A Study on Biocomposites from Recycled Newspaper Fiber and Poly(lactic acid). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(15), 5593–5601.
- Isogai, A., Saito, T., & Fukuzumi, H. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 3(1), 71–85.
- Jaafar, J., Siregar, J. P., Piah, M. B. M., Cionita, T., Adnan, S., & Rihayat, T. (2018). Influence of Selected Treatment on Tensile Properties of Short Pineapple Leaf Fiber Reinforced Tapioca Resin Biopolymer Composites. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(11), 4271–4281.
- Jamshidian, M., Tehrani, E. A., Imran, M., Jacquot, M., & Desobry, S. (2010). Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9(5), 552–571.

- Jarabo, R., Fuente, E., Monte, M. C., Savastano, H., Mutjé, P., & Negro, C. (2012). Use of cellulose fibers from hemp core in fiber-cement production. Effect on flocculation, retention, drainage and product properties. *Industrial Crops and Products*, 39, 89–96.
- Jones, D. S., Tian, Y., Abu-Diak, O., & Andrews, G. P. (2012). Pharmaceutical applications of dynamic mechanical thermal analysis. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64(5), 440–448.
- Jonoobi, M., Harun, J., Mathew, A. P., & Oksman, K. (2010). Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. *Composites Science and Technology*, 70(12), 1742–1747.
- Kaith, B. S., Njuguna, J., Avérous, L., Dufresne, A., Cherian, B. M., Kalia, S., & Nassiopoulou, E. (2011). Cellulose-Based Bio- and Nanocomposites: A Review. *International Journal of Polymer Science*, 2011, 1–35.
- Koay, S. C., Husseinsyah, S., & O, H. (2013). Utilization of cocoa pod husk as filler in polypropylene biocomposites: Effect of maleated polypropylene. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* (Vol. 28).
- Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., & Bras, J. (2012). Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*, 90(2), 735–764.
- Lee, H., & Mani, S. (2017). Mechanical pretreatment of cellulose pulp to produce cellulose nanofibrils using a dry grinding method. *Industrial Crops and Products*, 104, 179–187.
- Lee, S.-H., & Wang, S. (2006). Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(1), 80–91.
- Li, Q., & Matuana, L. M. (2003). Surface of cellulosic materials modified with functionalized polyethylene coupling agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 88(2), 278–286.
- Lim, L.-T., Auras, R., & Rubino, M. (2008). Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, 33(8), 820–852.
- López, Joan P, Méndez, J. A., Espinach, F. X., Julián, F., Mutjé, P., & Vilaseca, F. (2012). Tensile strength characteristics of polypropylene composites reinforced with stone groundwood fibers from softwood. *BioResources; Vol 7, No 3 (2012)*.
- López, Joan Pere, Méndez, J. A., El Mansouri, N.-E., Mutjé, P., & Vilaseca, F. (2011). Mean intrinsic tensile properties of stone groundwood fibers from softwood. *BioResources*, 6 (4), 5037–5049.
- Margerison, D., & East, G. C. (1967). *An Introduction to Polymer Chemistry* (1 st). Oxford:

Pergamon Press.

- Millar, N., McLaughlin, E., & Börger, T. (2019). The Circular Economy: Swings and Roundabouts? *Ecological Economics*, *158*, 11–19.
- Mohini, S., Mark, K., & Chakraborty, A. (2005). Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing. *Holzforschung*.
- Murariu, M., & Dubois, P. (2016). PLA composites: From production to properties. *Advanced Drug Delivery Reviews*, *107*, 17–46.
- Mutjé, P., Lòpez, A., Vallejos, M. E., Lòpez, J. P., & Vilaseca, F. (2007). Full exploitation of *Cannabis sativa* as reinforcement/filler of thermoplastic composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *38*(2), 369–377.
- 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. *Composites Science and Technology*, *69*(7), 1293–1297.
- Nechyporchuk, O., Belgacem, M. N., & Bras, J. (2016). Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products*, *93*, 2–25.
- Nyambo, C., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2011). Effect of Maleated Compatibilizer on Performance of PLA/Wheat Straw-Based Green Composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, *296*(8), 710–718.
- Oliver-Ortega, H., Chamorro-Trenado, M. À., Soler, J., Mutjé, P., Vilaseca, F., & Espinach, F. X. (2018). Macro and micromechanical preliminary assessment of the tensile strength of particulate rapeseed sawdust reinforced polypropylene copolymer biocomposites for its use as building material. *Construction and Building Materials*, *168*, 422–430.
- Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., ... Lindström, T. (2007). Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. *Biomacromolecules*, *8*(6), 1934–1941.
- Panaiteescu, D. M., Frone, A. N., & Nicolae, C. (2013). Micro- and nano-mechanical characterization of polyamide 11 and its composites containing cellulose nanofibers. *European Polymer Journal*, *49*(12), 3857–3866.
- Peltola, H., Pääkkönen, E., Jetsu, P., & Heinemann, S. (2014). Wood based PLA and PP composites: Effect of fibre type and matrix polymer on fibre morphology, dispersion and composite properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *61*, 13–22.

- Raquez, J.-M., Habibi, Y., Murariu, M., & Dubois, P. (2013). Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 38(10), 1504–1542.
- Reixach, R., Espinach, F. X., Franco-Marquès, E., Ramirez de Cartagena, F., Pellicer, N., Tresserras, J., & Mutjé, P. (2013). Modeling of the tensile moduli of mechanical, thermomechanical, and chemi-thermomechanical pulps from orange tree pruning. *Polymer Composites*, 34(11), 1840–1846.
- Reixach, R., Franco-Marquès, E., El Mansouri, N.-E., Ramirez de Cartagena, F., Arbat, G., Espinach, F. X., & Mutjé, P. (2013). Micromechanics of Mechanical, Thermomechanical, and Chemi-Thermomechanical Pulp from Orange Tree Pruning as Polypropylene Reinforcement: A Comparative Study. *BioResources*, 8 (3), 3231–3246.
- Rosato, D. V., & Rosato, M. G. (2000). The Complete Injection Molding Process. Em *Injection Molding Handbook* (3.<sup>a</sup> ed., pp. 1–27). New York: Springer.
- Saito, T., Hirota, M., Tamura, N., Kimura, S., Fukuzumi, H., Heux, L., & Isogai, A. (2009). Individualization of Nano-Sized Plant Cellulose Fibrils by Direct Surface Carboxylation Using TEMPO Catalyst under Neutral Conditions. *Biomacromolecules*, 10(7), 1992–1996.
- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., & Isogai, A. (2007). Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules*, 8(8), 2485–2491.
- Schaefer, A., & Crane, A. (2005). Addressing Sustainability and Consumption. *Journal of Macromarketing*, 25(1), 76–92.
- Schick, C. (2009). Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395(6), 1589.
- Serra, A., González, I., Oliver-Ortega, H., Tarrès, Q., Delgado-Aguilar, M., & Mutjé, P. (2017). Reducing the Amount of Catalyst in TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers: Effect on Properties and Cost. *Polymers*.
- Shahzad, A. (2011). Hemp fiber and its composites – a review. *Journal of Composite Materials*, 46(8), 973–986.
- Shih, Y.-F., & Huang, C.-C. (2011). Polylactic acid (PLA)/banana fiber (BF) biodegradable green composites. *Journal of Polymer Research*, 18(6), 2335–2340.
- Siqueira, G., Bras, J., & Dufresne, A. (2010). Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. *Polymers*.
- Sombatsompop, N., Yotinwattanakumtorn, C., & Thongpin, C. (2005). Influence of type and concentration of maleic anhydride grafted polypropylene and impact modifiers on

- mechanical properties of PP/wood sawdust composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(2), 475–484.
- Suryanegara, L., Nakagaito, A. N., & Yano, H. (2010). Thermo-mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced partially crystallized PLA composites. *Cellulose*, 17(4), 771–778.
- Takase, S., & Shiraishi, N. (1989). Studies on composites from wood and polypropylenes. II. *Journal of Applied Polymer Science*, 37(3), 645–659.
- Tandon, G. P., & Weng, G. J. (1988). A Theory of Particle-Reinforced Plasticity. *Journal of Applied Mechanics*, 55(1), 126–135.
- Tarrés, Q., Delgado-Aguilar, M., Pèlach, M. A., González, I., Boufi, S., & Mutjé, P. (2016). Remarkable increase of paper strength by combining enzymatic cellulose nanofibers in bulk and TEMPO-oxidized nanofibers as coating. *Cellulose*, 23(6), 3939–3950.
- Tarrés, Q., Melbø, J. K., Delgado-Aguilar, M., Espinach, F. X., Mutjé, P., & Chinga-Carrasco, G. (2018). Bio-polyethylene reinforced with thermomechanical pulp fibers: Mechanical and micromechanical characterization and its application in 3D-printing by fused deposition modelling. *Composites Part B: Engineering*, 153, 70–77.
- Tarrés, Quim, Sagué, E., Pèlach, M. À., Alcalà, M., Delgado-Aguilar, M., & Mutjé, P. (2016). *The feasibility of incorporating cellulose micro/nanofibers in papermaking processes: the relevance of enzymatic hydrolysis*. *Cellulose* (Vol. 23).
- Teegarden, D. (2004). *Polymer chemistry : introduction to an indispensable science*. Arlington: NSTA Press.
- Tonoli, G. H. D., Savastano, H., Fuente, E., Negro, C., Blanco, A., & Rocco Lahr, F. A. (2010). Eucalyptus pulp fibres as alternative reinforcement to engineered cement-based composites. *Industrial Crops and Products*, 31(2), 225–232.
- Turrado, J., Saucedo, A. R., Ramos, J., & Reynoso, M. L. (2008). Comportamiento de la Fibra de Celulosa Reciclada en el Proceso de Hidratación. *Información tecnológica*. scielocl.
- Utracki, L. A. (1995). History of commercial polymer alloys and blends (from a perspective of the patent literature). *Polymer Engineering & Science*, 35(1), 2–17.
- Vallejos, M E, Espinach, F. X., Julián, F., Torres, L., Vilaseca, F., & Mutjé, P. (2012). Micromechanics of hemp strands in polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 72(10), 1209–1213.
- Vallejos, María Evangelina, Felissia, F. E., Area, M. C., Ehman, N. V., Tarrés, Q., & Mutjé, P. (2016). Nanofibrillated cellulose (CNF) from eucalyptus sawdust as a dry strength agent

- of unrefined eucalyptus handsheets. *Carbohydrate Polymers*, 139, 99–105.
- Vlek, C., & Steg, L. (2007). Human Behavior and Environmental Sustainability: Problems, Driving Forces, and Research Topics. *Journal of Social Issues*, 63(1), 1–19.
- Wei, Y. (2001). Polymer-modified Ceramics. Em K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilshner, E. J. Kramer, S. Mahajan, & P. Veyssi re (Eds.) (pp. 7594–7604). Oxford: Elsevier.
- Xanthos, M. (2000). Polymer Processing. Em C. D. Craver & C. Carraher (Eds.) (pp. 355–371). Oxford: Pergamon.
- Yoo, S., & Hsieh, J. S. (2010). Enzyme-Assisted Preparation of Fibrillated Cellulose Fibers and Its Effect on Physical and Mechanical Properties of Paper Sheet Composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(5), 2161–2168.
- Young, R. J., & Lovell, P. A. (2011). *Introduction to Polymers* (3ed ed.). Boca Raton: CRC PRESS.
- Zhu, R., Liu, H., & Zhang, J. (2012). Compatibilizing Effects of Maleated Poly(lactic acid) (PLA) on Properties of PLA/Soy Protein Composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(22), 7786–7792.

## 7. Netgrafia

- Association of Plastics Manufacturers. (2019). PlasticsEurope. Acedido a 2 de Abril de 2019, de <https://www.plasticseurope.org/en>
- BCSD - Business Council for Sustainable Development. (2019). Economia Circular. Acedido a 6 de Março de 2019, de <https://www.bcsdportugal.org>
- European Bioplastics. (2019). European Bioplastics eV. Acedido a 2 de Abril de 2019, de <https://www.european-bioplastics.org/>
- Instituto Pedro Nunes. (2019). Instituto Pedro Nunes. Acedido a 11 de Junho de 2019, de <https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/7>



## 8. Anexos

### Anexo 1 – Procedimentos

#### A - Demanda Catiónica

Primeiramente 0,1g de CNF (peso seco) foram diluídas em água destilada perfazendo um total de 20 g e dispersando-as posteriormente. De seguida foi adicionado 50 mL do polímero catiónico polyDADMAC e agitou-se eficientemente. Findada esta preparação, a suspensão foi centrifugada durante 20 min a 10.000 rpm. Neste ponto está pronta para ser analisada no detetor de cargas, sendo retirados 10 mL do sobrenadante da centrifugação para o equipamento Müftk PCD 04, iniciada a leitura da diferença de potencial e adicionado então o polímero aniónico (PES-Na) com uma micropipeta até que o equipamento marcasse 0 mV.

#### B – Taxa de Carboxilos

Para a taxa de carboxilos, com um frasco da centrifuga foram colocados 0,3 g de fibra (peso seco), e adicionados 25 mL de uma solução aquosa de azul metileno (300 mg/L) e 25 mL de tampão borato com pH=8,5. Após esta adição, a suspensão foi misturada durante algum tempo para promover a dispersão das fibras e a adsorção do azul metileno por elas. Seguidamente, introduziu-se na centrifugadora durante 20 min a 10.000 rpm. Ao fim dos 20 min retirou-se 1 mL do sobrenadante, acrescentou-se 1 mL de uma solução de HCl a 0,1N e perpez-se com água até 10 mL. Findo isto, executou-se a análise no espectrofotómetro de UV-Vis.

#### C- Determinação do Índice Kappa

##### Reagentes

- 1- Ácido Sulfúrico 2M (112 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado em 1000 mL de diluição)
- 2- Iodeto de Potássio 1M (dissolver 166g em 1000 mL de água)

3- Permanganato de potássio 0,02M (Dissolver 3,161 em 1000 mL de água)

4- Tiosulfato de sódio 0,2M (dissolver 49,65g de tiosulfato de sódio pentahidratado em 1000 mL de água)

5 – Solução de amido 2 g/L como indicador

### Titulação dos reagentes

#### Tiosulfato

Esta avaliação deve ser feita em triplicado e obter uma média. Prepara-se 0,15g de  $K_2Cr_2O_7$  e adicionamos 50 mL de água destilada. Uma vez tudo dissolvido adicionar 2g de KI e em seguida 5 mL de  $H_2SO_4$  2M. A mistura é titulada com tiosulfato preparado de acordo com a norma até virar usando amido como indicador.

$$[S_2O_3^{2-}]M = \frac{0,15 \text{ g de } Cr_2O_7^{2-}}{L \text{ de } S_2O_3^{2-} \text{ gastos}} \times \frac{1 \text{ mol } Cr_2O_7^{2-}}{294 \text{ g } Cr_2O_7^{2-}} \times \frac{3 \text{ mol } I_2}{1 \text{ mol } Cr_2O_7^{2-}} \times \frac{2 \text{ mol } S_2O_3^{2-}}{1 \text{ mol } I_2}$$

#### Permanganato

Preparam-se 200 mL de  $KMnO_4$  0.1N (lembre-se que o número de elétrons trocados neste caso é de 5). Encha a bureta com a solução anterior. Ao mesmo tempo prepara-se 50 mL de oxalato de sódio 0.1N e 50 mL de ácido sulfúrico 1:5 a partir de ácido concentrado.

Introduz-se num Erlenmeyer 15 mL de oxalato de sódio 0.1N, 15 mL de ácido sulfúrico 1:5 e 30 mL de água destilada. O volume total será de 60 mL e deverá ser aquecido até aos 70°C numa placa (atenção com os vapores). Retiramos o Erlenmeyer da placa e fazemos a titulação. Adicione permanganato até que a cor rosa seja permanente. Fazer este ensaio em duplicado.

$$[MnO_4^-]M = \frac{15 \text{ mL } C_2O_4^{2-}}{\text{mL de } MnO_4^- \text{ gastos}} \times \frac{0,1 \text{ eq } C_2O_4^{2-}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ eq } MnO_4^-}{1 \text{ eq } C_2O_4^{2-}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol } MnO_4^-}{5 \text{ eq}}$$

### Preparação da amostra

#### Para o BRANCO

Põe-se 390 mL de água destilada num goblé e colocamos em cima da placa a agitar. Pipetar 50 mL de permanganato de potássio e 50 mL de ácido sulfúrico a 2M. Como este é o branco a cinética da reação não é afetada. Portanto adiciona-se 10 mL de iodeto de potássio e um pouco de amido. Titula-se com o tiossulfato de sódio. O volume gasto deve ser aproximadamente 22 mL.

#### Para IK 5-100

Desintegra-se a quantidade necessária de pasta (é regulado pelo IK que teremos que assumir, ver tabela) com 390mL de água destilada. Colocar a suspensão em agitação e pipetar ao mesmo tempo 50 mL de permanganato de potássio e 50 mL de ácido sulfúrico. Neste caso a cinética da reação já é importante, portanto, deixar reagir 10 min. Quando faltar 4/5 min do fim registamos a temperatura da reação. Após 10 min pipetar 10 mL de iodeto de potássio e adicionar um pouco de amido como indicador. De seguida titular com o tiossulfato 0.2M. Se o volume de tiossulfato gasto for menor que 9 mL então estamos perante um IK inferior, ou seja, temos que repetir, mas agora com uma previsão de IK maior. Caso contrário, se gastar muito tiossulfato então tivemos uma previsão muito baixa. Fazer os cálculos

IK previsto	Peso de pasta seca (g)
5	4,5
6	4,0
8	3,0
10	2,5
15	1,5
20	1,2
25	1,0
30	0,9
35-45	0,6
50-55	0,5
60-70	0,4
80-90	0,3
100	0,3

Para IK 1-5

Desintegra-se a quantidade necessária de pasta (é regulado pelo IK que teremos que assumir, ver tabela) com 390mL de água destilada. Colocar a suspensão em agitação e pipetar ao mesmo tempo 25 mL de permanganato de potássio e 50 mL de ácido sulfúrico. Neste caso a cinética da reação já é importante, portanto, deixar reagir 10 min. Quando faltar 4/5 min do fim registamos a temperatura da reação. Após 10 min pipetar 10 mL de iodeto de potássio e adicionar um pouco de amido como indicador. De seguida titular com o tiossulfato 0.2M. Se o volume de tiossulfato gasto for menor que 9 mL então estamos perante um IK inferior, ou seja, temos que repetir, mas agora com uma previsão de IK maior. Caso contrário, se gastar muito tiossulfato então tivemos uma previsão muito baixa. Fazer os cálculos

IK previsto	Peso de pasta seca (g)
1	5,5
2-3	4,0
4	3,0
5	2,5

Resultados

Para IK 5-100

$$v_a = \frac{(V_1 - V_2) * c}{0,1}$$

$$X_1 = \frac{v_a * d}{m}$$

$$X_2 = \frac{v_a * d}{m} * [1 + 0,013 * (25 - t)]$$

Onde

X1 – Índice Kappa sem o fator de correção da temperatura

X2 – Índice Kappa com o fator de correção da temperatura

Va – Volume de permanganato de potássio gasto na titulação, em mL

V1 – Volume de tiossulfato de sódio gasto no branco em mL

V2 – Volume gasto de tiosulfato no ensaio em mL

c – Concentração do tiosulfato de sódio expresso em mol/L (M)

d - Fator de correção depende de Va

m – Massa seca de pasta usada

t – Temperatura da reação em graus celsius

Va mL	d									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0						1,022	1,026	1,03	1,035	1,039
10	1,044	1,048	1,053	1,057	1,062	1,066				

Para IK 1-5

$$v_b = \frac{\left(\frac{V_1}{2} - V_2\right) * c}{0,1}$$

$$X_1 = \frac{v_b * d}{m}$$

$$X_2 = \frac{v_b * d}{m} * [1 + 0,013 * (25 - t)]$$

Onde

X1 – Índice Kappa sem o fator de correção da temperatura

X2 – Índice Kappa com o fator de correção da temperatura

Vb – Volume de permanganato de potássio gasto na titulação, em mL

V1 – Volume de tiosulfato de sódio gasto no branco em mL