

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS A BASE DE
POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE E NANOFIBRAS
DE CELULOSE**

TESE DE DOUTORADO

ERICK AFONSO AGNES

IRATI, PR

2022

ERICK AFONSO AGNES

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS A BASE DE POLIETILENO DE BAIXA
DENSIDADE E NANOFIBRAS DE CELULOSE**

Tese apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais, área de concentração em Manejo Sustentável de Recursos Florestais, para a obtenção do título de Doutor.

Prof. Dr. Everton Hillig
Orientador

Prof. Dr. Ademir José Zattera
Coorientador

Dra. Lilian Vanessa Rossa Beltrami
Coorientadora

Dr José António Covas
Coorientador Co-tutela - Portugal

IRATI, PR
2022

ERICK AFONSO AGNES

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS A BASE DE POLIETILENO DE BAIXA
DENSIDADE E NANOFIBRAS DE CELULOSE**

Tese apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais, área de concentração em Manejo Sustentável de Recursos Florestais, para a obtenção do título de Doutor.

Aprovada em 14 de dezembro de 2022

Prof. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana – UFRGS

Prof. Dra. Rosilani Trianoski – UFPR

Prof. Dr. Matheus Poletto – UCS

Dra. Lílian Vanessa Rossa Beltrami - UCS

Prof. Dr. Everton Hillig

Orientador

IRATI, PR

2022

Catálogo na Publicação
Rede de Bibliotecas da UNICENTRO

A272d

Agnes, Erick Afonso

Desenvolvimento de compósitos a base de polietileno de baixa densidade e nanofibras de celulose / Erick Afonso Agnes. -- Irati, 2022.
xii, 85 f. : il. ; 28 cm

Tese (doutorado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais, área de concentração em Manejo Sustentável de Recursos Florestais, 2022.

Orientador: Everton Hillig

Coorientador: Ademir José Zattera

Coorientadora: Lillian Vanessa Rossa Beltrami

Coorientador Co-tutela – Portugal: José António Covas

Banca examinadora: Everton Hillig, Ruth Marlene Campomanes Santana, Rosilani Trianoski, Matheus Poletto, Lillian Vanessa Rossa Beltrami

Bibliografia

1. Polímeros. 2. Nanotecnologia. 3. Compósitos. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais.

CDD 634.9

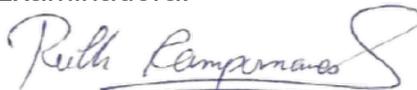
TERMO DE APROVAÇÃO

Defesa Nº 36

Erick Afonso Agnes de Lima

"DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS A BASE DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE E NANOFIBRAS DE CELULOSE"

Tese aprovada em 14/12/2022, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais, área de concentração em Manejo Sustentável de Recursos Florestais, da Universidade Estadual do Centro-Oeste, pela seguinte Banca Examinadora:



Prof^ª. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Primeira Examinadora



Prof^ª. Dra. Rosilani Trianoski
Universidade Federal do Paraná
Segunda Examinadora



Prof. Dr. Matheus Poletto
Universidade de Caxias do Sul
Terceiro Examinador



Prof^ª. Dra. Lillian Vanessa Rossa Beltrami
Universidade de Caxias do Sul
Quarta Examinadora



Universidade Estadual do Centro-Oeste
Orientador e Presidente da Banca Examinadora

Irati – PR
2022

*À minha mamãe Rubiane Agnes,
aqui estão os resultados dos seus esforços.
Com muita gratidão, dedico.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por me dar discernimento.

Agradeço à minha mãe, pelo incentivo e amor.

Agradeço ao meu orientador Dr. Everton Hillig pela benevolência diante das adversidades e pelos conhecimentos compartilhados. Foi um privilégio que a vida me ofertou.

Agradeço aos meus coorientadores Dr. Ademir Zattera, Dra. Lilian Beltrami e a Universidade de Caxias do Sul.

Agradeço aos meu coorientador co-tutela – Portugal Dr. José António Covas e a Universidade do Minho – Departamento de Polímeros.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	i
ÍNDICE DE TABELAS	ii
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	5
2.1 Objetivos específicos	5
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	6
3.1. Conceito de compósito	6
3.2. Matriz	6
3.2.1. Matrizes termoplásticas	7
3.2.2. Polietileno	8
3.2.2.1. Polietileno de baixa densidade.....	9
3.3. Reforços fibrosos.....	10
3.4. Nanocelulose	12
3.5. Nanofibras de celulose (NFC).....	16
3.6. Nanocompósitos	18
3.7. Compósitos injetados	20
3.8. Embalagens poliméricas.....	21
3.8.1. Extrusão de filmes por sopro	23
3.9. Moldagem por impressão tridimensional - FDM.....	24
3.10. Propriedades tecnológicas dos materiais.....	26
3.10.1. Propriedades Térmicas.....	27
3.10.1.1. Análise Termogravimétrica (TGA)	27
3.10.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	28
3.10.2. Propriedades mecânicas.....	29
3.10.2.1. Resistência mecânica do material.....	29
3.10.2.2. Módulo de elasticidade	30
3.10.2.3. Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)	31
3.10.3. Reologia.....	31
3.10.4. Permeabilidade à gases	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1. Matéria prima	34
4.2. Modelo experimental.....	34
4.3. Processo de produção	35
4.3.1. Obtenção de nanofibras de celulose (NFC)	35
4.3.2. Preparação dos compósitos NFC/PEBD	37
4.3.3. Produção dos corpos de prova injetados NFC/PEBD.....	39
4.3.4. Produção dos filmes por extrusão-sopro NFC/PEBD.....	39
4.3.5. Produção de Filamentos para Utilização em Impressoras 3D	40
4.3.6. Impressão tridimensional dos corpos de prova por FDM.....	41
4.4. Caracterização do compósito	43

4.4.1.	Resistência à tração.....	44
4.4.2.	Resistência à flexão	44
4.4.3.	Temperatura de deflexão térmica (HDT).....	45
4.4.4.	Análises térmicas (TGA e DSC).....	45
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1.	Análises térmicas (TGA e DSC)	49
5.2.	Reologia	53
5.3.	Resistência à tração	55
5.4.	Resistência à flexão.....	58
5.5.	Temperatura de deflexão térmica (HDT)	62
5.6.	Permeabilidade à gases.....	64
5.7.	Resistência à tração dos corpos de prova moldados por FDM.....	67
6.	CONCLUSÃO	70
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABS	<i>Acrylonitrile butadiene styrene</i>
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
E	Módulo de elasticidade à tração
FDM	<i>Fused Deposition Modeling</i>
PEAD	Polietileno de alta densidade
HDT	Temperatura de deflexão térmica
PEBD	Polietileno de baixa densidade
MOE	Módulo de elasticidade à flexão
MOR	Resistência a flexão
MPa	Mega Pascal
NFC	Nanofibras de celulose
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
TG	Temperatura de transição vítrea
TGA	Termogravimetria
TM	Temperatura de fusão

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Modelo experimental.....	35
Tabela 2. Condições de alimentação da extrusora e velocidade de puxo do filamento.....	41
Tabela 3. Perfil de temperaturas e rotação.	41
Tabela 4. Parâmetros de impressão.	42
Tabela 5. Técnicas utilizadas para caracterização dos materiais.....	43
Tabela 6. Análise termogravimétrica dos compósitos de NFC de Pinus sp., NFC de Eucalyptus sp., e do LDPE.....	50
Tabela 7. Propriedades térmicas dos materiais.....	51
Tabela 8. Médias de resistência e módulo de elasticidade à tração separados por fatores estudados. .	55
Tabela 9. Média de resistência e módulo de elasticidade à flexão separados por cada fator avaliado.	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Métodos de produção de nanocelulose. Top-down e Bottom-up.	13
Figura 2. Processo para o isolamento de fibras nanocelulósicas da biomassa lignocelulósica.	14
Figura 3. MEV micrografias de fibras de Pinus sp. (a) e Eucalyptus sp. (b). Nanofibras de Pinus sp. (c) e nanofibras de Eucalyptus (d). FONTE: LAVORATTI; SCIENZA; ZATTERA, 2016.....	18
Figura 4. Processo de moldagem por injeção.....	21
Figura 5. Moinho de alto cisalhamento.....	36
Figura 6. Nanocelulose.....	37
Figura 7. Homogeneizador "Drais".....	37
Figura 8. Extrusora dupla-rosca - LPol-UCS.....	38
Figura 9. Produção dos filmes por extrusão-sopro.....	39
Figura 10. Mini-linha de extrusão.....	40
Figura 11. Fusos da mini-extrusora corrotativa. Fonte: Uminho	40
Figura 12. Impressora 3D utilizada.....	42
Figura 13. Corpos de prova produzidos por meio de impressão 3D. A: PEBD + NFC Pinus sp. (1%); B: PEBD + NFC Eucalyptus sp. (1%); C: PEBD.....	43
Figura 14. Esquema do corpo de prova para o ensaio de tração. Fonte: (ASTM D638, 2014).	44
Figura 15. Esquema do corpo de prova para o ensaio de flexão.....	45
Figura 16. Feira (TEIXEIRA et al., 2018).	47
Figura 17. Curvas TGA.....	49
Figura 18. Curvas DTG.....	49
Figura 19. Curvas DSC aquecimento.....	51
Figura 20. Curvas DSC resfriamento.....	51
Figura 21. Curvas de Fluxo.....	53
Figura 22. Resistência à tração para cada compósito.....	56
Figura 23. Módulo de elasticidade à tração para cada compósito.....	56
Figura 24. Resistência à flexão para cada compósito.....	60
Figura 25. Módulo de elasticidade à flexão para cada compósito.....	60
Figura 26. Resultados do ensaio de temperatura de deflexão térmica.	63
Figura 27. Permeabilidade à gases dos filmes compósitos produzidos.....	65
Figura 28. Relação da permeabilidade à gases e cristalinidade.	66
Figura 29. Resistência à tração de corpos de prova produzidos por FDM.....	68
Figura 30. Módulo de elasticidade à tração corpos de prova produzidos por FDM.	68

RESUMO

Erick Afonso Agnes. Desenvolvimento de compósitos a base de polietileno e nanofibras de celulose. A crescente demanda por materiais poliméricos torna-os significativos tanto na indústria quanto no meio ambiente, mas torna-se cada vez mais desafiador para a indústria torná-los sustentáveis. A celulose cria uma oportunidade para minimizar o efeito de materiais não degradáveis usando-a como reforço em matrizes termoplásticas. A NFC parte de uma classe de fibras de celulose desempenho mecânico, térmico e óptico, superiores à fibra de celulose, devido à sua alta resistência e rigidez combinadas com baixo peso e biodegradabilidade. Este trabalho objetivou a produção de compósitos utilizando Polietileno de baixa densidade (PEBD), como matriz polimérica e nanofibra de celulose (NFC) de Pinus e Eucalyptus como reforço. As NFCs foram obtidas pela desfibrilação da celulose branqueada em um moinho Masuko MKCA 6-2, posteriormente foi realizada a remoção da água excedente por centrifugação. Em seguida, produziu-se um master com NFC em uma matriz de PEBD utilizando um homogeneizador termocinético tipo Drais. O master foi moído e misturado com PEBD para obter concentrações de reforço de 1,0%, 2,0% e 3,0% em massa, utilizando uma extrusora de dupla rosca, e posteriormente pelletizado. Para caracterizar o compósito foram realizados ensaios de tração, flexão, temperatura de deflexão térmica (HDT), análises térmicas (TGA-DSC), permeabilidade à gases e análise reológica. Como resultados foi evidenciado aumento na cristalinidade do compósito com adição de NFC de Pinus na faixa de 3 a 4% e redução do índice de cristalinidade com adição de NFC de Eucalyptus na faixa de 2 a 3%. A estabilidade térmica aumentou para todas as composições. Nas propriedades mecânicas observou-se que o aumento do teor NFC elevou os módulos de rigidez e a resistência à tração em relação ao PEBD indicando a ação reforço da NFC. A composição com 3% de NFC de Eucalyptus não apresentou aumento na propriedade de resistência à flexão, embora o módulo elástico tenha aumentado. As cargas não foram eficientes como barreira a gás. De maneira geral, verificou-se que o processo é uma alternativa eficaz para produzir compósitos de nanofibras de celulose em PEBD sem uso de agentes de acoplamento.

Palavras-Chave: Polímeros, nanotecnologia, compósitos.

ABSTRACT

Erick Afonso Agnes. Development of composites based on polyethylene and cellulose nanofibers. The growing demand for polymeric materials makes them significant both in industry and the environment, but it becomes more and more challenging for the industry to make them sustainable. Cellulose creates an opportunity to minimize the effect of non-degradable materials by using it as a reinforcement in thermoplastic matrices. NFC is part of a class of cellulose fibers with superior mechanical, thermal and optical performance to cellulose fiber, due to its high strength and rigidity combined with low weight and biodegradability. This work aimed to produce composites using Low Density Polyethylene (LDPE) as polymeric matrix and cellulose nanofiber (NFC) from Pinus and Eucalyptus as reinforcement. The NFCs were obtained by defibrillating the bleached cellulose in a Masuko MKCA 6-2 mill, after which excess water was removed by centrifugation. Then, a master was produced with NFC in a LDPE matrix using a Drais thermokinetic homogenizer. The master was milled and mixed with LDPE to obtain reinforcement concentrations of 1.0%, 2.0% and 3.0% by mass, using a twin-screw extruder, and subsequently pelletized. To characterize the composite, tensile, bending, thermal deflection temperature (HDT), thermal analysis (TGA-DSC), gas permeability and rheological analysis were performed. The results showed an increase in the crystallinity of the composite with the addition of Pine NFC in the range of 3 to 4% and a reduction in the crystallinity index with the addition of Eucalyptus NFC in the range of 2 to 3%. Thermal stability increased for all compositions. Regarding the mechanical properties, it was observed that the increase in the NFC content increased the stiffness modulus and the tensile strength in relation to the LDPE, indicating the reinforcing action of the NFC. The composition with 3% Eucalyptus NFC did not show an increase in flexural strength property, although the elastic modulus increased. The charges were not efficient as a gas barrier. In general, it was found that the process is an effective alternative to produce composites of cellulose nanofibers in LDPE without the use of coupling agents.

Key-words: Polymers, nanotechnology, composites.

1. INTRODUÇÃO

A alta demanda por materiais poliméricos, que cresce a cada ano, os torna industrial e ambientalmente importantes, para as quais a sustentabilidade é um aspecto crucial a ser levado em consideração. A celulose cria uma oportunidade para no futuro, minimizar o efeito de materiais não degradáveis usando-a como reforço em matrizes termoplásticas (OMRAN et al., 2021). A celulose é um dos polímeros mais abundantes na Terra, ocorrendo em madeira, algodão, cânhamo, etc., é a principal substância das paredes celulares de uma planta, ajudando as plantas a permanecerem rígidas e eretas, portanto, servindo como a fase de reforço dominante na estrutura das plantas, também é sintetizada por algas, tunicados e algumas bactérias, pode ser extraída de fontes vegetais, resíduos agrícolas, animais e película bacteriana. Como matéria-prima química, a celulose é utilizada há cerca de 150 anos. O avanço da percepção das características estruturais e da reatividade da celulose impulsionou a criação de novos tipos de materiais (KLEMM et al., 2011; ASYRAF et al., 2020; ILYAS et al., 2020).

As partículas de celulose com pelo menos uma dimensão em nanoescala (1 a 100nm) são chamadas de nanocelulose (KLEMM et al., 2006; NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016). Comparada à celulose, o principal componente do papel que é utilizado todos os dias, a nanocelulose tem um diâmetro muito menor (geralmente <10 nm) que lhe confere propriedades únicas. A nanocelulose pode ser obtida por desintegração da polpa de celulose vegetal ou pela ação de tipos específicos de bactérias (WEI et al., 2014). Dependendo das condições de produção, que influenciam as suas dimensões, composição e propriedades, a nanocelulose pode ser dividida em duas categorias principais: nanocristais de celulose (CNC) ou whiskers de celulose e nanofibras de celulose (NFC), também conhecidas como celulose nanofibrilada (CNF), ou nanofibras de celulose (KLEMM et al., 2006; NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016).

A nanocelulose é um material promissor que ganhou atenção significativa nas últimas décadas, uma vez que consumidores, indústria e governo estão exigindo cada vez mais produtos fabricados com recursos renováveis e sustentáveis, biodegradáveis, não derivados de petróleo, neutros em carbono e com baixos riscos ambientais (MOON et al., 2011). Este material faz parte de uma classe de partículas de celulose com propriedades e funcionalidades distintas da celulose molecular e da polpa de madeira e, como resultado, estão sendo

desenvolvidos para aplicações que antes eram consideradas impossíveis para materiais celulósicos. O material está crescendo em pesquisa e desenvolvimento, e a comercialização neste campo está acontecendo devido à combinação única de características (por exemplo, propriedades mecânicas, sustentabilidade e potencial de produção em larga escala) e utilidade em um amplo espectro de aplicações de materiais (por exemplo, como aditivo e estruturas autossustentáveis) que a nanocelulose oferece (MOON; SCHUENEMAN; SIMONSEN, 2016). Espera-se que essas vantagens levem à ampla aplicação de compósitos reforçados com nanocelulose na indústria, como embalagens, móveis e componentes para automóveis.

Uma vez produzida, a nanocelulose pode ser usada para produzir filmes transparentes, fibras, hidrogéis ou aerogéis que exibem propriedades mecânicas, térmicas e ópticas melhoradas (WEI et al., 2014). A produção de fibras de celulose em escala nanométrica e sua aplicação em materiais compósitos tem ganhado cada vez mais atenção devido à sua alta resistência e rigidez combinadas com baixo peso e biodegradabilidade (KLEMM et al., 2006; HUBBE et al., 2008).

Compósitos à base de nanocelulose com um grande número de combinações de polímeros e nanocelulose e concentrações amplamente variadas foram relatados na literatura. A obtenção de propriedades de resistência superiores foi mencionada muito mais do que qualquer outra motivação para o uso de compósitos envolvendo vários tamanhos de elementos. Segundo revisão publicada, para 121 publicações em que a nanocelulose é utilizada como reforço, 65 destas relataram um aumento na resistência mecânica do compósito de nanocelulose (HUBBE et al., 2008).

As poliolefinas são polímeros sintéticos muito importantes e úteis, possuem propriedades, tecnologia de produção bastante conhecida e baixo custo. Uma poliolefina representativa é o polietileno de baixa densidade (PEBD), que tem sido extensivamente estudado por muitos anos. Embora as propriedades tecnológicas e o mecanismo de degradação do Polietileno de baixa densidade (PEBD) sejam bem conhecidos, o conhecimento do comportamento deste polímero em blendas e compósitos com outros materiais sintéticos ou naturais ainda é estudado (SHUMIGIN et al., 2011).

Segundo a plataforma Dimensions, acesso em 2022, fibras de Pinus e Eucalyptus em compósitos apresentam por volta de 40 mil publicações cada, nos últimos 10 anos. Dessas, menos de 10% dessas referem-se a celulose em nanocescala, no entanto existe um aumento exponencial referindo-se à fibras e nanotecnologia nos últimos 2 anos.

O amplo uso de polímeros brutos não renováveis em muitos campos industriais e domésticos causa problemas ecológicos relacionados à sua utilização. Alguns polímeros sintéticos, incluindo poliolefinas, são caracterizados por estabilidades relativamente altas sob condições fotoquímicas e ambientais. O uso de polímeros foto e biodegradáveis naturais ou sintéticos é promissor, mas ainda problemático, para materiais de embalagem (OŁDAK et al., 2005)

À medida que a indústria de polímeros termoplásticos se torna mais receptiva ao uso de cargas derivadas de madeira para materiais termoplásticos, é necessário um maior esforço para melhorar as propriedades desses materiais. Novos materiais devem estar em constante evolução de suas propriedades intrínsecas, buscando custos cada vez mais acessíveis, como é o caso dos compósitos de fibras naturais, fazendo com que estes se tornem atraentes para várias aplicações (AGNES, 2018).

Novos nichos de negócios precisam ser reinventados em resposta às rápidas alterações e evoluções do mundo moderno. Uma destas demandas trata do uso sustentável de embalagens plásticas, onde a indústria alimentícia enfrenta desafios relacionados à embalagem de produtos alimentícios com prazo de validade curto e não-degradável. Embora o uso de materiais de embalagens convencionais, como plásticos e seus derivados, seja eficaz para a preservação de alimentos, eles criam sérios problemas ambientais que continuam a apresentar a indústria de alimentos como fonte de poluição e preocupações sociais. Essa problemática exige que todas as partes interessadas nesta indústria e especialmente os cientistas especializados em engenharia e embalagens de alimentos procurem alternativas para superar esse grave problema relacionado aos materiais de embalagem, nesse aspecto os nanofilmes de celulose se mostram promissores (AIDER, 2010). Abdul Khalil, et al. (2016) afirmam que todo cientista, designer e engenheiro pode contribuir com pesquisas para explorar comercialmente a nanofibra de celulose para embalagens sustentáveis.

No campo de impressão tridimensional (3D), os termoplásticos estão adentrando cada vez mais no mercado de filamentos para modelagem por deposição fundida (FDM), os enchimentos na forma de fibras naturais são convenientes: eles têm a clara vantagem de reduzir custos, mantendo as características de biodegradabilidade do filamento. Em polímeros que são processados através de técnicas padrão (por exemplo, extrusão ou moldagem por injeção), as fibras naturais têm uma função de reforço, melhorando a rigidez e a resistência, sendo assim é interessante avaliar se o mesmo ocorre também no caso de componentes

produzidos em FDM. Na perspectiva de inovação na área de compósitos, este trabalho objetivou a produção de compósitos utilizando polietileno de baixa densidade (PEBD), como matriz polimérica e nanofibra de celulose (NFC) como reforço. Filmes, moldagem FDM e perfis poliméricos foram desenvolvidos utilizando a técnica de extrusão de filmes soprados e de injeção respectivamente.

Este estudo foi realizado com dois tipos de reforço: NFC de *Pinus* sp. e NFC de *Eucalyptus* sp.. A procedência da fibra é um fator decisivo na qualidade do reforço, uma vez que o processo de obtenção destes e a diversidade de espécies fornecedoras de fibras, com diferentes estruturas químicas e físicas são fatores decisivos na determinação das propriedades do compósito polímero-fibra (HILLIG et al., 2008). Foram identificadas as características particulares dos compósitos produzidos para avaliar as potencialidades de NFC, misturados com PEBD como matriz.

2. OBJETIVOS

Avaliar as potencialidades da mistura de NFC proveniente de *Pinus* e Eucalipto, com PEBD como matriz para produção de compósitos

2.1 Objetivos específicos

- Produzir compósitos NFC *Pinus* sp./PEBD e NFC *Eucalyptus* sp./PEBD a fim de aperfeiçoar a pesquisa existente sobre formulações compósitas.
- Desenvolver perfis injetados, filmes e peças 3D que atendam as demandas da indústria de peças e embalagens.
- Avaliar se há diferença entre o tipo de nanocelulose e entre diferentes proporções.
- Avaliar os ganhos nas formulações em propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e de barreira a gás.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Conceito de compósito

Compósito é uma mistura física de dois ou mais materiais combinados para formar um novo material útil na engenharia, com propriedades diferentes em relação aos componentes puros, podendo ser obtido por combinação de metais, cerâmicas ou polímeros. São constituídos de matérias primas dispersas em uma matriz, podendo estas serem chamadas de reforço ou carga (ASTM, 2019).

O efeito sinérgico entre o reforço e a matriz no compósito é o que garante a qualidade das características finais do sistema, uma vez que unifica as melhores propriedades de cada matéria-prima isolada em um só material, criando assim um material melhorado (CALLISTER, 2002). A interação e adesão entre a fibra e matriz tem um efeito significativo na determinação do comportamento mecânico e físico dos compósitos com fibras (AGNES; HILLIG, 2020).

O conceito de materiais compósitos é uma solução para a criação de materiais renováveis que correspondem ou excedem o desempenho dos polímeros de engenharia à base de petróleo comumente usados (BHARDWAJ; MOHANTY, 2008).

Os compósitos poliméricos são produzidos em duas etapas, sendo que na primeira ocorre a incorporação do reforço na matriz e na segunda etapa verifica-se a moldagem do produto final. Nas duas etapas pode-se utilizar de variados processos, tanto na indústria como na pesquisa científica, a moldagem pode ser realizada por processo de termoformagem (formação de placas sobre um molde por meio da aplicação de calor e pressão e função do tempo), moldagem por compressão, extrusão, injeção entre outros (ABBA; NUR; SALIT, 2013).

3.2. Matriz

A matriz envolve o reforço, dando forma ao compósito, admitindo a função de fazer a interação entre as fibras (reforço) servindo como meio de transmissão de tensão e disseminação para as fibras, também tem função de preservar o reforço. A matriz é capaz de admitir desde uma pequena parcela da carga aplicada ao compósito, sendo assim, o módulo de

elasticidade do reforço deve ser superior ao da matriz. Quando a interação entre o reforço e a matriz se mostra eficiente, ocorre uma otimização na transferência de tensão da matriz de baixa resistência mecânica para o reforço de alta resistência, garantindo assim a formação de um material compósito que agregue as propriedades desejáveis de resistência provenientes do reforço com as propriedades de plasticidade, durabilidade, etc., proveniente da matriz (CALLISTER; RETHWISCH, 2014).

Há uma grande variedade de polímeros termoplásticos que são preferivelmente utilizados como matriz em compósitos, isso se deve ao fato de que, apesar das resinas termorrígidas apresentarem maior resistência, os termoplásticos podem ser fundidos e moldados pela utilização de calor, além da possibilidade de sua reciclagem. A produção mais sustentável pode ser conseguida com o uso de polímeros degradáveis ou plásticos reciclados pós-consumo em lugar de matrizes de polímero virgem. No entanto pode-se afetar a homogeneidade do material (KUMAR; GUPTA, 2003).

3.2.1. Matrizes termoplásticas

Termoplásticos são fabricados para diversas finalidades de uso, principalmente por apresentarem baixo custo de produção, uma grande variedade de propriedades e a possibilidade de reutilização da matéria-prima por meio da reciclagem (KEAWWATTANA; MATKAR; KYU, 2007).

O polipropileno (PP), polietileno (PE), tereftalato de polietileno (PET), acetato de poli etileno-co-vinila (EVA) e acrilonitrila / butadieno / estireno (ABS) para citar alguns, são exemplos conhecidos de termoplásticos (BOYACI SAN; TEKIN, 2013).

O PE pode ter sua estrutura de cadeia organizada de diferentes formas, variando em cristalinidade e densidade, como ocorre com o PEBD e HDPE por exemplo. Já no caso das poliolefinas, como o PP, a taticidade pode se apresentar em três diferentes formas estéreis específicas: isotáticos, sindotáticos e formas atáticas (KEAWWATTANA; MATKAR; KYU, 2007).

Todo termoplástico, quando aquecido tende a amolecer, a reação contrária ocorre quando são resfriados, uma vez que se tornam rígidos em baixas temperaturas, por se tratar de materiais elásticos, esse processo pode se reverter e se repetir sucessivas vezes. No entanto, quando em estado original, estes materiais se encontram em estado sólido, podendo apresentar

aspecto granulado, em lascas ou em pó, mas que podem ser reaquecidos e moldados na forma desejada para formação de diferentes produtos (CALLISTER; RETHWISCH, 2014).

Os polímeros que fundem, podem ser denominados como viscoelásticos, ou seja, apresentam resposta quando entre os estados sólido e líquido, diante de uma carga exercida, como é o caso dos termoplásticos. Estes são obtidos por meio de reações e interações químicas de compostos de baixo massa molecular por meio da polimerização, desenvolvendo assim, compostos de alto massa molecular (SHENOY, 1996). Kumar e Gupta (2003), citam como exemplo o polietileno, que é obtido a partir do monômero etileno.

Genericamente falando, pode-se classificar os termoplásticos em duas classes segundo seu grau de cristalinidade, são elas amorfo e semicristalino. Como exemplos têm-se o poliestireno e o policarbonato que são amorfos e o polietileno, o polipropileno e o poliamida que são semicristalinos. As duas classes apresentam temperatura de transição vítrea, onde abaixo da temperatura de transição o polímero é considerado vítreo e quando acima dessa temperatura ele passa a ser elástico e flexível (SCHWARZKOPF; BURNARD, 2016).

Uma das explicações para o êxito na utilização de termoplásticos em compósitos polímero-madeira é o fato da temperatura de trabalho destes ser baixa quando relacionada com a temperatura de degradação da fibra vegetal (180 - 200°C) e também, pelo fato do compósito produzido apresentar os mesmos benefícios da madeira quando beneficiados, cortados, parafusados, etc. (SCHWARZKOPF; BURNARD, 2016).

3.2.2. Polietileno

Constituído por carbono (C) e hidrogênio (H), o polietileno é um polímero que pode apresentar cadeia linear, ramificada ou reticulada, é flexível e parcialmente cristalino. Esta cristalinidade afeta diretamente nas características do material, as quais são induzidas pela variação das fases cristalina e amorfa. Polímeros em geral, apresentam regiões cristalinas, mas devido ao comprimento das cadeias, a cristalização total é dificultada, formando fases amorfas (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003).

Pelo fato de ser possível produzi-lo com diversas densidades, o PE abrange um vasto mercado, além de apresentar um baixo custo e ter fácil processabilidade, sendo usado na produção de embalagens, filmes, peças, etc. São materiais leves e resistentes do ponto de vista

químico, sem ser tóxicos, devido a isto, podem servir para diversas utilidades sem que haja transferência de cheiro ou sabor (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003).

O PE é o polímero comercial mais simples e utilizado, comparado às demais resinas termoplásticas, em geral obtido por polimerização do monômero gasoso etileno ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$), sob pressão e temperaturas definidas em reator. Podem ser produzidos cinco tipos diferentes de PE, dependendo das condições reacionais e do sistema de polimerização empregado, são eles: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), polietileno de ultra baixa densidade (UPEBD) ou polietileno linear de baixa densidade (LPEBD) (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003; CANDIAN; DIAS, 2009).

3.2.2.1. Polietileno de baixa densidade

O Polietileno de Baixa Densidade ou Low Density Polyethylene (PEBD) é produzido sob temperaturas entre 100 °C e 300 °C e pressões que variam de 1000 a 3000 atm. Em temperaturas superiores a faixa apropriada, o PEBD tende a apresentar sinais de degradação. Este polímero apresenta cristalinidade baixa, na faixa de 50-60 % e temperatura de fusão entre 110 e 115 °C. O PEBD apresenta cadeias ramificadas que apresentam ramificações formadas por dois possíveis processos: no primeiro, as ramificações são formadas pela transferência de cadeia intermolecular, na qual são características as ramificações serem tão longas quanto a cadeia principal do polímero, com centenas de átomos de carbono. A presença dessas ramificações interfere na dimensão dos cristalitos e determina o grau de cristalização. O segundo processo de formação se dá pela transferência de cadeia intramolecular, formando ramificações mais curtas, geralmente grupos n-butila e, em menor número, grupos etila e n-exila (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003)

O PEBD apresenta menor cristalinidade quando comparado ao polietileno linear e como apresenta ramificações longas, apresenta também, uma maior desordem cristalina, pois as ramificações não podem ser bem acomodadas na rede de cristalitos. Possui alta resistência ao impacto, boa processabilidade, estabilidade, tenacidade e propriedades elétricas, além da baixa permeabilidade à água se comparado com outros polímeros. Devido a estas propriedades, o PEBD é utilizado em larga escala para extrusão de cabos, fios e filmes, além

de ser um material utilizado para fabricação de peças por sopro e injeção (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003).

3.3. Reforços fibrosos

A segunda fase do compósito, sendo a primeira denominada matriz, é o reforço. O reforço é responsável por fornecer resistência ao compósito, este pode ser proveniente de uma matéria prima inorgânica, orgânica, metálica ou cerâmica (CALLISTER; RETHWISCH, 2014).

As fibras vegetais, que são abundantes recursos renováveis, exibem alta resistência e rigidez específica, e o uso industrial de fibras vegetais como cargas em compósitos poliméricos atrai muito interesse. Para compósitos polímero-fibra, os reforços derivados de madeira podem variar de uma partícula a uma única fibra ou feixe de fibras proveniente de fibras longas ou curtas, contínuas ou não, dentre outras características, sempre mantendo a função de resistência mecânica ao material final. Outro conceito é o uso da nanofibrilas de celulose como reforço, o qual originou-se da possibilidade de explorar a alta rigidez e resistência dos cristais de celulose par o desenvolvimento de compósitos. Para que fibras vegetais sejam classificadas como reforço, estas devem ter um comprimento mínimo o qual abaixo dele deixam de ser reforço e passam a atuar como carga, dessa forma a relação de aspecto da fibra tende a ser menor, a qual é importante para as propriedades mecânicas do compósito (STARK; ROWLANDS, 2003; HILLIG et al., 2008; LEE et al., 2014a)

A procedência da fibra é um fator decisivo na qualidade do reforço, uma vez que o processo de obtenção destes e a diversidade de espécies fornecedoras de fibras, com diferentes estruturas químicas e físicas são fatores decisivos na determinação das propriedades do compósito polímero-fibra (HILLIG et al., 2008).

Os reforços provenientes de fibras vegetais são vantajosos quando relacionados aos materiais inorgânicos por apresentarem menor densidade, serem menos abrasivos e menos onerosos, além de se apresentarem como uma matéria-prima proveniente de recursos renováveis. No entanto, vários fatores devem ser considerados ao fazer uso de um reforço vegetal, como teor de umidade, pureza, procedência e tamanho da fibra, sendo a procedência um fator difícil de ser controlado, uma vez que depende da disponibilidade regional da

espécie enquanto as demais variáveis podem ser controladas no processo de produção e/ou na seleção do material não necessitando criar uma variável geográfica (SANADI et al., 1999).

No entanto, certas desvantagens, como a incompatibilidade com a matriz polimérica hidrofóbica, a tendência para formar agregados durante o processamento, e a fraca resistência à umidade reduzem muito o potencial das fibras naturais para serem utilizadas como reforço em polímeros, tais fatores podem ser minimizadas com o uso de reforços, aditivos e agentes de acoplamento que alteram a morfologia do termoplástico, desenvolvendo complexidades adicionais ao sistema, o que influencia diretamente nas propriedades mecânicas e dinâmicas do compósito (NABI SAHEB; JOG, 1999; SANADI et al., 1999)

As principais preocupações para o processamento de material fibroso vegetal são a absorção de umidade pela fibra de madeira antes de se misturar com o polímero e a sensibilidade à temperatura, a qual pode ser controlada, evitando a degradação térmica (ENGLISH et al., 1997). O ajuste de temperatura requerido pela sensibilidade do reforço, opera como vantagem no processamento de compósitos com reforços orgânicos, uma vez que acaba por demandar menos tempo de processamento, resultando em maiores taxas de produção quando comparado com reforços que demandam maiores temperaturas, como, por exemplo, os reforços minerais (STARK, 2001).

Após processado, em uma situação de perfeito encapsulamento, a absorção de umidade pelo compósito passa a ser reduzida comparada com a fibra, uma vez que a fibra é envolta e protegida pela matriz que, por se tratar de um polímero termoplástico, é hidrofóbica. No entanto, para altas porcentagens de reforço orgânico, um composto ainda absorve umidade, podendo afetar negativamente em suas propriedades mecânicas (BALATINECZ; PARK, 1997).

No contexto de compósitos verdes, as fibras naturais são frequentemente consideradas como reforço ideal devido ao seu baixo custo, baixa densidade, origem de recursos renováveis e biodegradabilidade. Apesar de apresentar algumas desvantagens, como temperatura limitada de processamento, altos coeficientes lineares de expansão térmica, variabilidade de matéria prima, sensibilidade à umidade e baixa resistência à tração em comparação com as fibras sintéticas, como vidro e aramida ou fibras de carbono (CICHOCKI; THOMASON, 2002; MOHANTY, A. K., MISRA, M., AND DRZAL, 2005; THOMASON, 2010).

A madeira como material compósito foi enunciada por Freudenberg (1932), que afirmou que a série micelar de celulose pode ser comparada com as barras de ferro e a lignina

juntamente com a hemicelulose com o concreto em concreto armado (FREUDENBERG, 1932).

3.4. Nanocelulose

As fibrilas de celulose fortemente compactadas da biomassa lignocelulósica geralmente têm região cristalina, que confere resistência e rigidez, e região amorfa, que dá flexibilidade às células vegetais. A nanocelulose nada mais é do que celulose na forma de fibras ou cristais com comprimento em poucos micrômetros e diâmetro <100 nm e que podem ser extraídas das fibras naturais de celulose. As fibras vegetais têm uma espessura de micron e são compostas por feixes de microfibrilas de celulose, que são fibras de celulose semicristalina com espessura em nano escala. Portanto, as fibras vegetais são transformadas em formas nanofibras por tratamentos químicos e mecânicos. Um tipo dessas nanofibras é chamado celulose microfibrilada que pode ser obtida por meio da desestruturação mecânica das fibras, porém, os materiais de nanocelulose podem ser principalmente de três tipos - celulose nanofibrilada (NFC), nanocristais de celulose (CNC) e nanocelulose bacteriana (BNC) (IWAMOTO et al., 2014; SHARMA et al., 2019).

A celulose é o polissacarídeo linear com unidades repetidas celobiose (dissacarídeo D glicose) ligadas por ligação β -1,4 e há forte ligação de hidrogênio intramolecular e intermolecular entre unidades de glicose adjacente na mesma cadeia ou cadeia diferente através dos grupos hidroxila abertos presentes em unidades de monômero de glicose. As nanoceluloses referem-se aos materiais celulósicos com dimensões estruturais definidas em nanoescala (SHARMA et al., 2019; SYAFIQ et al., 2020). A celulose possui propriedades mecânicas, como resistência à tração e flexão, módulos de tração e flexão e resistência térmica, além de baixo custo, devido à sua disponibilidade de diferentes recursos e abundância na natureza, e degradabilidade que não é obtida em cargas sintéticas, o que o torna um reforço para matrizes sintéticas (SHANKAR; RHIM, 2016).

A celulose pode ser extraída em diferentes tamanhos, dependendo da aplicação pretendida. Micro e nanocelulose são os tamanhos comuns de celulose usados em aplicações industriais. A nanocelulose é frequentemente considerada o reforço renovável das próximas gerações para a produção de compósitos de alto desempenho. O interesse nas zonas cristalinas se dá pela maior densidade, transparência e resistência química, física e térmica do

nanomaterial. O conceito de uso da nanocelulose como reforço teve origem na possibilidade de explorar a alta rigidez e resistência dos cristais de celulose em compósitos. Estes tamanhos de fibrilas abrem os campos de materiais e compósitos sustentáveis, à celulose de origem natural. As nanodimensões dos elementos estruturais resultam em uma área superficial alta e, portanto, em interações dessas celuloses com compostos orgânicos e poliméricos (KLEMM et al., 2011, 2018; ABITBOL et al., 2016).

A extração de celulose pode ser alcançada por meio de três abordagens; técnicas mecânicas, químicas e bacterianas. A extração mecânica de celulose compreende métodos de homogeneização de alta pressão (TIAN et al., 2016), moagem (NAIR et al., 2014) e métodos de explosão a vapor (ZENG et al., 2014). Os métodos de extração química incluem tratamento alcalino (WANG et al., 2018), maceração ácida, maceração química (KAUR; CHATTOPADHYAY; KAUR, 2013) e degomagem (LI; MENG; YU, 2015). A nanocelulose pode ser produzida por duas abordagens: top-down e bottom-up, conforme Figura 1. Na abordagem top-down, a celulose, como as fibras de madeira, é desintegrada em nanofibras. A abordagem bottom-up, por outro lado, utiliza a fermentação de açúcares de baixo massa molar usando bactérias produtoras de celulose, como as da espécie *Acetobacter*, para sintetizar nanocelulose. Os processos de produção de nanocelulose também podem se dividir em biológico, químico, mecânico ou através de uma combinação destes processos (KAMEL, 2007; CHAUHAN; CHAKRABARTI, 2012; ABDUL KHALIL et al., 2014; LEE et al., 2014b).



Figura 1. Métodos de produção de nanocelulose. Top-down e Bottom-up.

De acordo com a literatura, o isolamento de nanofibras de celulose da biomassa vegetal pode ser realizado em duas etapas: 1 - pré-tratamento de fibras de celulose e 2 - produção de nanofibra de celulose (CNF), (ZHANG; TU; PAICE, 2011; ABDUL KHALIL et al., 2014; ASHORI et al., 2014) como mostra a Figura 2.

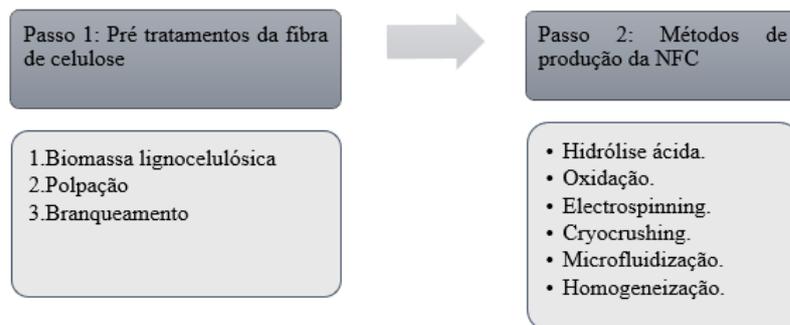


Figura 2. Processo para o isolamento de fibras nanocelulósicas da biomassa lignocelulósica.

A hidrólise ácida é o método mais adotado para o isolamento de nanocelulose. A região amorfa das fibrilas de celulose pode ser facilmente hidrolisada por ácidos fortes como o ácido sulfúrico por meio da esterificação de grupos hidroxila por íons sulfato, outros podem ser usados como ácido fórmico, ácido acético, ácido fosfórico, óxido de cloro, etc.. A principal desvantagem deste processo é a água residual contendo ácido que deve ser tratada antes de ser liberada para o meio ambiente (XIE et al., 2018).

Existem diversos termos usados para descrever a nanocelulose, dependendo da fonte, processos e tratamentos utilizados, que incluem: celulose bacteriana, celulose microbiana, nanofibrilas de celulose, celulose nanofibrilada, celulose microfibrilada, nanofibras de celulose, nanofibrilas de celulose, celulose, nanowhiskers, whiskers de celulose, nanocristais de celulose e celulose nanocristalina, contudo, não se tem uma terminologia definida para descrever 'celulose em escala nanométrica' (KLEMM et al., 2011).

A celulose bacteriana (BC), é uma celulose sem impurezas que está tipicamente presente na nanocelulose derivada da madeira, como hemicelulose, pectina e traços de lignina (WADA; OKANO; SUGIYAMA, 2001). Embora a BC possua um maior grau de cristalinidade em comparação com o NFC (72% para o BC e 41% para o NFC), tanto o BC como o NFC possuem capacidade de reforço semelhante para polímeros (LEE et al., 2012; HERVY et al., 2015).

A CNC e NFC são conhecidas não apenas por sua biodegradabilidade, estruturas únicas, baixa densidade, desempenho mecânico, alta área de superfície e proporção,

biocompatibilidade e abundância natural, mas também por sua possibilidade de modificar suas superfícies para aumentar a compatibilidade do reforço com outros polímeros devido à presença de grupos hidroxila abundantes (DUFRESNE, 2013; CHIRAYIL; MATHEW; THOMAS, 2014). Previsões teóricas e simulações numéricas estimaram os módulos de tração do cristal de celulose entre 58 e 180 GPa, também mostraram por meio de ensaios de difração de raios X e a espectroscopia Raman que uma única nanofibra de celulose possui módulos de tração entre 100 e 160 GPa, teoricamente, a resistência das fibras de nanocelulose sugerem que elas podem servir como substitutas das fibras de vidro, devido à sua baixa toxicidade e baixa densidade (1,5 g/cm³ para nanocelulose versus 2,5 g/cm³ para fibras de vidro) (EICHHORN; DAVIES, 2006; BERGENSTRÄHLE; BERGLUND; MAZEAU, 2007). Uma consideração importante é que os dados de resistência experimental para fibras ou filmes de nanofibras dependem do tamanho do corpo de prova, quanto menores tendem a ter uma resistência maior, uma vez que beneficia a ocorrência de menos defeitos (ROYLANCE; CRAIG; LYNCH, 1996).

Para além da elevada cristalinidade, resistência e módulo de elasticidade, como já foi referido, as NFC's possuem uma razão de aspecto (comprimento/ diâmetro) elevada, aumentando o módulo de elasticidade com esta propriedade. Também a sua superfície específica é elevada, com valores na ordem de 3m²/g (NUNES, 2014).

Com base em dados experimentais de Cromroy et al. (1976), as fibras de celulose têm um módulo elástico de 100 GPa e uma resistência à tração de 1 GPa. Embora seja esperado que uma nanofibra de celulose exceda esses valores, o processo de desintegração, no entanto, pode danificar a estrutura, o que afetará suas propriedades.

A resistência à tração prevista da celulose é devida à conformação de cadeia estendida da celulose cristalina, à alta densidade de ligações covalentes por área de seção transversal e ao grande número de locais de ligação de hidrogênio inter e intra-molecular (CROMROY et al., 1976).

A nanocelulose é atóxica, biodegradável e biocompatível, sem efeitos adversos à saúde e ao meio ambiente. Devido ao seu baixo coeficiente de expansão térmica, alta relação de aspecto, resistência à tração, propriedades mecânicas e ópticas, estas apresentam muitas aplicações em hidrogéis termo-reversíveis e sustentáveis, fabricação de papel, aditivos de revestimento, embalagens de alimentos, filmes flexíveis e transparentes e materiais leves para proteção balística e janelas de automóveis. Também encontra potencial em aplicações

biofarmacêuticas, como na administração de medicamentos e na fabricação de implantes temporários como suturas, etc. (SHARMA et al., 2019).

Em consequência, o número de patentes e publicações sobre nanocelulose ao longo de 20 anos aumentou significativamente de 764 em 2000 para 18.418 em 2020. Além disso, esse incremento de mais de 2300% em 20 anos indica que a nanocelulose se tornou um dos mais importantes materiais emergente no século 21 (OMRAN et al., 2021).

3.5. Nanofibras de celulose (NFC)

A nanofibrila de celulose pode ser vista como um material celulósico, composto de celulose de alto volume expandido, moderadamente degradada, bastante expandida na área superficial, e obtido por um processo de homogeneização (HERRICK et al., 1983). Os materiais à base de nanocelulose são atóxicos, recicláveis, sustentáveis e neutros em carbono (DUFRESNE, 2012). As NFC demonstraram inúmeras aplicações avançadas, inclusive na indústria automotiva, materiais opticamente transparentes, fornecimento de medicamentos, filmes de revestimento, tecnologia de tecidos, materiais biomiméticos, aerogéis, sensores, impressão tridimensional (3D), modificadores de reologia, coletores de energia, filtragem, têxteis, eletrônicos impressos e flexíveis, compósitos, papel e cartão, embalagens, petróleo e gás. As aplicações da celulose são vastas e interferem em muitos campos concentrados em aplicações mecânicas, médicas e industriais (ANSARI et al., 2018; AZAMMI et al., 2020; FERREIRA et al., 2020).

A NFC consiste em agregados de microfibrilas de celulose. Seu diâmetro está na faixa de 20 a 70 nm e possui um comprimento de vários micrômetros. Considerando que as microfibrilas têm uma estrutura de celulose fibrosa de 2 a 10 nm de espessura e um comprimento de várias dezenas de microns (SIRÓ; PLACKETT, 2010), a NFC é composta de 10 a 50 microfibrilas. Diferentemente dos nanocristais de celulose (CNC), a NFC exibe fases amorfas e cristalinas e apresenta uma estrutura semelhante a uma teia (LU; ASKELAND; DRZAL, 2008). A NFC possui, portanto, capacidade para formar uma rede rígida. É obtida pela desintegração mecânica de materiais celulósicos sem o uso de hidrólise.

O primeiro material celulósico usado para produzir NFC foi a madeira. A polpa de madeira foi desintegrada muitas vezes em um homogeneizador de alta pressão, a fim de obter um gel aquoso viscoso em uma concentração muito baixa (entre 2 e 7 % em massa) com

capacidade de formar um filme transparente depois de seco (HERRICK et al., 1983). Cada vez mais, vários tratamentos mecânicos têm sido usados para fabricar NFC, dependendo do tipo de NFC desejado, os métodos mais conhecidos são o homogeneizador, microfluidizador e o moinho de pedras (LAVOINE et al., 2012).

Usando um homogeneizador, a polpa de madeira é passada através de um orifício de pequeno diâmetro sob pressão considerável. Ele é exposto a uma ação de alto cisalhamento seguida por um impacto de desaceleração em alta velocidade. São necessários vários passes da suspensão para obter um gel estável (HERRICK, 1984).

No microfluidizador a polpa de madeira é forçada através de câmaras finas em forma de z sob pressões de até 30.000 psi. Como consequência, é possível produzir nanocelulose mais uniforme, com dimensões mais finas. Nesta abordagem, porém, a repetição do tratamento mecânico com diferentes tamanhos de câmaras continua sendo uma etapa necessária para aumentar o grau de fibrilação (HERRICK et al., 1983; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010).

O método moagem consiste na quebra da estrutura da parede celular devido às forças de cisalhamento geradas pelas pedras de moagem. A polpa é passada entre uma pedra de moagem estática e uma pedra de moagem rotativa, girando a cerca de 1500 rpm. As nanofibras que compõem a parede celular em uma estrutura multicamada são assim individualizadas a partir da polpa (LAVOINE et al., 2012). Usando o mesmo moinho de alto cisalhamento do estudo aqui apresentado, a fibrilação e as propriedades mecânicas atingiram o máximo em 2 horas, e não mostraram nenhuma mudança significativa com a moagem posterior (NAIR et al., 2014).

A moagem por fricção ultrafina promove a fibrilação das fibras de celulose, verificado pela diminuição de seu diâmetro, originalmente em torno de 50 μm . Lavoratti et al., (2016) avaliou a morfologia da fibra obtida com a mesma metodologia e matéria-prima utilizada no trabalho aqui apresentado (Figura 3). Após o processamento o diâmetro da fibra se encontra em valores menores que 70 nm, para as duas espécies, caracterizando uma NFC, como a polpa seca obtida é um emaranhado de fibras, a obtenção do comprimento médio das fibras é dificultada. Em comprimento, as nanofibras de *Eucalyptus* sp. são menores que as fibras de pinus, as fibras de *Pinus* sp. também aparentam ser mais retilíneas quando comparadas às de *Eucalyptus* sp. A nanofibra de *Eucalyptus* sp. parece formar uma rede mais aberta de fibrilas, enquanto a NFC de *Pinus* sp. parece aglomerada. Nota-se também que a NFC de *Pinus* sp.

parece ter fibras mais retas, em contraste com a NFC de *Eucalyptus* sp., que parece ter fibras mais curtas e dobradas. Conforme a literatura, fibras de folhosas são mais curtas que fibras de coníferas (LAVORATTI; SCIENZA; ZATTERA, 2016; MACEDO et al., 2017; ZANINI et al., 2018).

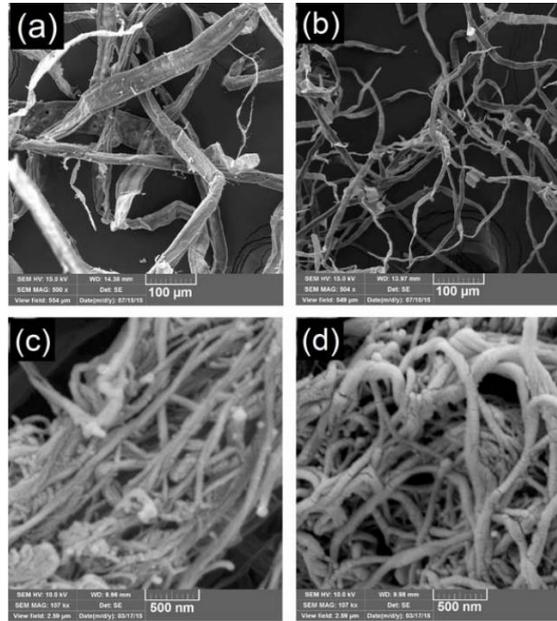


Figura 3. MEV micrografias de fibras de *Pinus* sp. (a) e *Eucalyptus* sp. (b). Nanofibras de *Pinus* sp. (c) e nanofibras de *Eucalyptus* (d). FONTE: LAVORATTI; SCIENZA; ZATTERA, 2016.

3.6. Nanocompósitos

O campo dos nanocompósitos envolve o estudo de material multifásico, em que pelo menos uma das fases constituintes possui uma dimensão menor que 100 nm. Em geral, a nanocelulose pode ser reforçada com polímero sintético com propriedades químicas e/ ou físicas significativamente diferentes quando reforçadas. Mais tarde, a combinação de ambos os materiais produziria um material com características diferentes dos componentes individuais. O termo é geralmente referido a compósitos, que são geralmente divididos em polímeros sintéticos preenchidos com celulose nanocristalina (CNC) e polímeros sintéticos preenchidos com celulose nanofabrilada (NFC) (ILYAS; SAPUAN, 2020). A promessa dos compósitos reside em sua multifuncionalidade, a possibilidade de realizar combinações únicas de propriedades inatingíveis com materiais tradicionais. Dentre os desafios existentes no processo, estão o controle sobre a distribuição em tamanho e dispersão dos constituintes em

nanoescala, adequando e compreendendo o papel das interfaces entre fases estruturalmente ou quimicamente diferentes nas propriedades. (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2006).

A crescente conscientização sobre as consequências do esgotamento dos recursos fósseis e a crescente demanda por produtos mais amigáveis ao meio ambiente levaram ao desenvolvimento de compósitos sustentáveis e/ ou renováveis para substituir os polímeros derivados de petróleo, particularmente na indústria automotiva. Nesse contexto, fibras de celulose em escala nanométrica, ou nanocelulose, estão emergindo nano-reforços verdes para polímeros. O principal fator para a utilização da nanocelulose como reforço do polímero é a possibilidade de explorar as propriedades superiores que os cristais oferecem (BISMARCK et al., 2012; KORONIS; SILVA; FONTUL, 2013; LEE et al., 2014a).

O primeiro uso da nanocelulose como reforço em polímeros, a saber polipropileno, poliestireno e polietileno, foi relatado em 1987 (BOLDIZAR et al., 1987), os autores descobriram que o módulo de tração aumentou de 2,4 GPa para poliestireno puro para 5,2 GPa para poliestireno reforçado com 40% em massa de NFC. Em estudos com compósitos NFC/ fenólicos obteve-se módulo, resistência e módulo de Elasticidade à tração mais altos do que os compósitos de polpa de madeira/ fenol não tratados. A fibrilação proporcionou interação dos materiais de enchimento nos compósitos, contribuindo para sua alta rigidez. Além disso, a fibrilação eliminou as partes fracas das fibras originais, que atuam como iniciadores de trincas, e simultaneamente aumentou a densidade de ligações, resultando em aumentos na resistência mecânica e deformação na ruptura (NAKAGAITO; YANO, 2004). Portanto, é evidente que podem ser produzidos compósitos poliméricos reforçados com BC e NFC de alto desempenho.

O interesse em usar NFC como reforço em polímeros aumentou notavelmente durante a última década, devido à sua alta rigidez e resistência à tração, baixa permeabilidade, aliada à sua baixa densidade, baixo custo, renovabilidade e abundância (HIETALA; MATHEW; OKSMAN, 2013; LEE et al., 2014a).

Nesses sistemas, o estabelecimento de uma grande quantidade de ligações de hidrogênio na rede formada por nanopartículas de celulose e seus emaranhados é crucial para a capacidade de reforço dessas nanoestruturas. Como para qualquer compósito, a dispersão e distribuição das nanofibrilas, bem como a interface entre as nanopartículas e a matriz, desempenham um papel fundamental nas propriedades mecânicas resultantes do material (MAIA et al., 2017).

Quando investigado o impacto ambiental associado à fabricação de compósitos poliméricos reforçados com nanocelulose, foi observado que os compósitos de fibra natural poderiam potencialmente competir ambientalmente com os compósitos poliméricos reforçados com fibra de vidro na maioria das aplicações (JOSHI et al., 2004).

Os compósitos apresentam vantagens como baixa densidade e desempenho mecânico. Os compósitos de poliolefinas (PE, PP) reforçados com nanocelulose têm sido usados em componentes automotivos, aeroespacial, móveis, construção, eletrodomésticos e materiais esportivos (HAO et al., 2020). Os compósitos (NFC/ PE) têm o equilíbrio entre baixa densidade quando comparados aos metais, propriedades mecânicas e custo. Embora a densidade da NFC seja apenas um quinto da densidade do aço, sua resistência mecânica é mais de cinco vezes a do aço (ZHOU et al., 2019).

3.7. Compósitos injetados

O processo de moldagem por injeção é uma técnica de processamento e moldagem de materiais, nesse processo, inicialmente funde-se a matriz ao reforço por meio de uma extrusora para em seguida ser realizada a etapa de injeção. (CALLISTER; RETHWISCH, 2014). Este método é capaz de produzir peças com dimensões muito precisas em tempos de ciclo muito baixos, essa metodologia se torna útil quando se deseja produzir materiais que necessitem de moldes mais elaborados. Neste método, após a mistura do reforço com a matriz na extrusora, obtendo-se o material em grânulos, esses são novamente fundidos e injetados no molde desejado que, após resfriamento induzido, permite que a peça seja retirada do molde finalizando o processo de produção (SCHWARZKOPF; BURNARD, 2016; SHOKRIEH, 2021).

No processo de moldagem por injeção, os grânulos em sua fase fluída são fundidos em um cilindro da máquina, para em seguida ser injetado por um pistão. O processo deve respeitar parâmetros que interferem na qualidade do material injetado, como temperatura do molde e da máquina, tempo de injeção e resfriamento, velocidade e pressão de injeção (GALDAMEZ; CARPINETTI, 2004).

Na Figura 4 é apresentado um esquema simplificado do ciclo de injeção, onde a medida em que o compósito é fundido, o mesmo é forçado a entrar no molde. Para finalizar o enchimento do molde o compósito deve ser bombeado sob pressão inferior a pressão inicial

de injeção. Depois de injetado, o componente é retirado do molde por meio de um braço mecânico. Todas as etapas são controladas automaticamente (GALDAMEZ; CARPINETTI, 2004).

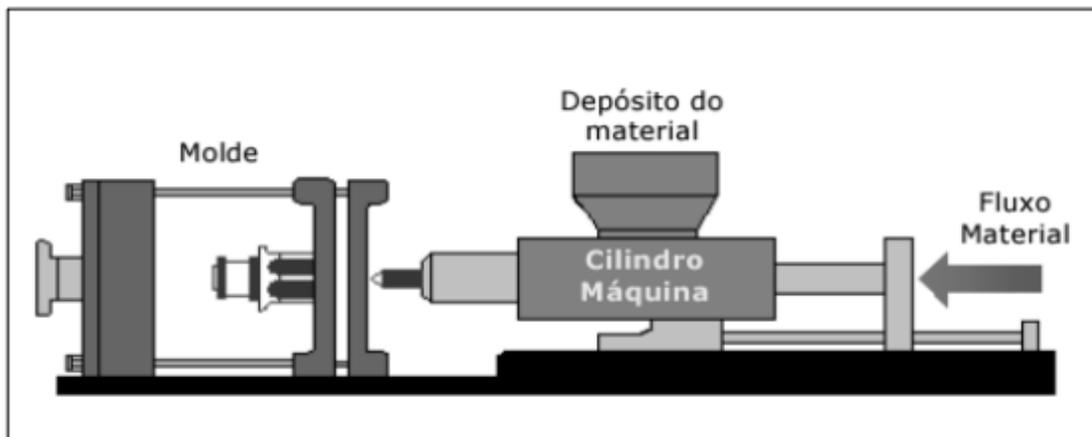


Figura 4. Processo de moldagem por injeção.
Fonte: (GALDAMEZ; CARPINETTI, 2004)

O produto obtido possui precisão dimensional com bom acabamento superficial. Esse processo é muito adequado para fabricar produtos muito pequenos, como produtos domésticos, para peças automotivas muito grandes, com baixo custo de mão-de-obra e alta taxa de produção (SHARMA et al., 2019).

3.8. Embalagens poliméricas

A maioria dos materiais utilizados na indústria de embalagens é produzida a partir de combustíveis fósseis. Os materiais fabricados a partir de combustíveis fósseis não são biodegradáveis, portanto, o uso difundido de tais materiais causa preocupação em termos de impacto no meio ambiente (SHCHIPUNOV, 2012; TANG et al., 2012).

A demanda por embalagens de materiais sustentáveis, avançados e ecológicos com propriedades físicas, mecânicas e de barreira superiores é crescente. Os materiais atualmente usados em embalagens para alimentos, bebidas, produtos médicos e farmacêuticos, bem como em aplicações industriais, não são degradáveis e, portanto, geram preocupações com a poluição ambiental (ABDUL KHALIL et al., 2016).

A indústria alimentícia enfrenta desafios relacionados à embalagem de produtos alimentícios com prazo de validade curto e não-degradável. Embora o uso de materiais de embalagem convencionais, como filmes poliméricos e seus derivados seja eficaz para a

preservação de alimentos, eles criam sérios problemas ambientais que continuam a apresentar a indústria de alimentos como fonte de poluição e preocupações sociais. Essa problemática exige que todas as partes interessadas nesta indústria e especialmente os cientistas especializados em engenharia e embalagens de alimentos procurem alternativas para superar esse grave problema relacionado aos materiais de embalagem (AIDER, 2010).

Grandes quantidades de materiais de embalagem são produzidos todos os anos com a intenção final de uso e descarte. Os métodos tradicionais para lidar com resíduos poliméricos pós-consumo incluem reciclagem, incineração e aterro (SCOTT, 2000). Estudos relataram que o uso de materiais à base de polímeros orgânicos pode minimizar a geração de resíduos de embalagens e, assim, reduzir o problema do descarte de resíduos, devido à sua biodegradabilidade (DAVIS; SONG, 2006).

Existe um interesse crescente em desenvolver e usar filmes de base biológica, caracterizados por atividades antimicrobianas e antifúngicas, a fim de melhorar a preservação dos alimentos e reduzir o uso de conservantes químicos em embalagens (AIDER, 2010). Os filmes biodegradáveis, também chamados biofilmes tratam com sucesso as preocupações com relação ao custo, consumo de energia, sustentabilidade e procedimento de reciclagem quando comparados com as contrapartes sintéticas, no entanto, as fracas propriedades mecânicas e de barreira dos materiais de embalagem à base de biopolímeros, em comparação com as de materiais não biodegradáveis, limitaram sua ampla aplicação. Para o uso prático bem sucedido de filmes à base de biopolímeros, vários métodos foram propostos para aprimoramento de propriedades como adição de plastificante, modificação química de polímero, irradiação gama etc. Um dos métodos mais promissores usados é a adição de nanomateriais, especialmente nanofibras de celulose (ABDUL KHALIL et al., 2016).

Atualmente as cargas de celulose têm sido amplamente desenvolvidas na indústria alimentícia, particularmente nos sistemas de embalagem de alimentos. A incorporação de cargas em nanoescala no material de embalagem pode desempenhar um papel útil na melhoria das propriedades mecânicas, de barreira e térmicas do material de embalagem. As nanofibras de celulose têm recebido muita atenção como reforço em compósitos poliméricos devido à sua renovabilidade, baixo custo, biodegradabilidade, alta proporção de aspecto e boas propriedades mecânicas (SALEHPOUR; YOUSEFI, 2020).

3.8.1. Extrusão de filmes por sopro

A extrusão por filme soprado é um dos métodos de processamento de polímeros mais significativos. Milhões de toneladas de polímeros, principalmente polietileno, são processados anualmente por essa técnica. Embora algumas aplicações para filmes soprados sejam bastante complexas, a maioria dos produtos fabricados em equipamentos de filmes soprados é usada em aplicações de commodities com baixas margens de lucro: sacos de supermercado, sacos de lixo e embalagens flexíveis (CANTOR, 2006).

Esse processo usa ar comprimido e um conjunto de rolos de aperto para esticar o filme. A máquina utiliza pouco espaço horizontal, mas precisa de muita altura. Algumas das torres de filme soprado de alta produção têm vários andares. A matriz tubular converte um fluxo sólido de polímero em um tubo oco de polímero fundido. A saída da matriz tubular fica a 90 graus na direção da extrusora e visa o tubo fundido, referido como bolha ou balão, na direção vertical. A espessura do polímero fundido é maior que o filme final. Devido à possibilidade de alguma variação na espessura, a superfície da matriz gira durante a extrusão do balão ajudando a manter o filme nivelado no enrolador. Se uma seção grossa permanecesse no mesmo lugar, criaria uma protuberância no rolo final no enrolador. Depois que o polímero fundido sai do molde, ele é puxado pelos rolos de pinça no topo da torre de filme soprado (MECKLEY, 2017).

A extrusão de filme soprado é amplamente utilizada para fabricar filmes de embalagem, muitos dos quais são multicamadas para melhorar as propriedades mecânicas, de transporte e térmicas, conforme exigido pela indústria alimentícia ou médica (LANGHE; PONTING, 2016).

O desenvolvimento de filmes à base de compósitos pode minimizar o problema do descarte de resíduos, como é o caso do filme de celofane, onde a celulose é dissolvida em uma mistura de hidróxido de sódio e dissulfeto de carbono e reformulada em ácido sulfúrico para formar o filme, que tem propriedades mecânicas, mas é sensível à umidade (PETERSEN et al., 1999).

As propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água inferiores em comparação com os polímeros limitam o uso industrial destes filmes. Portanto, pesquisas foram feitas para desenvolver técnicas para melhorar tais propriedades desses materiais. Algumas das técnicas desenvolvidas incluem modificação química, adição de plastificante para superar a

fragilidade, incorporação de outros polímeros biodegradáveis para produzir um material com propriedades intermediárias e adição de compatibilizadores para aumentar a miscibilidade de polímeros incompatíveis e estabilizar misturas. Materiais compósitos provaram ser uma opção promissora para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira. Os compósitos à base de biopolímeros podem potencialmente substituir materiais de embalagem convencionais, como os polímeros (TANG et al., 2012).

Devido ao seu tamanho em escala nano, a NFC interage com a matéria nos níveis molecular ou macromolecular, afetando o comportamento funcional dos filmes de biopolímeros. Os materiais nanocelulósicos têm atraído o interesse dos cientistas em maximizar as propriedades mecânicas e de barreira dos materiais de embalagem (ABDUL KHALIL et al., 2016).

O uso de NFC em embalagens pode minimizar os custos dos produtos embalados devido à sua ampla disponibilidade e baixa onerosidade (ZHAO; TORLEY; HALLEY, 2008; ABDUL KHALIL et al., 2015).

3.9. Moldagem por impressão tridimensional - FDM

O mercado global de impressão 3D está crescendo em um ritmo muito rápido e deve se expandir ainda mais nos próximos anos. As técnicas de manufatura aditiva, de fato, estão se difundindo rapidamente tanto em ambientes industriais quanto domésticos, devido às suas muitas características valiosas (NGO et al., 2018). As técnicas de impressão 3D permitem fabricar objetos de forma complexa ou de maior espessura que normalmente não são obtidos através de métodos padrão de fabricação de polímeros (PITT et al., 2017; TARRÉS et al., 2018), a personalização inerente é convenientemente explorada no campo de materiais biomédicos, dispositivos ou engenharia de tecidos (HENKE; TREML, 2013; D'AMORA et al., 2018; FILGUEIRA et al., 2018).

Entre as inúmeras técnicas de impressão 3D, a modelagem por deposição fundida (FDM) é a mais popular: é conceitualmente simples, não requer solventes ou colas (TRAN et al., 2017) e acima de tudo o aparato de impressão é barato e de pequeno tamanho (ZHAO et al., 2016). Durante o funcionamento, um filamento termoplástico é alimentado continuamente em uma pequena câmara aquecida onde funde-se, tornando-se um fluido altamente viscoso,

como é típico dos polímeros fundidos. O fundido é então extrusado através de um bico e depositado em camadas sobre uma mesa aquecida, seguindo um padrão calculado pelo software de controle da impressora que irá reproduzir a geometria desejada do objeto, que pode ser inserido como um arquivo CAD (MAZZANTI; MALAGUTTI; MOLLICA, 2019).

O processo de impressão FDM depende de muitos parâmetros. Estes são agrupados em três categorias: (i) relacionados com a extrusora, (ii) relacionados com o processo e (iii) parâmetros estruturais. Largura do filamento e diâmetro do bico pertencem ao primeiro grupo, enquanto as temperaturas de processamento e a velocidade de impressão estão dentro do segundo (MAZZANTI; MALAGUTTI; MOLLICA, 2019). Uma questão importante é o custo das peças impressas em FDM. Isso é influenciado pelo tempo de construção do produto com o processo de construção camada a camada, mas também pelo custo da matéria-prima (TISSERAT et al., 2015). A utilização de misturas pode favorecer a redução do custo da matéria-prima, por meio do uso de cargas menos onerosas.

Uma classe interessante de cargas são as fibras naturais, principalmente de origem vegetal, como farinha de madeira, casca de arroz ou coco, fibras de cânhamo ou linho e assim por diante. Estes consistem principalmente em resíduos provenientes da indústria ou da agricultura, muitas vezes produzidos localmente (MAZZANTI; MOLLICA; EL KISSI, 2016; BARCZEWSKI; MYSIUKIEWICZ; KLOZIŃSKI, 2018). Juntamente com a redução de custos, eles diminuem claramente o impacto ambiental do composto, permitem obter menor densidade e são menos rígidos do que os enchimentos inorgânicos tradicionais, induzindo assim um desgaste insignificante ao aparato. Além disso, muitas vezes conferem um leve efeito de reforço, aumentando as propriedades mecânicas do polímero puro.

Em FDM o uso de filamentos biocompósitos termoplásticos é interessante por diminuir o custo do material e o impacto ambiental (GKARTZOU, ELENI; KOUMOULOS, ELIAS P.; CHARITIDIS, COSTAS A., 2017; GUO et al., 2018) reduzindo a distorção após o processamento e possivelmente preservando as propriedades mecânicas do material. Por outro lado, o processamento torna-se difícil devido aos desafios compartilhados com os biocompósitos processados com métodos tradicionais, ou seja, secagem da matéria-prima, falta de homogeneidade na dispersão da carga, criação de vazios durante o processamento, e controle de temperatura (CORREA et al., 2015; LE DUGOU et al., 2016; DAVER et al., 2018; GUO et al., 2018; STOOF; PICKERING, 2018).

3.10. Propriedades tecnológicas dos materiais

As propriedades macroscópicas da madeira, como densidade, dureza, resistência à flexão, entre outras, são propriedades derivadas das células que compõem a madeira. Essas propriedades são produto de uma sinergia baseada em detalhes químicos e anatômicos da estrutura da madeira (BROWN; PANSIN; FORSAITH, 1970). A nanocelulose é de interesse de pesquisa devido a sua capacidade de evidenciar as propriedades mecânicas da madeira (WEI et al., 2015). Melhorar as propriedades da celulose estende as habilidades de uso de fibra natural em aplicações mais amplas. Normalmente, melhorar as propriedades mecânicas resulta em melhorias nas outras propriedades, como propriedades térmicas e químicas. Isso se deve às modificações aplicadas na fibra natural melhorando a homogeneidade entre as partículas, criando assim uma boa interação (MAZANI et al., 2019). Os testes mecânicos importantes para avaliar as melhorias resultantes das modificações são resistência à tração, módulo de tração, resistência à flexão, módulo de flexão, alongamento e rigidez (FIDELIS et al., 2013; PAPAGEORGIU; KINLOCH; YOUNG, 2017).

Os constituintes da madeira podem ser combinados com materiais inorgânicos e com polímeros para produzir produtos com propriedades únicas (STARK, 2010). Como os compósitos à base de madeira são usados para uma série de aplicações estruturais e não estruturais, o conhecimento das propriedades desses produtos é de grande importância para o uso adequado. As propriedades dos compósitos polímero-fibra podem variar muito dependendo de variáveis tais como tipo, forma, frações em massa dos constituintes, tipo de aditivos e métodos de processamento (STARK e ROWLANDS 2003; WOLCOTT et al. 2006).

O desenvolvimento da nanotecnologia envolve várias etapas, das quais a caracterização das nanopartículas é indispensável no entendimento das suas propriedades, visando a implementação da nanotecnologia, controlando seu comportamento e projetando novos sistemas de materiais de alto desempenho (WANG, 2001).

Comparado com madeira pura, materiais de madeira e polímero têm melhor resistência à decomposição e estabilidade dimensional quando exposta à umidade. Comparado com materiais poliméricos, os compósitos são mais rígidos e têm melhor estabilidade dimensional quando exposto a mudanças de temperatura (STARK; CAI; CARLL, 2010). Os compósitos exibem propriedades superiores em comparação aos polímeros não reforçados como

estabilidade térmica, química e dimensional (AHMADI; YUDONG; LI, 2004). O alto índice cristalino (70%) e a melhor estabilidade térmica das nanofibras indicam sua adequação para a fabricação de compósitos (RAMBABU et al., 2016).

3.10.1. Propriedades Térmicas

Análise Térmica significa a análise de uma alteração em uma propriedade da amostra, que está relacionada a uma alteração de temperatura imposta. No ramo das ciências dos materiais, as análises térmicas estudam as propriedades dos materiais à medida que estas mudam com a temperatura. Diversos métodos são utilizados para estes testes, os quais se diferem pela propriedade que avalia (HEMMINGER; SARGE, 1998).

Os métodos de análise térmica são úteis na avaliação dos efeitos da fração orgânica e da adesão reforço-matriz no compósito. Além disso, as informações sobre a resposta mecânica do material podem ser avaliadas em uma ampla gama de temperaturas. A análise térmica ajuda na coleta de informações sobre as mudanças das demais propriedades e ajuda a explicar os motivos dessas mudanças (SANADI et al., 1999; SNIJDER; BOS, 1999).

3.10.1.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é o ramo da análise térmica que examina a mudança de massa de uma amostra em função da temperatura no modo de varredura ou em função do tempo no modo isotérmico com a amostra sob um programa de temperatura em atmosfera controlada (HATAKEYAMA; QUINN, 1999).

A TGA é usada para caracterizar a decomposição e a estabilidade térmica dos materiais em uma variedade de condições e examinar a cinética dos processos físico-químicos que ocorrem na amostra. As características de mudança de massa de um material dependem fortemente das condições experimentais empregadas. Fatores como a massa, volume, forma e a natureza da amostra, além de pressão da câmara e taxa de digitalização têm influências importantes nas características da curva TGA registrada. A termogravimétrica não pode ser considerada como uma técnica onde as curvas são obtidas independentemente das condições experimentais. Estabelecer condições ótimas para análises requer frequentemente muitos testes preliminares (HATAKEYAMA; QUINN, 1999).

Uma TGA consiste em um cadinho de amostra que é suportada por uma balança de precisão. Esse cadinho reside em um forno e é aquecida ou arrefecida durante o experimento. A massa da amostra é monitorada durante o experimento. Um gás controla o ambiente da amostra. Este gás pode ser inerte ou um gás reativo que flui sobre a amostra e sai através de um escape (HEMMINGER; SARGE, 1998).

A análise termogravimétrica mede a massa de uma amostra enquanto é aquecida, arrefecida ou mantida isotermicamente. É usado principalmente para análise quantitativa de produtos. Uma curva típica de TGA mostra os passos de perda de massa relacionados à perda de componentes voláteis (umidade, solventes, etc.), decomposição de polímero, combustão de carbono e resíduos finais (cinzas, enchimento, fibras de vidro). O método nos permite estudar a decomposição de produtos e materiais e tirar conclusões sobre seus constituintes individuais (HATAKEYAMA; QUINN, 1999).

3.10.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Um calorímetro, mede o calor dentro ou fora de uma amostra. Um calorímetro diferencial, mede o calor da amostra em relação a uma referência. Um calorímetro diferencial de varredura, faz todos os itens acima e aquece a amostra com uma temperatura linear. A DSC é uma técnica usada para medir propriedades térmicas de polímeros com base na taxa na qual eles absorvem energia térmica em comparação com um material de referência. O calor endotérmico flui para a amostra. O calor exotérmico flui para fora da amostra. A técnica de DSC mede as temperaturas e os fluxos de calor associados às transições dos materiais em função do tempo e da temperatura em uma atmosfera controlada. Essas medidas fornecem informações quantitativas e qualitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos ou exotérmicos ou mudanças na capacidade de reter calor (KODRE et al., 2014; AL ASHRAF, 2015).

O DSC monitora os efeitos de calor associados a transições de fase e reações químicas em função da temperatura. A diferença de fluxo de calor para a amostra e uma referência à mesma temperatura é registrada. A referência é um material inerte, como alumina, ou apenas um cadinho de alumínio ou cerâmica vazio. A temperatura da amostra e da referência é aumentada a uma taxa constante (KODRE et al., 2014).

Uma técnica na qual a mudança da diferença na taxa de fluxo de calor para a amostra e para uma amostra de referência é analisada enquanto elas são submetidas a uma alteração de temperatura (HEMMINGER; SARGE, 1998), a DSC é usado para determinar as propriedades de cura das resinas usadas em materiais compósitos e também pode confirmar se uma resina pode ser curada e quanto o calor é desenvolvido durante esse processo (GOLEBIEWSKI; GALESKI, 2007).

3.10.2. Propriedades mecânicas

Diversas propriedades são usadas para caracterizar o desempenho de compósitos à base de madeira. As mecânicas são tipicamente as mais utilizadas para avaliar compósitos de fibras vegetais para aplicações estruturais e não estruturais. As propriedades elásticas e de resistência são os principais critérios para selecionar materiais ou para estabelecer especificações de projeto ou produto. A elasticidade inclui módulo de elasticidade em flexão (MOE), tração (também denominado módulo Young para diferenciar do MOE de flexão) e compressão. Já para força ou resistência, geralmente relatadas, incluem módulo de ruptura (MOR, resistência à flexão), resistência à compressão, resistência à tração, resistência ao cisalhamento e dureza.

A NFC possui propriedades intrínsecas interessantes que o tornam atraente para muitas aplicações. Estas propriedades influenciam suas interações. Comparados aos compósitos convencionais e aos polímeros puros, os compósitos apresentam propriedades mecânicas superiores (AHMADI; YUDONG; LI, 2004).

3.10.2.1. Resistência mecânica do material

Para toda aplicação, é essencial conhecer a carga máxima que o material pode suportar antes da falha. A resistência é definida como a tensão de flexão máxima que o material pode suportar antes do escoamento ou ruptura (OMRAN et al., 2021). As propriedades de força e resistência referem-se ao estresse máximo que pode ser submetido um elemento devido a cargas aplicadas antes da falha. Os atributos mecânicos mais comumente medidos e representados como propriedades de resistência para o projeto incluem módulo de ruptura na flexão, resistência à tração, resistência à compressão, resistência ao cisalhamento e dureza. Os

testes de resistência são tipicamente feitos com o corpo de prova seco, na umidade de equilíbrio sob condições prescritas ou após imersão e saturação em água. Na madeira, a resistência à tração paralela às fibras é a força máxima sustentada por uma amostra a partir de um teste com forças de tração aplicadas. A força de tração perpendicular às fibras é o esforço máximo sustentado por uma amostra a partir de um teste com forças de tração aplicadas perpendicularmente às fibras. A força de compressão é o estresse máximo sustentado por uma amostra a partir de um teste com forças de compressão até o esmagamento. Os testes são feitos em corpos de prova em condições secas. Os procedimentos para determinar os pontos fortes dos materiais à base de madeira são descritos, dentre outras normas, em ASTM D 1037, ASTM D 3044, ASTM D 5456, ASTM D 3737 e ASTM D 7031 (CAI, 2006; STARK; CAI; CARLL, 2010). Neste estudo serão utilizadas as normas ASTM D638/14 para tração e ISO-178/11 para flexão.

O módulo de ruptura (MOR) reflete a capacidade máxima de carga de um material submetido ao ensaio de flexão e é proporcional ao momento de força máxima suportada pelo corpo de prova (MCNATT, 1973).

3.10.2.2. Módulo de elasticidade

Para medir a rigidez de um material, precisamos medir o módulo de elasticidade. A elasticidade implica que as deformações produzidas por uma tensão abaixo do limite proporcional são completamente recuperáveis após a remoção das cargas ou interrupção das forças aplicadas. Quando carregado para níveis de força acima do limite proporcional, ocorre deformação ou falha plástica. Normalmente, a curva força/ deformação para compósitos à base de madeira é linear abaixo do limite proporcional. A inclinação da curva linear é o MOE. Em testes de compressão ou de tração, essa inclinação é, em algum momento, referida como o módulo de Young para diferenciá-lo do MOE de flexão. O MOE de curvatura é uma medida da resistência de flexão, que é relativa à rigidez (CAI, 2006). O procedimento para determinar o MOE é totalmente descrito, dentre outras normas, na ASTM D638/14 para determinação de propriedades de tração, ISO-178/11 para determinação das propriedades de flexão, ASTM D 1037 para produtos de painel à base de fibra e partículas, ASTM D 3043 para painéis estruturais à base de madeira, ASTM D 5456 para produtos de madeira estrutural e ASTM D 7031 para compósitos de madeira e plástico.

3.10.2.3. Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A norma ASTM D648/ 2018 define a HDT como a temperatura de deflexão térmica que é definida como a temperatura na qual uma barra de teste padrão deflete uma distância especificada sob uma carga. É usado para determinar a resistência ao calor de curto prazo. Ele distingue entre materiais que são capazes de sustentar cargas leves em altas temperaturas e aqueles que perdem rigidez em uma faixa estreita de temperatura. As barras são colocadas sob o dispositivo de medição de deflexão. Uma carga de 0,45 MPa ou 1,80 MPa é colocada em cada amostra. As amostras são então abaixadas em um banho de óleo de silicone onde a temperatura é aumentada a 2°C por minuto até que defletem 0,25 mm para ASTM e 0,32 mm para ISO.

A análise da temperatura de deflexão térmica é importante para aplicações de termoplásticos (ou materiais à base de termoplásticos) na indústria, pois seus valores determinam, entre outros, a capacidade desse material de suportar uma temperatura de esterilização (em torno de 121°C), ou se pode ser utilizado em processos de enchimento a quente de produtos pasteurizados com temperaturas de trabalho entre 75°C e 100°C (BISPO; FREIRE JÚNIOR; AQUINO, 2015).

3.10.3. Reologia

A reologia é a ciência do fluxo e da deformação da matéria e descreve a inter-relação entre força, deformação e tempo. O termo vem do grego *rheos* que significa fluir. A reologia é aplicável a todos os materiais, de gases a sólidos. A reologia do fluido é usada para descrever a consistência de diferentes produtos, normalmente pelos dois componentes: viscosidade e elasticidade. Por viscosidade entende-se usualmente resistência ao fluxo ou espessura e por elasticidade usualmente viscosidade ou estrutura (BRAUN; ROSEN, 2013).

A caracterização reológica dos materiais dá uma ideia geral sobre o comportamento do escoamento viscoelástico do sistema. É bem conhecido que a reologia é muito importante para todo material, pois as respostas reológicas estão intimamente relacionadas às estruturas finais do sistema. As propriedades reológicas de fusão de polímeros carregados são muito sensíveis à estrutura, concentração, tamanho de partícula e características de forma e superfície dos enchimentos (ABRAHAM et al., 2017).

Assim, a reologia do fluido é relevante para o processamento de polímeros e determina os níveis de tensão em operações como extrusão, moldagem por injeção, fiação de fibra e sopro de filme, etc. As medições reológicas são frequentemente usadas para examinar e entender a interação dos diferentes constituintes de uma mistura multicomponente ou multifásica e sua influência no fluxo e outras propriedades de tais materiais (MEZGER, 2006).

A reometria é a técnica de medição usada para determinar as propriedades reológicas. Líquidos com comportamento viscoso e sólidos com comportamento elástico representam o início e o fim de todo comportamento reológico possível. A reologia é a ciência que descreve as propriedades viscosas, viscoelásticas e elásticas de diferentes materiais e como elas podem ser influenciadas por forças externas (ou tensão de cisalhamento), velocidade de deformação (ou taxa de cisalhamento), duração do cisalhamento (e no caso de comportamento tixotrópico, possivelmente também a duração do período de repouso subsequente), temperatura, além de outros parâmetros reológicos que podem afetar o comportamento reológico (GENTILE; AMIN, 2022).

Do ponto de vista reológico, a incorporação de cargas em polímeros fundidos produz uma mudança significativa no comportamento da viscosidade de cisalhamento estável e nas propriedades viscoelásticas. De um modo geral, polímeros preenchidos com nanopartículas apresentam comportamento reológico particular devido à formação de estrutura de rede de partículas sólidas. Assim, o estudo reológico do sistema polimérico preenchido oferece meios originais para avaliar o estado da dispersão em compósitos e investigar a influência das condições de fluxo na própria dispersão do nanocarga (ABRAHAM et al., 2017).

3.10.4. Permeabilidade à gases

Os polímeros, ao contrário dos materiais de embalagem mais tradicionais, como vidro e metais, são sistemas permeáveis que permitem a troca de compostos de baixa massa molar, por exemplo, gases e vapores, entre a atmosfera interna e externa. Apesar desta desvantagem, a disponibilidade de formas em que podem ser fabricados, sua facilidade de processamento e manuseio, baixo preço, resistência química, etc., os tornaram muito atraentes em muitos campos de embalagem. Conseqüentemente, muitas pesquisas industriais e acadêmicas têm sido dedicadas ao entendimento dos mecanismos de transporte de massa em polímeros, para

permitir o projeto de materiais com propriedades de barreira melhoradas. O principal fator estrutural que determina as propriedades de alta barreira inerentes aos polímeros é fundamentalmente a química, mas também existem outros fatores relevantes que têm um impacto significativo nas propriedades de barreira para uma determinada química, incluindo a morfologia do polímero (cristalinidade, história térmica, orientação molecular, etc.), arquitetura molecular de polímeros (ramos, massa molar), plastificação de polímeros e outros (LAGARON; CATALÁ; GAVARA, 2004).

A maioria dos materiais poliméricos compreendem moléculas extremamente longas e de alto peso molecular (chamadas cadeias poliméricas) que para os termoplásticos, não possuem no estado amorfo ligações intermoleculares além de forças secundárias, por exemplo, o tipo Van Der Waals. Conseqüentemente, a presença desses vários grupos pendentes pode romper ou aumentar a alta coesão intermolecular necessária para manter alta eficiência de barreira contra o transporte de substâncias de baixo peso molecular. Uma quantidade física denominada densidade de energia coesiva pode ser um parâmetro útil para ajudar a explicar, quantificar ou até mesmo prever o comportamento em termos de propriedades de barreira de materiais poliméricos. A energia coesiva de uma substância em estado condensado é definida como o aumento da energia interna por mol de substância se todas as forças intermoleculares forem eliminadas. Outro fator importante fortemente associado às propriedades de barreira é o volume livre. O volume livre compreende as microcavidades presentes em um material polimérico. Os permeantes fazem uso dessas cavidades, sejam permanentes ou transitórias, para se difundirem através da matriz polimérica. As propriedades de transporte de um permeante são, portanto, dependentes do número e tamanho dessas microcavidades. A permeabilidade também está relacionada a vários outros fatores relevantes que têm impacto nas propriedades de barreira, por exemplo, história térmica, transição vítrea, cristalinidade e/ou ordem conformacional, etc. (VAN KREVELEN, 1990; LAGARON; CATALÁ; GAVARA, 2004).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Matéria prima

Para a confecção dos compósitos foram utilizadas polpas de celulose branqueada de *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp.

A polpa de celulose de *Pinus* sp. foi cedida por uma empresa localizada no município Guarapuava, a qual importa a polpa pronta para fabricação de papel. A polpa de *Eucalyptus* sp. foi cedida pela Universidade de Caxias do Sul. Ambas as polpas provenientes de processos químicos de produção. A partir desse material foi possível a produção das NFC. Na fase matricial dos compósitos foi utilizado PEBD (variação EB853/72 SPWAGK049E) proveniente da indústria Braskem S.A. com índice de fluidez 2.7 g/ 10min e densidade 0,92 g/ cm³.

4.2. Modelo experimental

Com objetivo de avaliar os compósitos produzidos com diferentes características e relacioná-las com as propriedades avaliadas, foram produzidos corpos de prova variando o tipo de reforço (NFC de *Pinus* sp. e NFC de *Eucalyptus* sp.) e a proporção de matriz-reforço em três sistemas de produção: corpos de prova injetadas, amostras extrusadas em filmes por sopro e corpos de prova impressos em 3D. O modelo experimental é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Modelo experimental.

Compósitos	Sistema de produção	NFC	Proporções (% em massa)	
			NFC	PEBD
1			1	99
2		<i>Pinus sp.</i>	2	98
3			3	97
4	Injeção de Perfis		1	99
5		<i>Eucalyptus sp.</i>	2	98
6			3	97
7		-	-	100
8			1	99
9		<i>Pinus sp.</i>	2	98
10			3	97
11	Extrusão de Filmes		1	99
12		<i>Eucalyptus sp.</i>	2	98
13			3	97
14		-	-	100
15		<i>Pinus sp.</i>	1	99
16	Impressão 3D	<i>Eucalyptus sp.</i>	1	99
17		-	-	100

A pesquisa foi realizada na Universidade Estadual do Centro-Oeste – Paraná, BR (UNICENTRO), Universidade de Caxias do Sul – Rio Grande do Sul, BR (UCS) e Universidade do Minho – Portugal (UMINHO).

4.3. Processo de produção

4.3.1. Obtenção de nanofibras de celulose (NFC)

As NFC foram produzidas no Laboratório de Polímeros (LPol) da UCS. Foi adotado o método de desfibrilação mecânica em moinho de alto cisalhamento (Super Masscolloider MKCA6-2 marca Masuko®, Kawaguchi, Japão), adaptado a uma bomba de recirculação (Figura 5). O princípio consiste na quebra da estrutura da parede celular devido às forças de cisalhamento geradas pelas pedras de moagem. A polpa é passada entre uma pedra de moagem estática e uma pedra de moagem rotativa, girando a cerca de 1500 rpm. As nanofibras que compõem a parede celular em uma estrutura multicamada serão assim individualizadas a partir da polpa (LAVOINE et al., 2012).



Figura 5. Moinho de alto cisalhamento.

Previamente, as folhas de celulose de *Pinus* sp. e de *Eucalyptus* sp. foram picadas e dispersas em 5 litros de água destilada, a uma concentração de 5 % m/ v, para possibilitar a fibrilação do máximo volume de nanocelulose sem que haja aglomeração de sólidos na bomba de recirculação. Durante o processo, polpas circularam entre as pedras por 5 horas, tempo padrão conhecido e definido em laboratório, com auxílio de uma bomba de recirculação até que atingisse a textura de um gel (Figura 6).

A fim de maximizar o teor de nanofibras e reduzir o teor de umidade do gel para favorecer as etapas subsequentes, a solução obtida do moinho foi centrifugada sob uma velocidade de 6000 rpm durante 5 minutos, à uma aceleração e frenagem de 60 segundos, para retirar o excesso de água do gel. O teor de umidade do gel foi calculado para averiguação da concentração real de NFC antes de misturá-lo à matriz.



Figura 6. Nanocelulose.

4.3.2. Preparação dos compósitos NFC/PEBD

Toda a preparação dos compósitos foi realizada no Laboratório de Polímeros da UCS.

A fim de contornar os efeitos da umidade no compósito e facilitar a fusão entre o PEBD e as NFCs, realizou-se uma pré-mistura em um Homogeneizador Termocinético – “Drais” (Figura 7) composta por 70g de NFC e 15g de PEBD em grânulos.

O equipamento Drais, consiste em um sistema de mistura e composição de velocidade e temperatura ultra-alta, desenvolvido especificamente para aplicações de composição, mistura e dispersão que apresentem certo grau de dificuldade.



Figura 7. Homogeneizador "Drais".

Primeiramente adicionou-se o PEBD na câmara de mistura, então o equipamento foi acionado à 120 °C. No início de fusão, adicionou-se a NFC, ficando em processo de fusão por 5 minutos sob uma temperatura de 160 °C.

Ao final do processo obteve-se um material compósito seco, com concentração excedente de reforço fibroso para que se possa utilizar em novas proporções de mistura no processo seguinte de extrusão.

Os compósitos foram processados em uma extrusora de dupla-rosca interpenetrante e co-rotativa (MH Equipamentos, modelo MH-COR-20-32) (Figura 8). O perfil de temperatura utilizado foi de 77 a 240 °C da alimentação para a saída, respectivamente, 77 °C, 153 °C, 190 °C, 185 °C, 190 °C, 195 °C, 200 °C, 190 °C, 200 °C, 240 °C. Após finalizado o processo, o material em grânulos foi seco em estufa (80 °C por 12horas), estando pronto para produção de filmes tubulares e para ser injetado.



Figura 8. Extrusora dupla-rosca - LPol-UCS.

Em nosso trabalho não usamos nenhum compatibilizante, agente de acoplamento ou aditivo porque a explicação dos dados reológicos seria complicada pelo fato de tais compósitos híbridos conterem vários tipos de partículas (celulose, compatibilizantes, etc.) e propriedades reológicas. Portanto, iniciamos a investigação do comportamento reológico e mecânico a partir do sistema simples de dois componentes – polímero e reforço. Pelas mesmas razões, adicionamos a baixa quantidade de reforço à matriz.

4.3.3. Produção dos corpos de prova injetados NFC/PEBD

O processo de injeção foi realizado no Laboratório de Polímeros da UCS. As amostras moldadas por injeção foram produzidas em um dispositivo Himaco 150-80 modelo LHS 150-80, em temperaturas variando de 185 a 200 °C, sob uma velocidade de giro de 100 rpm e pressão de 650 bar por 4 segundos. O tempo de resfriamento do molde foi de 45 segundos e a temperatura do molde de saída foi de aproximadamente 20 °C.

4.3.4. Produção dos filmes por extrusão-sopro NFC/PEBD

Os compósitos em grânulos foram colocados em uma extrusora (BGM-EL25, D=25 mm, L=28D) onde ocorreu o processo de produção do filme. O perfil de temperatura utilizado na extrusora foi de 81 a 204 °C da alimentação para a saída no balão, respectivamente, 81 °C, 194 °C, 200 °C, 202 °C e 204 °C. A rotação utilizada foi de 200 RPM. Na saída da extrusora já se inicia a formação do balão para produção dos filmes por extrusão-sopro, conforme Figura 9.



Figura 9. Produção dos filmes por extrusão-sopro.

4.3.5. Produção de Filamentos para Utilização em Impressoras 3D

Os filamentos foram produzidos na Universidade do Minho – Escola de Engenharia, junto ao Departamento de Engenharia de Polímeros em Portugal, a fim de serem utilizados para alimentação de impressora 3D nas etapas seguintes. A produção se deu em uma mini-extrusora (Figura 10) onde o compósito foi fundido e disperso.

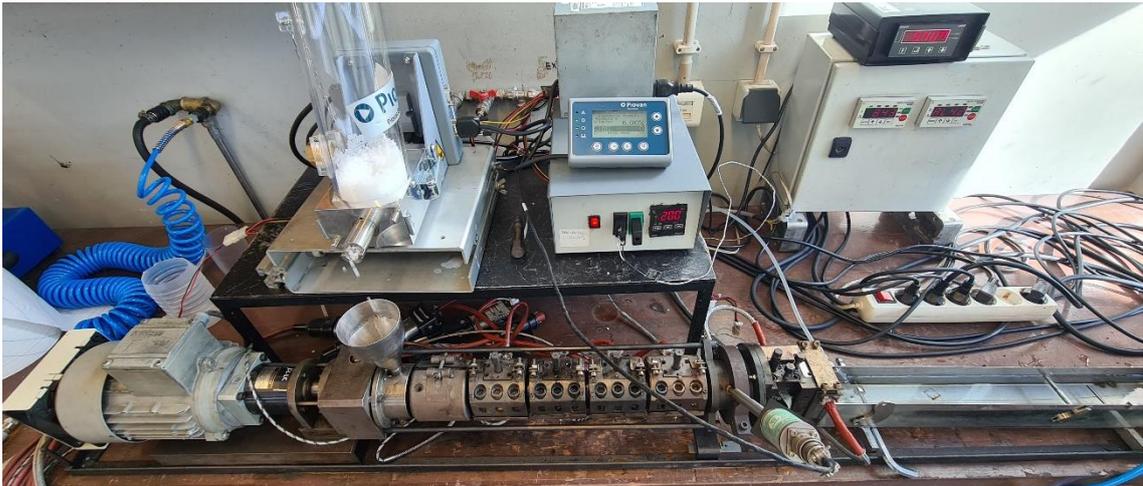


Figura 10. Mini-linha de extrusão.

Esta linha de extrusão laboratorial é composta por uma extrusora de dupla-rosca corrotativa com cinco zonas de aquecimento, fieira acoplada à extrusora com zona de aquecimento individual (com diâmetro orifício de 3 mm) e uma unidade de puxo constituída por um rolo com velocidade controlada.

A mini-extrusora de duplo fuso é constituída por quatro blocos que permitem retirar amostras de material ao longo do fuso da extrusora. Os fusos, que se encontram na Figura 11 possuem uma razão de $L/D=26$ (onde $L=337$ mm e $D=13$ mm), foram dispostos de forma que a geometria apresentada por estes, seja ótima para a dispersão do compósito.



Figura 11. Fusos da mini-extrusora corrotativa. Fonte: Uminho

Ao iniciar o processamento, o material foi introduzido na tremonha usando um alimentador volumétrico previamente calibrado de modo que o débito seja adequado para ser possível obter filamento com 1.75 mm de diâmetro, valor ideal para posteriormente alimentar a impressora. O alimentador volumétrico foi calibrado no início de cada extrusão. Cada um dos três tratamentos exigiu uma combinação particular de alimentação de material na tremonha e velocidade de puxo para que se alcançasse o diâmetro ideal de 1,75 mm, conforme Tabela 2. Os parâmetros de temperatura e velocidade de extrusão foram os mesmos para os três tratamentos e são apresentados na Tabela 3.

Tabela 2. Condições de alimentação da extrusora e velocidade de puxo do filamento.

Material	Alimentação (g/h)	Velocidade da unidade de puxo (RPM)
PEBD	300	10,6
PEBD + NFC Pinus sp.	287	9,5
PEBD + NFC Eucalyptus sp.	270	9,1

Tabela 3. Perfil de temperaturas e rotação.

Extrusora (°C)					Fieira (°C)		Velocidade de Extrusão (RPM)
Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6		
200	200	200	210	200	210		80

A fim de suprir a produção de corpos de prova para impressão 3D, foram fabricados 500 gramas de filamento de cada tratamento.

4.3.6. Impressão tridimensional dos corpos de prova por FDM

A produção dos corpos de prova foi realizada na UMINHO – Portugal, a impressão foi realizada em Impressora marca RAISE modelo 3D Série Pro2 (Figura 12), disponível no Departamento de Polímeros.



Figura 12. Impressora 3D utilizada.

A técnica de impressão FDM é influenciada principalmente por 3 fatores: composição do material, carga, velocidade de impressão e temperatura, sendo os dois primeiros os que mais afetam a produção da peça (BEDI; SINGH; AHUJA, 2018). Não existindo muita informação em relação à impressão com PEBD e especificamente com compósito PEBD + NFC, foram feitos testes para avaliar e determinar as melhores condições para a impressão com este material. Realizaram-se várias impressões testando o efeito da variação da altura da camada, temperatura da mesa, temperatura de impressão, velocidade de impressão, velocidade de deposição na 1ª camada e taxa de fluxo. Os parâmetros determinados para impressão de cada tratamento são apresentados na tabela a seguir.

Tabela 4. Parâmetros de impressão.

Tratamento	Altura da camada (mm)	Fluxo (%)	Temperatura (°C)		Velocidade (mm/s)	
			Mesa	Bico de impressão	1ªcamada	Impressão
NFC de <i>Pinus</i>	0,4	80	110	200	1	2
NFC <i>Eucalyptus</i>	0,4	80	110	200	1	2
Testemunha	0,4	80	110	190	1	1

Por meio da técnica de impressão 3D foram produzidos corpos de prova para ensaio mecânico de tração (Figura 13 e Figura 14). A confecção dos corpos de prova seguiu as determinações da norma ISO-527/12, sendo do tipo I. Na Figura 14 é apresentado o esquema de dimensões do espécime. Os corpos de prova foram depositados a 0°.

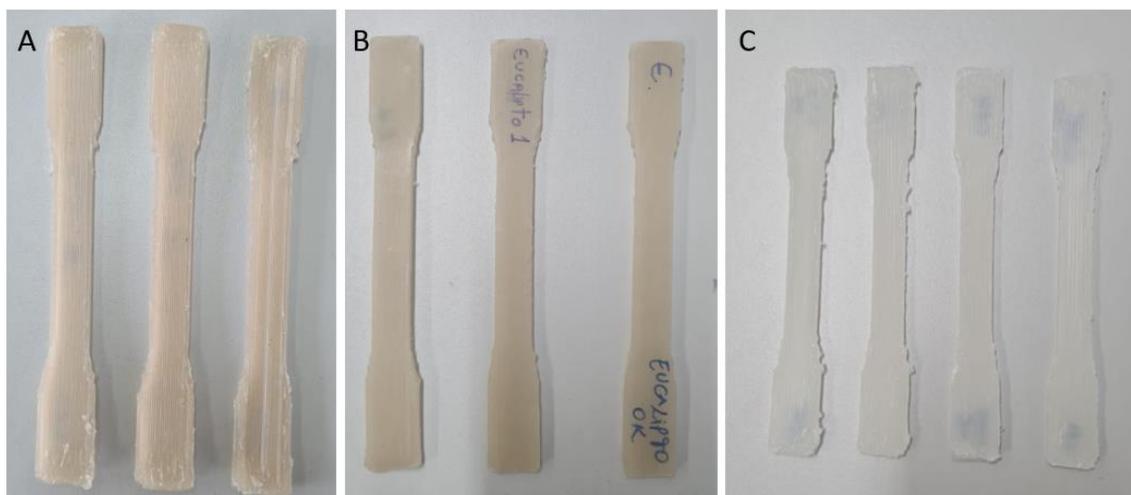


Figura 13. Corpos de prova produzidos por meio de impressão 3D. A: PEBD + NFC Pinus sp. (1%); B: PEBD + NFC Eucalyptus sp. (1%); C: PEBD.

A caracterização dos corpos de prova foi realizada no Laboratório de Tecnologia da Madeira da Universidade Estadual do Centro-Oeste – Unicentro.

4.4. Caracterização do compósito

As caracterizações realizadas neste trabalho são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Técnicas utilizadas para caracterização dos materiais.

	Provetas injetadas	Filmes	Pellets	3D
Tração	×			×
Flexão	×			
HDT	×			
TGA/ DSC			×	
Permeabilidade à gases		×		
Reologia			×	

4.4.1. Resistência à tração

No ensaio de tração foram empregados 5 corpos de prova para cada um dos 6 compósitos injetados, seguindo a norma ASTM D638/14. Os ensaios foram realizados à uma velocidade de 5 mm /min até a ruptura, determinando-se as seguintes propriedades mecânicas: tensão de ruptura (MPa), módulo elástico (MPa), tensão na força máxima (MPa) e deformação (%) dos quais para qualificar o material estudado foram analisados os resultados de tensão na força máxima e módulo elástico.

A confecção dos corpos de prova seguiu as determinações da norma ASTM D638/14, tipo I com as seguintes dimensões: 4,0 mm de espessura (h), 115,0 mm de distância entre os apertos (L), 50,0 mm de comprimento útil (L₀), 78,0 mm de comprimento da parte estreita (L₁), 104,5 mm de distância entre as partes dos lados paralelos (L₂), 150,0 mm de comprimento total (L₃), 20,0 mm de largura entre as extremidades (b₂), 10,0 mm de largura da parte traseira (b₁) e 60,0 mm de raio (r). Na Figura 14 é apresentado o esquema de dimensões do corpo de prova.

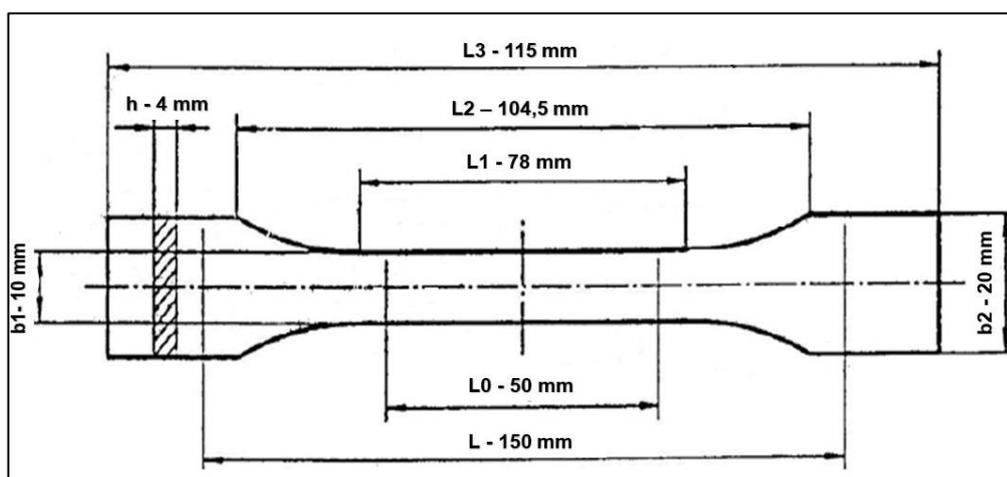


Figura 14. Esquema do corpo de prova para o ensaio de tração. Fonte: (ASTM D638, 2014).

4.4.2. Resistência à flexão

O ensaio de flexão foi realizado de acordo com a norma ISO-178/10 que normatiza o carregamento e as dimensões do corpo de prova. Os testes foram realizados com velocidade de 5 mm /min. Foram ensaiados 20 corpos de prova, sendo 5 de cada mistura injetada.

Os corpos de prova retangulares para os ensaios de flexão apresentam as dimensões a seguir: 4,0 mm de espessura (h), 78,0 mm de comprimento total (L), 64,0 mm de distância entre os apoios fixos (l) e 10,0 mm de largura (b), conforme Figura 15.

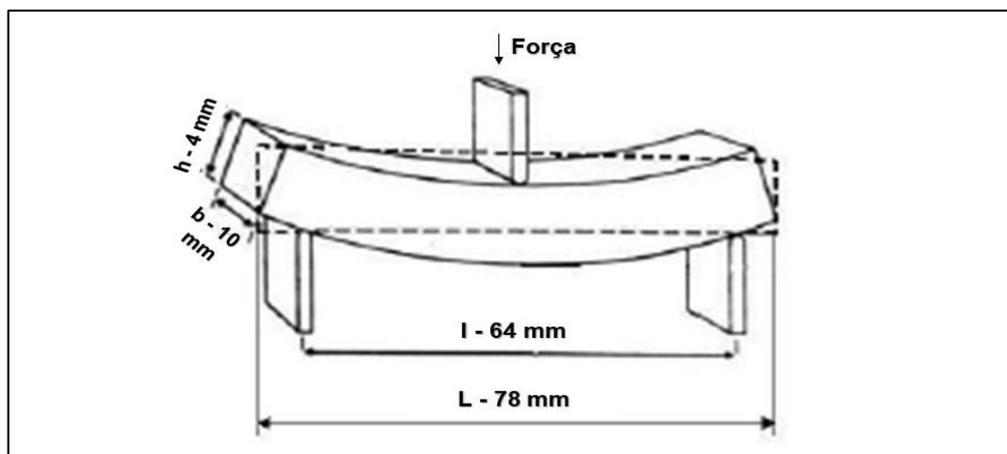


Figura 15. Esquema do corpo de prova para o ensaio de flexão.
Fonte: (ISO 178, 2010).

4.4.3. Temperatura de deflexão térmica (HDT)

A análise da temperatura de deflexão de calor (HDT) foi realizada em um HDT/VICAT 6 CEAST, conforme a norma ASTM D 648-18, à uma taxa de aquecimento de 120 °C /h e aplicada uma carga de 0,45 MPa. A medida de HDT foi realizada quando o corpo de prova sofreu uma deflexão igual a 0,25 mm. As análises foram realizadas em triplicata.

4.4.4. Análises térmicas (TGA e DSC)

As propriedades térmicas dos compósitos foram obtidas por análises termogravimétricas (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). As análises foram realizadas no Laboratório Polímeros da Universidade de Caxias do Sul – UCS - RS. As amostras de TGA com massa de aproximadamente 12 mg foram submetidas -a análise em um equipamento Shimadzu, com detector TGA-50 series sob atmosfera de nitrogênio à um fluxo de 50 ml/min partindo-se da temperatura ambiente à 25 °C até atingir 710 °C à uma taxa de aquecimento de 10 °C /min.

A análise DSC foi realizada sob a mesma atmosfera e fluxo, com primeiro aquecimento partindo-se da temperatura ambiente até 320 °C, seguido por resfriamento até 0 °C e posterior aquecimento até 300 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/ min.

Após finalizados os testes, os resultados foram exportados e os dados analisados no software estatístico OriginPro para plotagem do gráfico.

4.4.5. Permeabilidade à gases

A permeabilidade ao oxigênio foi medida usando o equipamento de permeabilidade ao gás Lyssy modelo L100-500. Para isso, foram preparados filmes nas concentrações de análise com tamanhos de 10 x 10 x 0,01 cm e colocados nas câmaras do equipamento. A câmara foi então selada e aplicado vácuo por 2 horas. Ao final do processo, foi liberado um fluxo de oxigênio de 10 ml/ min. Assim, a permeabilidade foi determinada como a diferença de pressão entre os 2 lados do compósito.

4.4.6. Reologia em linha

A monitorização da pressão durante a extrusão de polímeros permite verificar a estabilidade do processo e assegurar a segurança dos operadores e dos equipamentos. A fim de possibilitar análises reológicas nas condições de trabalho e sem interromper o processo produtivo, a Universidade do Minho – Portugal disponibiliza de uma matriz reométrica com fiação de fenda dupla para caracterização e extrusão em processo de sistemas poliméricos (Figura 16) que permite ser acoplada a mini-extrusora laboratorial (Figura 10). A fiação desenvolvida pelo Laboratório da Uminho é constituída por três módulos: um módulo central, do qual deriva o canal de fluxo vindo da extrusora para o canal de extrusão (módulo 2) e/ ou para o canal de medição (módulo 3). O módulo central incorpora ainda duas válvulas (A e B) à entrada de cada canal (extrusão e medição), permitindo o balanceamento do débito. As válvulas permitem assim, gerar uma gama de taxas de corte sem alterar o ambiente termomecânico dentro da extrusora. O módulo de medição apresenta uma fiação com secção transversal de 10 x 0,8 mm e é composto por duas metades aparafusadas. Na parte superior podem ser montados três transdutores de pressão.

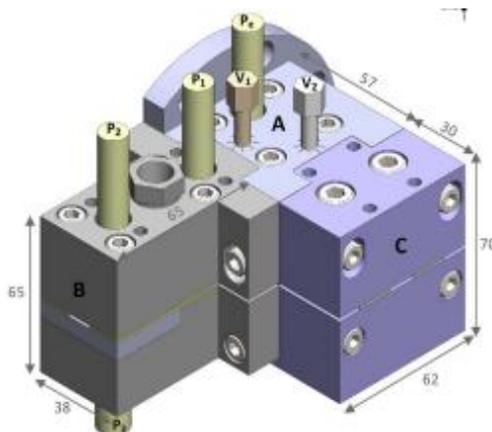


Figura 16. Fieira (TEIXEIRA et al., 2018).

A determinação de uma curva de fluxo (viscosidade vs. Taxa de cisalhamento) é realizada em taxa de alimentação constante, cada ponto sendo obtido com uma determinada combinação de abertura de canal 1 e canal 2. Cada experimento começa com o canal de extrusão fechado (canal 2 = 0 mm) e com a válvula do canal de medição totalmente aberta (canal 1 = 0,8 mm). Assim, o primeiro ponto é obtido com a maior taxa de cisalhamento. Nesse momento é medida a vazão total e a pressão de entrada, registrados após atingir estado estável. Cada um dos pontos sucessivos da curva de vazão é obtido para outra combinação de abertura de canal 1 e canal 2 após regular as válvulas para diminuir canal 1 e aumentar canal 2 para que a pressão permaneça constante (TEIXEIRA et al., 2018).

Os cálculos são realizados baseando-se na diferença de pressão e taxa de cisalhamento durante o processo. A matriz reológica de fenda dupla pode ser operada de tal forma que a pressão total seja mantida constante enquanto a taxa de cisalhamento na fenda de medição é alterada. O dispositivo é particularmente útil quando acoplado a uma extrusora e utilizado para caracterizar materiais sensíveis às condições termomecânicas. A utilidade prática da nova matriz foi demonstrada com a caracterização reológica em processo de vários sistemas poliméricos. A comparação de dados off-line com dados em processo validou tanto a matriz de dupla fenda quanto a metodologia experimental (TEIXEIRA et al., 2018).

Para que fosse possível obter a curva de fluxo para cada um dos materiais, recolheram-se 5 amostras de material durante 20 segundos para cada combinação de abertura de fenda da fieira de caracterização e fechamento do canal de extrusão, obtendo-se assim amostras em diferentes taxas de cisalhamento. Deste modo, obteve-se o valor do débito de material que juntamente com a queda de pressão permitiu calcular a viscosidade do mesmo. Cada um dos

pontos sucessivos da curva de vazão é obtido para outra combinação de abertura de canal 1 e canal 2 após regular as válvulas para diminuir canal 1 e aumentar canal 2 para que a pressão permaneça constante.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análises térmicas (TGA e DSC)

Nas Figuras 17, 18, 19 e 20, estão apresentados os termogramas de análises térmicas dos compósitos com NFC de *Pinus* sp. e NFC de *Eucalyptus* SP., bem como a testemunha de PEBD. Na Figura 17 é possível verificar as curvas de termogravimetria (TGA) e suas derivadas (DTG) (Figura 18). Nas Figura 19 e Figura 20 são apresentadas as curvas DSC para todos os tratamentos.

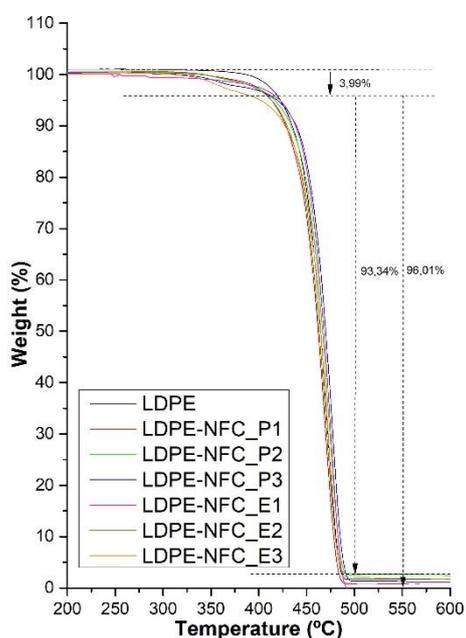


Figura 17. Curvas TGA.

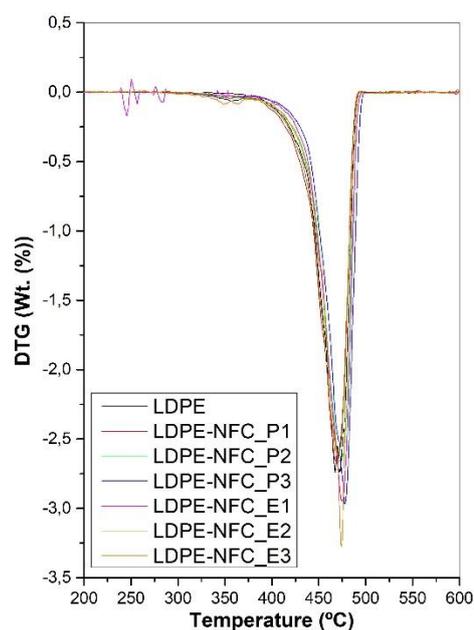


Figura 18. Curvas DTG

Nas curvas apresentadas, pode-se verificar os eventos de perda de massa. No caso dos compósitos, pode-se observar dois eventos. O primeiro deles referente à degradação da celulose na faixa de temperatura entre 284 °C e 362 °C e o segundo referente à degradação do PEBD, acima de 465 °C. O aquecimento dos compósitos mostra uma curva de fusão ampla, um tanto ruidosa. Acredita-se que o ruído seja causado por processos de relaxamento na amostra, pois todos ocorrem acima da temperatura ambiente.

É possível facilmente identificar, na Figura 18, os pontos de temperatura correspondentes aos picos relacionados aos eventos térmicos das amostras ensaiadas por meio da avaliação da primeira derivada. Contudo, devido ao processo de centrifugação e incorporação, bem como ao baixo teor de NFC, não é possível observar variação de massa

decorrente da perda de água. No termograma de TGA (Figura 17) evidenciado na DTG (Figura 18) uma perda de massa inicial é observada após aquecimento à partir de 284 °C onde houve uma pequena redução de massa entre 0,5 e 2,5%, correspondente à degradação da NFC, o que era esperado considerando o baixo teor de NFC, segundo Dang et al., (2017), a temperatura de degradação de uma NFC é de 243°C.

Na Tabela 6 pode-se verificar os percentuais de massa na temperatura máxima, e nota-se que há uma pequena tendência de aumento na estabilidade térmica do polímero com a adição de NFC. O polímero puro, a uma temperatura de 467 °C, há uma perda de massa de 66,27 %.

Tabela 6. Análise termogravimétrica dos compósitos de NFC de Pinus sp., NFC de Eucalyptus sp., e do LDPE.

Composição	Primeiro Evento		Segundo evento		Terceiro evento
	T Máx(°C)	Perda de massa (%)	T Máx(°C)	Perda de massa (%)	Massa residual (%)
PEBD	-	-	467	66,27	1,65
PEBD-NFC_P1	351	0,29	469	67,59	2,12
PEBD-NFC_P2	356	0,46	471	61,33	2,54
PEBD-NFC_P3	357	1,34	476	65,93	1,38
PEBD-NFC_E1	284	0,46	475	70,77	0,2
PEBD-NFC_E2	355	0,46	470	67,04	2,8
PEBD-NFC_E3	362	2,48	474,1	74,63	0,83

Na Tabela 6 estão indicados os valores de pico de degradação (T máx) das curvas DTG indicando o comportamento de estabilidade térmica dos compósitos. Nos compósitos a estabilidade térmica apresentou ligeiro aumento com a adição no teor de NFC, devido à presença de nanofibras incorporadas que servem de barreira para o início da degradação. A elevação das temperaturas de degradação indica boa distribuição da fibra na matriz.

Ferrer et al., (2016), em estudo com mistura NFC/ poliolefina, observaram que os compósitos reduziram ligeiramente a estabilidade térmica com o teor de NFC variando de 1% para 3%, podem ser explicadas por componentes residuais da parede celular, diferente da celulose e lignina, presentes nas fibrilas.

A Figura 19 e Figura 20 mostram as curvas DSC para o polímero PEBD e para os demais compósitos. Os dados retirados da análise DSC (Figura 19), foram baseados no primeiro aquecimento e posterior resfriamento durante o ensaio, é essencial mencionar que, o

processo de aquecimento para DSC é executado duas vezes, a primeira relaciona-se a cristalinidade.

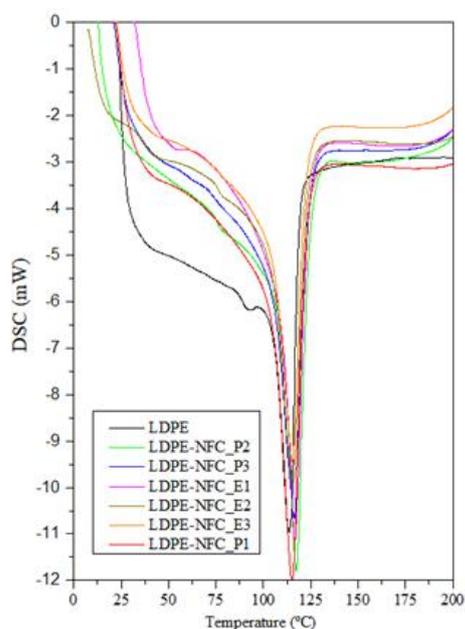


Figura 19. Curvas DSC aquecimento.

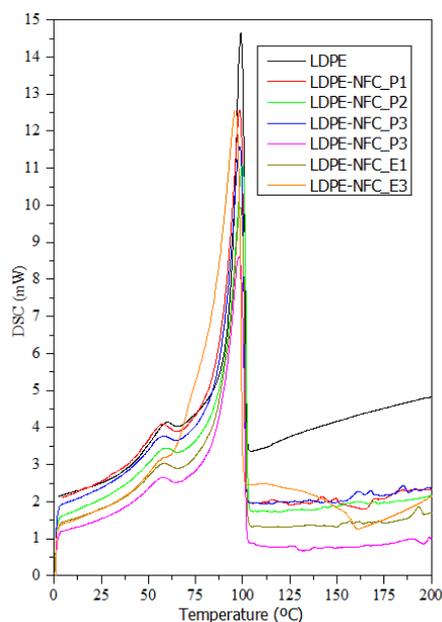


Figura 20. Curvas DSC resfriamento.

Na Tabela 7. estão apresentados os resultados obtidos a partir da análise térmica por meio das curvas DSC das amostras de compósitos.

Tabela 7. Propriedades térmicas dos materiais.

Treatments	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	TM °C	%C %	TD °C
PEBD	163,83	96,83	113,57	56%	472
PEBD-NFC_P1	169,60	124,78	115,17	59%	469
PEBD-NFC_P2	170,44	107,42	117,42	60%	471
PEBD-NFC_P3	157,44	112,27	116,33	56%	478
PEBD-NFC_E1	156,28	95,08	116,46	54%	476
PEBD-NFC_E2	150,89	101,24	115,69	53%	471
PEBD-NFC_E3	149,16	154,51	115,24	53%	474

ΔH_m : Entalpia de fusão; TM: Temperatura de fusão; %C: Grau de cristalização em %; TD: Temperatura de máxima degradação. $\Delta H_m^0 = 290\text{J/g}$ (WUNDERLICH, 2012).

Foi possível verificar que todos os tratamentos com adição de NFC apresentarem valores de fusão superiores ao PEBD. Devido à pequena proporção de reforço ao PEBD, as variações nas propriedades térmicas não produziram um efeito acentuado, dificultando uma

análise com precisão dos fenômenos dependentes da estabilidade térmica. As curvas DSC obtidas para a matriz pura, bem como para todos os compósitos eram convencionais e muito semelhantes entre eles, que é uma característica de materiais semicristalinos (OLIVEIRA DE CASTRO et al., 2015).

O PEBD apresentou início de movimentação nos segmentos de cadeia em torno de 60°C, que se diz ser a temperatura de transição vítrea. Os compósitos apresentaram TG na faixa de 57 a 60 °C. As misturas exibiram maior cristalinidade e maior Tm comparada ao PEBD,

O ponto de fusão do PEBD ocorreu a 113,57 °C, que foi um processo exotérmico. Os compósitos apresentaram fusão em uma faixa entre 115 e 117°C. É mencionável que, polímeros cristalinos não possuem transição vítrea e sua estrutura permanece intacta até o ponto de fusão. Por isso, polímeros como PEBD são considerados como semicristalinos. À medida que a temperatura aumentou, a taxa de fluxo de calor também subiu até atingir o ponto de pico (113,57 °C) que é o ponto de fusão do PEBD juntamente com a primeira transição. Nesse momento o processo começou a liberar energia até o ponto final em 128,47 °C, o qual foi um processo endotérmico. A liberação total de energia para o processo de fusão do PEBD foi de 204,89 J/ g que ocorreu entre o início e o final do ciclo de fusão. A adição de NFC reduziu a energia consumida no processo de fusão, conseqüentemente aumentando a estabilidade térmica do compósito.

No segundo ciclo que é o ciclo de resfriamento, todos os tratamentos apresentaram ponto de início próximo de 110°C, foi o início do processo endotérmico com ponto de pico para se tornar totalmente sólido originado a 60°C (Tg) para PEBD, a solidificação dos compósitos ocorreu em seguida com variação menor que 2 °C, a solidificação ou (recristalização) foi semelhante para todos os tratamentos.

Em todas as amostras, foi observada uma transição a 60 °C, que estava relacionada ao relaxamento após a cristalização do PEBD.

O grau de cristalinidade para PEBD, foi relatada na literatura por Ferreira et al., (2019) de 23%, inferior aos 56% mencionado na Tabela 7. Os compósitos com NFC de Pinus apresentaram cristalinidade superior ao PEBD, enquanto os compósitos com NFC de Eucalyptus foram menos cristalinos que o PEBD. O tipo de NFC afetou o arranjo das cadeias no compósito, o grau de cristalinidade de um material é influenciado pelo arranjo ordenado das suas cadeias moleculares, que por sua vez depende da taxa de resfriamento durante a

solidificação. Quanto mais lento for o resfriamento, mais tempo as cadeias moleculares têm para se organizar e alinhar, formando uma configuração mais ordenada. Vale destacar que torções, contorções e enovelamentos podem impedir a correta ordenação dos segmentos das cadeias carbônicas, gerando regiões amorfas. Ao analisar os resultados de grau de cristalinidade, é possível concluir que a adição de NFC de Pinus ao PEBD funciona como um agente nucleante, promovendo a organização das lamelas na estrutura do polímero. Isso resulta em uma maior ordem e, portanto, em um aumento no grau de cristalinidade em comparação com o PEBD puro. O efeito de plastificação do compósito tende a reduzir a cristalinidade (MOHAPATRA; MOHANTY; NAYAK, 2014).

5.2. Reologia

A Figura 21 mostra as Curvas de Fluxo selecionadas para compósitos com 1% de NFC.

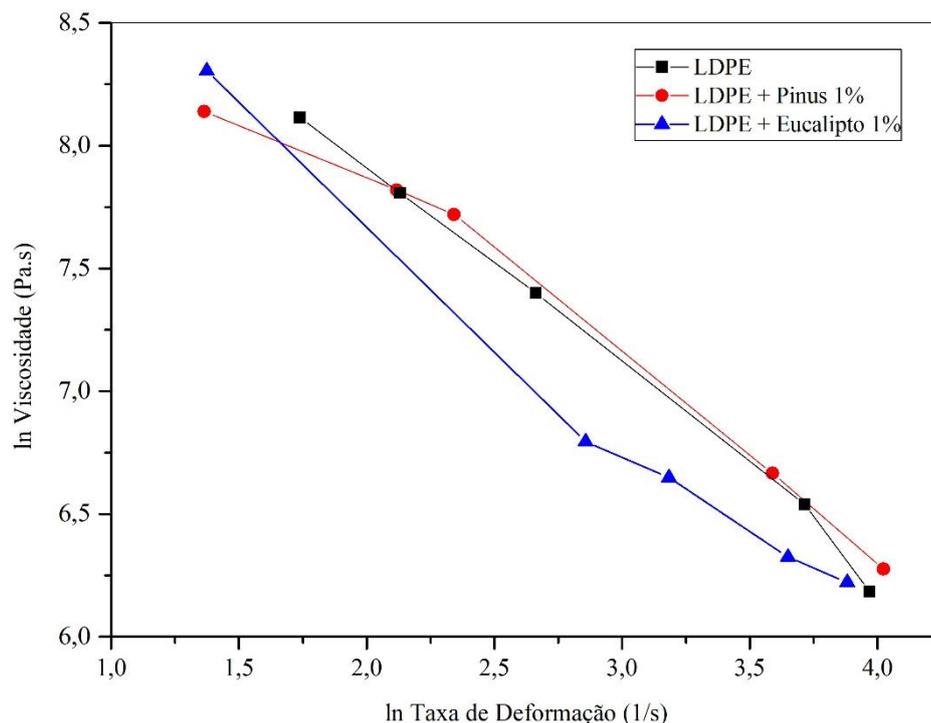


Figura 21. Curvas de Fluxo.

O primeiro ponto coletado para os tratamentos não se encontra à Taxa de corte zero devido à faixa viscoelástica linear ser dependente e caracterizada pelo início do comportamento dependente de tensão para todos. Como pode ser visto a partir dos dados

apresentados, a processabilidade dos compósitos é afetada pela adição de fibras ao polímero. A taxa de deformação ou tensão de cisalhamento é inversamente proporcionalmente à viscosidade para todos os materiais, característica de fluidos viscoelásticos não newtonianos. Como consequência, fluidos viscoelásticos podem não ter uma viscosidade definida. A viscosidade diminui, mostrando um comportamento de afinamento por cisalhamento, o qual também foi observado anteriormente em outros trabalhos (SHUMIGIN et al., 2011) e outros materiais de enchimento (MARCOVICH et al., 2004; PARDO et al., 2010).

Em baixas taxas de corte, a contribuição da fase celulósica se mostrou mais aparente. Em outro estudo com PEBD, a viscosidade de matrizes foi maior comparadas à adição de 10% de carga, também a baixas taxas de cisalhamento (SHUMIGIN et al., 2011).

A adição do reforço Eucalyptus ao PEBD reduz ligeiramente a faixa viscoelástica linear. Esse comportamento pode ser atribuído à menor cristalinidade e conseqüentemente ao grau de interação polímero-reforço, que exige menor tensão de cisalhamento e menores tempos de relaxação para que os compósitos fluam. As propriedades elásticas dos compósitos dependem dos mecanismos de armazenamento de energia na interfase. O relaxamento da própria fase dispersa é muitas vezes mais longo do que o relaxamento das cadeias poliméricas dos componentes individuais (HAN, 2007). A morfologia das nanofibras de Eucalipto, de tamanho comprimento inferior ao Pinus faz com que a processabilidade seja facilitada uma vez que quanto menor a fibra, melhor a dispersão do material e menor a resistência ao cisalhamento, dessa forma, reduzindo a viscosidade.

A adição de reforço de Pinus apresentou tendência de maior viscosidade no comportamento reológico do PEBD. Isso significa que a dispersão das fibras de celulose em material compósito não é homogênea ou que as fibras não estão alinhadas. A viscosidade depende da concentração, tamanho de fibra, distribuição de tamanho de fibra e forma do enchimento. A nanofibra de Pinus apresenta tamanho superior às de Eucalyptus. A presença dessas nanofibras perturba o fluxo normal do polímero e dificulta a mobilidade dos segmentos da cadeia. Portanto, quanto maior a quantidade e tamanho de celulose, pior é a dispersão da fase menor no fundido e maior é a viscosidade do polímero carregado.

Com base nos dados de viscosidade servindo como medida de rigidez molecular, podemos concluir que com a adição de 1% de nanocelulose as amostras se tornam mais rígidas para nanofibras de Pinus em comparação à nanofibras de Eucalipto.

5.3. Resistência à tração

Na Tabela 8 são apresentadas as médias das propriedades de tração separadas para cada fator avaliado para amostras produzidas por injeção.

Tabela 8. Médias de resistência e módulo de elasticidade à tração separados por fatores estudados.

FATOR	NÍVEL	TENSÃO (MPa)	E (MPa)
SP	Pinus	10,99 b (0,19; 1,68)	164,9 a (5,89; 3,57)
	Eucalyptus	11,30 a (0,37; 3,32)	164,4 a (14,27; 8,68)
%	1	10,96 b (0,38; 3,48)	157,1 b (12,01; 7,64)
	2	11,19 ab (0,30; 2,64)	164,2 b (5,53; 3,36)
	3	11,27 a (0,24; 2,17)	172,6 a (7,89; 4,57)
Interação	F1 x F2	0,9134 _{ns}	5,30**

Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ao nível de 1% de probabilidade de erro. E: Módulo de Elasticidade à tração. ns: não significativo ($p \geq 0.05$). ** Significativo à 1% de probabilidade de erro. Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão e coeficiente de variação (%) respectivamente.

Uma vez que a interação entre os fatores para o resultado de tensão foi não significativa (ns), é importante avaliar os efeitos isolados de cada fator.

Observa-se que a NFC-E foi estatisticamente superior à NFC-P para tensão na força máxima, já para os valores de elasticidade, os reforços não apresentaram diferença estatística significativa. O acréscimo na proporção de reforço demonstrou aumento nas propriedades de tensão na força máxima e elasticidade para todos os tratamentos observados. Sendo o efeito estatisticamente atenuante no aumento de 3% de carga.

A interação não significativa indica que os fatores são independentes, a variação de um fator não depende da variação do outro. Contudo, apesar da interação ter sido ns, ao observar todos os níveis de NFC e proporções, a pormenorização da interação revela interação em níveis específicos, como pode ser observado nas Figura 22 e Figura 23, onde são apresentados os resultados para tensão na força máxima à tração e módulo de elasticidade à tração respectivamente.

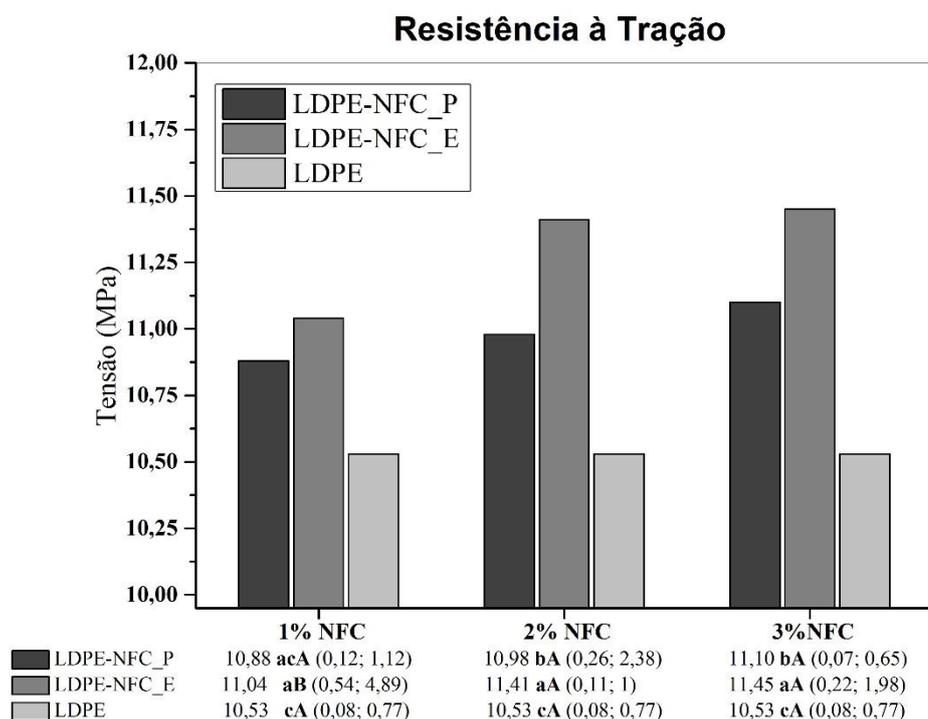


Figura 22. Resistência à tração para cada compósito.

Nota: $F= 0,9134_{ns}$. Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ao nível de 1% de probabilidade de erro. Letras minúsculas comparadas na linha referem-se à proporção de NFC, letras maiúsculas comparadas em coluna referem-se às composições utilizados. Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão e coeficiente de variação (%) respectivamente.

As propriedades de tração dos compósitos são apresentadas nas Figura 23.

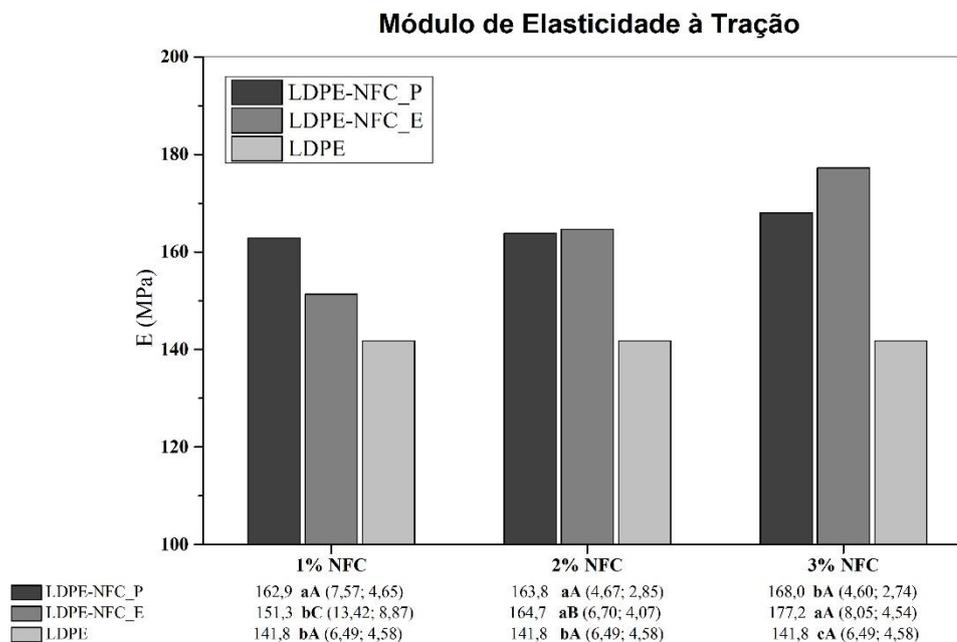


Figura 23. Módulo de elasticidade à tração para cada compósito.

Nota: $F= 5,3097^{**}$. Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ao nível de 1% de probabilidade de erro. Letras minúsculas comparadas na linha referem-se à proporção de NFC,

letras maiúsculas comparadas em coluna referem-se às composições utilizados. ** Significativo à 1% de probabilidade de erro. Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão e coeficiente de variação (%) respectivamente.

Como visto, a adição de nanocelulose ao PEBD determina o aumento do módulo de Elasticidade (E) que supera o desvio padrão correspondente. Com o aumento do teor de celulose o módulo E torna-se maior em relação ao PEBD indicando a ação reforço da NFC. Tal comportamento é esperado porque é sabido que o módulo de um sistema preenchido depende das propriedades dos dois componentes, o enchimento e a matriz (ENGLISH et al., 1997; MARCOVICH et al., 2004). Assim, o módulo elástico da NFC, sendo maior que o módulo de elasticidade do PEBD, provoca o aumento do módulo dos compósitos. O aumento do módulo de elasticidade dos compósitos em relação ao polímero de matriz também pode estar associado às restrições de mobilidade das macromoléculas impostas pela presença de fibras de celulose. Como o módulo de elasticidade é uma medida da rigidez do material, pode-se dizer que com o aumento do conteúdo de celulose os materiais tornam-se mais rígidos.

O maior e menor valor observado foi para o compósito 6 (3% de NFC de Eucalipto) 177,24 MPa e compósito 4 (1% Eucalipto), 151,32 MPa, respectivamente, ainda assim, o tratamento 4 foi superior ao PEBD puro. No estudo de Gray et al. (2018), utilizou-se amido no compósito NFC-PEBD, em geral o efeito do amido não foi pronunciado. Em contraste, a adição de NFC teve um efeito distinto no E dos compósitos. Por exemplo, com 1% de carga, o aumento no E foi de cerca de 40% em comparação com a amostra de controle. O impacto positivo da nano no MOE foi mais importante no menor teor de amido.

Quanto aos resultados de tensão na força máxima à tração (Figura 22), é possível observar que a resistência aumentou, para todos os tratamentos, com a adição de NFC. O compósito 1 (1% Pinus) não apresentou diferença significativa comparado ao PEBD, no entanto, observa-se que o mesmo reforço em maior proporção foi estatisticamente superior ao PEBD puro. O compósito que apresentou maior resistência à tração foi o tratamento 6 (3% Eucalipto), 11,45 MPa, já o menor valor foi com o compósito 1 (1% Pinus), 10,88 MPa, no entanto, superior ao PEBD puro (10,53). GRAY et al. (2018), ao estudar formulações injetadas com baixa carga de NFC+PEBD e cargas de amido acima de 30%, conclui que o amido pouco interfere na resistência à tração, sendo o melhor tratamento afetado por 1% de NFC, alcançando resistência à tração de 8,6 MPa, inferior à todos os tratamentos observados aqui. Dang et al. (2017), em estudo com LPEBD e NFC modificado de madeira de angiosperma observou para a amostra com 5% em massa de NFC, a resistência à tração e o

módulo de elasticidade (E) aumentaram em 56 e 106%, respectivamente. Isso foi atribuído à presença de M-NFC, que era composto por NFC e polietilenos funcionalizados na extremidade da cadeia combinados por meio de acoplamento de Silno (DANG et al., 2017).

As propriedades mecânicas dos compósitos estão relacionadas com a quantidade de NFC e ao processo de formação (PANDEY; LEE; AHN, 2010).

Em estudo com compósito de PEBD/amido (75/25) reforçados com NFC modificada, foram produzidos corpos de prova prensados para ensaios de tração onde se observou que com aumento das concentrações de NFC, a resistência à tração dos compósitos foi gradativamente aumentada, atingindo os valores máximos de 15,1 MPa para o compósito contendo 3% em peso de NFC. Os valores de módulo (E), apresentaram aumento de aproximadamente 108% no compósito reforçado com NFC, em relação ao PEBD (AHMADI; BEHZAD; BAGHERI, 2017).

Em geral, no ensaio de tração, a nanofibra de Eucalipto apresentou superioridade à de Pinus, podendo ser ocasionado pela variação no tamanho da nanofibra, o Eucalipto possui fibras mais curtas favorecendo a processabilidade e encapsulamento do compósito, podendo estar associada a uma melhor dispersão da nanofibra na matriz. Outro fator que corroborante é o fato de que as taxas de viscosidade do compósito de Eucalipto analisado foram ligeiramente inferiores, favorecendo novamente o processamento e conseqüentemente a qualidade mecânica do compósito produzido.

5.4. Resistência à flexão

Na Tabela 9 são apresentadas as médias das propriedades de flexão separadas para cada fator avaliado.

Tabela 9. Média de resistência e módulo de elasticidade à flexão separados por cada fator avaliado.

FATOR	NÍVEL	MOR (MPa)	MOE (MPa)
SP	Pinus	5,50 b (0,81; 14,68)	139,57 a (29,20; 20,92)
	Eucalyptus	6,22 a (0,52; 8,31)	145,11 a (26,32; 18,14)
%	1	6,12 a (0,49; 7,98)	149,01 a (20,70; 13,89)
	2	5,80 a (0,59; 10,22)	130,58 a (17,95; 13,74)
	3	5,67 a (1,07; 18,83)	147,42 a (37,89; 25,70)
Interação	F1 x F2	3,19 ***	0,5727 ns

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ao nível de 1% de probabilidade de erro. *** Significativo à 5,33% de probabilidade de erro. Ns: não significativo ($p < 0.05333$). ns: não significativo ($p \geq 0.05$). Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão e coeficiente de variação (%) respectivamente.

Para o teste de flexão, a interação resultou em não significativo entre os fatores para o resultado de Módulo de elasticidade (MOE), nesse caso é importante avaliar os efeitos isolados de cada fator.

Para os valores de MOR, observa-se que o fator NFC de *Eucalyptus* sp. se mostrou superior, diferindo estatisticamente. Já para MOE o tipo de NFC não apresentou diferença significativa.

Com relação à proporção, tanto para os valores de MOR quanto para MOE, verifica-se que estatisticamente os tratamentos não apresentaram diferença estatística. O maior valor de MOR e MOE se apresentou para o fator proporção 1% MOR.

Nas Figura 24 e Figura 25 são apresentados os resultados para MOR e MOE respectivamente.

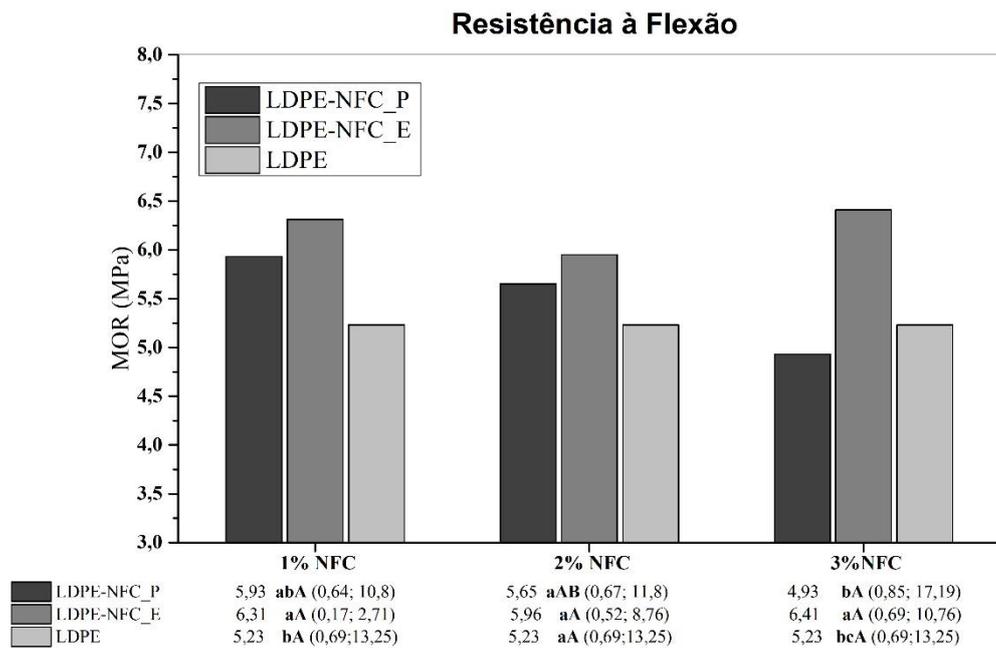


Figura 24. Resistência à flexão para cada compósito.

Nota: $F= 3,19^{***}$. Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ao nível de 1% de probabilidade de erro. Letras minúsculas comparadas na linha referem-se à proporção de NFC, letras maiúsculas comparadas em coluna referem-se às composições utilizados. *** Significativo à 5,3% de probabilidade de erro. Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão e coeficiente de variação (%) respectivamente.

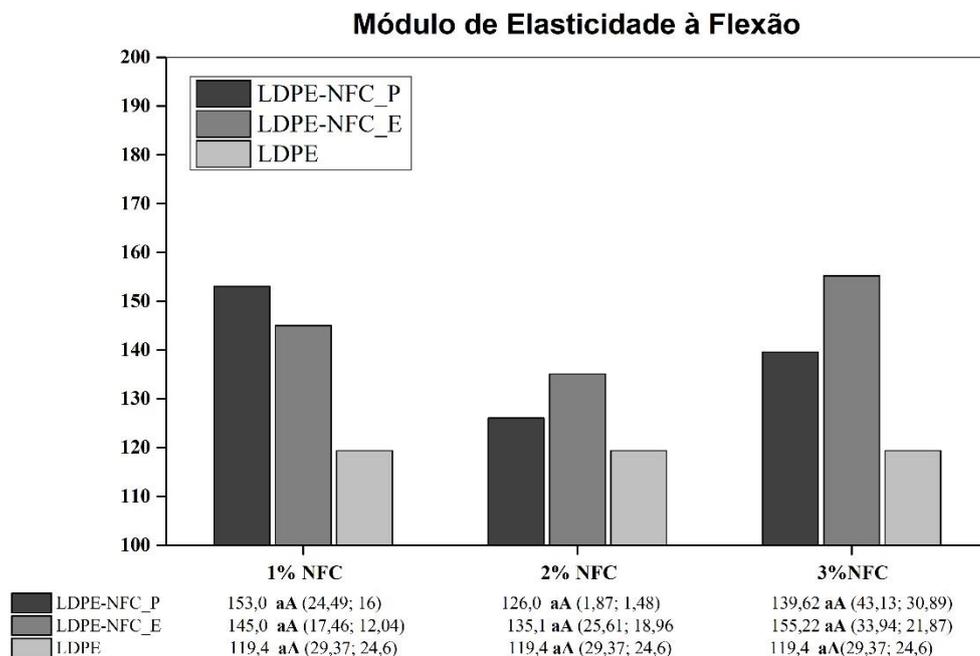


Figura 25. Módulo de elasticidade à flexão para cada compósito.

Nota: $F= 0,5727^{ns}$. Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ao nível de 1% de probabilidade de erro. Letras minúsculas comparadas na linha referem-se à proporção de NFC, letras maiúsculas comparadas em coluna referem-se às composições utilizados. ns: não significativo ($p \geq 0,05$). Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão e coeficiente de variação (%) respectivamente.

Quanto aos resultados de resistência à flexão (Figura 24 e Figura 25), foi possível observar que com exceção do compósito 3 (3% de NFC de Pinus) a resistência aumentou, para todos as demais misturas, com a adição de NFC. As misturas com Eucalipto apresentaram superioridade significativa comparada ao PEBD. O aumento na proporção de NFC apresentou menor valor de MOR para a NFC de *Pinus* sp. e não apresentou diferença significativa para a NFC *Eucalyptus* sp. O tratamento que apresentou maior resistência à flexão foi o compósito 6 (3% de NFC de Eucalipto), 11,45 MPa, assim como ocorreu para resistência à tração e o menor valor de MOR foi apresentado com o tratamento 3 (3% de NFC de Pinus), 4,93 MPa.

Em comparação com a matriz, uma perda de resistência à flexão foi observada para o compósito com 3% de NFC-Pinus. O aumento do teor de carga de fibras longas na matriz de PEBD resulta no enrijecimento dos materiais compósitos e, como consequência, observa-se a diminuição da tenacidade e da resistência à flexão (ENGLISH et al., 1997). A diminuição do MOR também pode ser explicada, pela diminuição do grau de cristalinidade do compósito comparado o PEBD e a diminuição na resistência do compósito em comparação com os polímeros puros também pode estar associada ao alinhamento desigual das fibras de celulose (HUDA et al., 2006), favorecido pela maior dificuldade de processamento da nanofibra de Pinus, devido ao tamanho superior e provavelmente má adesão entre o enchimento e a matriz (NEUS ANGLÈS; SALVADÓ; DUFRESNE, 1999), a ausência de modificadores superficiais e/ ou agentes de acoplamento desfavorecem os compósitos aqui produzidos. A má adesão entre a matriz e a fibra implica em numerosos vazios na interface da matriz da fibra, e a transferência de tensão para as fibras, que são as entidades de suporte de carga, torna-se ineficiente levando a valores de resistência mais baixos. Para obter materiais com propriedades mecânicas melhoradas, é necessária a boa dispersão de uma fase na outra e forte adesão interfacial. Compatibilizantes, adição de agentes de acoplamento ou modificação química de superfícies, podem melhorar as propriedades mecânicas.

Ainda assim, o aumento médio de resistência para qualquer tipo de reforço de nanocelulose é aproximadamente 20%, baseado em um nível típico de NFC adicionada que é geralmente entre 5% e 10% da massa total (PAUNONEN, 2013).

Apesar de não apresentar diferença significativa, os valores de módulo de MOE aumentaram para todos os tratamentos tanto com adição de reforço de NFC, quanto com o

incremento na proporção de NFC para todos os compósitos. Novamente, o compósito 6 (3% Eucalipto) apresentou o maior valor também para rigidez, 155,22 MPa e o menor valor de MOE apresentado pelo tratamento 2 (2% Pinus), 126,07 MPa, ainda assim, superior ao PEBD.

A melhoria do módulo como resultado da adição de nanofibras às misturas de polímeros foi observada devido ao maior módulo de NFC, em comparação com PEBD (ZHANG, 2013; AHMADI; BEHZAD; BAGHERI, 2017).

Devido à rigidez intrínseca da nanocelulose, o módulo de armazenamento dos compósitos é maior do que da matriz pura, indicando que a tensão é transferida da matriz para as fibras de celulose. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que as partículas de carga restringem a deformação do material.

As amostras se tornam mais rígidas para nanofibras de Pinus em comparação à nanofibras de Eucalyptus. Como apresentado, isso está de acordo com os resultados para viscosidade do compósito, uma vez que o compósito com NFC de Eucalipto apresentou taxas de viscosidade inferiores ao reforçado com NFC-Pinus. Sabe-se que quanto maior a viscosidade, maior será a rigidez do material e consequentemente maior o MOE.

5.5. Temperatura de deflexão térmica (HDT)

Na Figura 26 são apresentadas as médias de temperaturas de deflexão térmica para cada amostra.

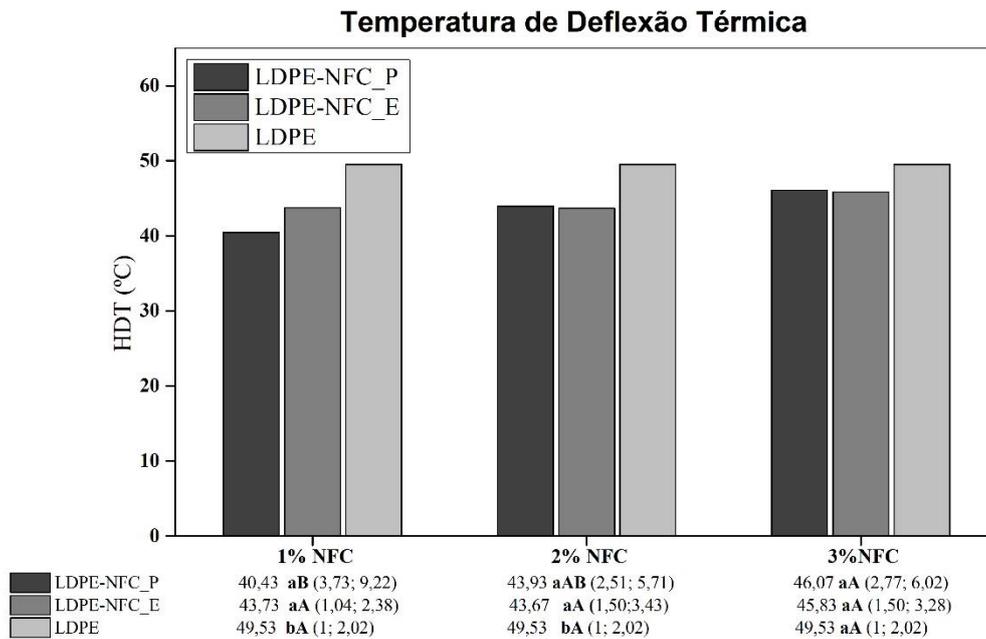


Figura 26. Resultados do ensaio de temperatura de deflexão térmica.

Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade de erro. Letras minúsculas comparadas na coluna referem-se à proporção de NFC, letras maiúsculas comparadas em linha referem-se às composições utilizados. ns: não significativo. Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão e coeficiente de variação (%) respectivamente.

Apesar da adição de NFC ter aumentado a rigidez do material, a temperatura em que os corpos de prova defletiram foi inferior ao PEBD para todas as misturas. Para NFC de *Eucalyptus* sp., a proporção de carga não apresentou diferença significativa. Para NFC de *Pinus* sp., a mistura com 3% de reforço se mostrou superior. Os compósitos com 3% de reforço não apresentaram diferença significativa ao PEBD.

Segundo Spear, et al. (2015), a temperatura de deflexão térmica dos compósitos aumenta com o aumento do percentual de fibra. Apenas como pretexto comparativo de proporção de carga, em compósitos com pó de madeira e HDPE o valor de HDT é de 45°C a 20% de fibra, que é igual ao HDPE não preenchido, já com 40% de carga, o valor de HDT sobe para 53 °C (BIRON, 2018). Para compósitos de PP, a temperatura HDT é 55°C sem carga, 71°C com 20% de fibra e 94°C para 40% (HUDA et al., 2008). As diferenças podem ser atribuídas a diferenças na história térmica do material, uma vez que provoca variações no grau de cristalinidade e na morfologia.

A baixa proporção de reforço dos tratamentos pode justificar o comportamento atípico de HDT, (BISPO; FREIRE JÚNIOR; AQUINO, 2015). Valores de HDT foram obtidos para

os compósitos de curauá com resina PP para diferentes frações em peso de fibras, apenas 20% de fibra de curauá obteve aumento no HDT, passando de 75,3°C (PP) para 97°C. Proporções de reforço de 0,5 e 10% apresentaram HDT de 75,3, 77,3 e 75,6 °C respectivamente, passando a aumentar somente com 20% de carga.

Tratando-se de nanocargas, tem-se a vantagem de possibilitar melhora nas propriedades com adição de baixas proporções, devido dentre outros fatores já mencionados, o maior índice de esbeltez e maior área superficial da nanofibra. Ainda assim, sugere-se que estudos com maiores variações de proporção de NFC poderiam seguir a tendência da fibra favorecendo a propriedade de HDT.

5.6. Permeabilidade à gases

Na Figura 27 são apresentados os coeficientes de permeabilidade a gás para cada tratamento estudado.

Houve um leve aumento da permeabilidade dos compósitos em relação ao PEBD. O aumento na proporção de NFC 2-3% aumentou a permeabilidade da mistura com Eucalipto e reduziu na mistura com Pinus. A variação não padronizada na permeabilidade tende a estar relacionada com fatores restritos à cada compósito, como a cristalinidade referente à conformação da estrutura do polímero. Observando a Figura 28, pode-se comparar a variação atípica da cristalinidade e permeabilidade.

Os reforços não foram eficientes como barreira a gás. O valor obtido para o coeficiente de difusão de PEBD para O² foi de 16,03 mL.cm/ m³. dia.atm. Poley et al. (2004), encontraram valores para os coeficientes de difusão de PEBD para O² de 1,68.10⁻⁷ cm²/ s. O valor apresentado na literatura para PEBD é de 4,6.10⁻⁷ cm²/ s para O² (DECHANT, 1990).

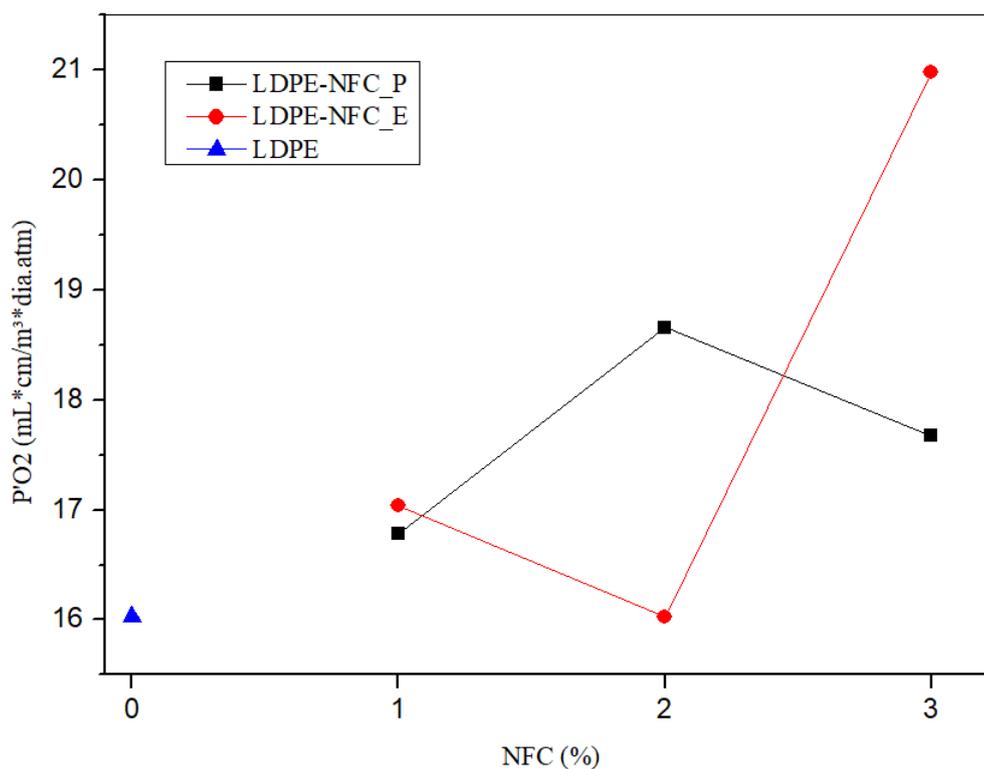


Figura 27. Permeabilidade à gases dos filmes compostos produzidos.

As diferenças também podem ser atribuídas a diferenças na história térmica do material, uma vez que provoca variações no grau de cristalinidade. Essas características podem introduzir um impacto sensível no efeito de barreira no polímero, uma vez que os cristalitos são considerados impermeáveis e afeta a mobilidade da cadeia segmentar na fase amorfa, que desempenha importante papel na difusão (HEDENQVIST et al., 1996; D'ANIELLO et al., 2000). Essa explicação pode ser corroborada por resultados experimentais obtidos por meio de técnicas convencionais que apontam uma diminuição de 80% na permeabilidade do polietileno ao nitrogênio, dióxido de carbono e oxigênio em consequência de uma variação de 20% na cristalinidade da amostra (WINDLE; COMYN, 1985).

A Tg dos compostos variou em relação ao PEBD puro, sem apresentar tendência e parece não ter relação com a variação de permeabilidade. Polímeros como o polietileno têm muito menos propriedades de barreira a gás comparado aos demais polímeros devido à baixa coesão intermolecular e grande volume livre. A rigidez da cadeia do polímero ou Tg do polímero também desempenha um papel relevante nas propriedades de barreira, uma vez que, os mecanismos de transporte do penetrante são bastante alterados dependendo se o processo de permeação ocorre acima (estado elastomérico) ou abaixo (estado vítreo) da temperatura de

transição vítrea do polímero. Existe uma tendência que indica que quanto maior é a Tg do polímero, menor é a permeabilidade a gás (LAGARON; CATALÁ; GAVARA, 2004).

Materiais de densidade baixa com propriedades de barreira baixas, na forma de filme fino, podem servir como materiais de embalagem para produtos que precisam de permeabilidade, por exemplo frutas e legumes. É comum que polímeros de alta barreira a gases tenham um desempenho de barreira muito baixo a solventes polares, como a água. Ao contrário deste comportamento, polímeros como PE e PP tem propriedades de baixa barreira a gases, mas são materiais de barreira resistentes à água como resultado de seu caráter hidrofóbico (LAGARON et al., 2001).

Sabe-se que devido à natureza hidrofílica da celulose e hidrofóbica do polímero (PEBD), tais compósitos apresentam baixa adesão superficial entre os constituintes dos compósitos. Para obter materiais com propriedades de barreira melhoradas, é necessária a boa dispersão de uma fase na outra e forte adesão interfacial. Compatibilizantes, adição de agentes de acoplamento ou modificação química de superfícies, podem melhorar as propriedades.

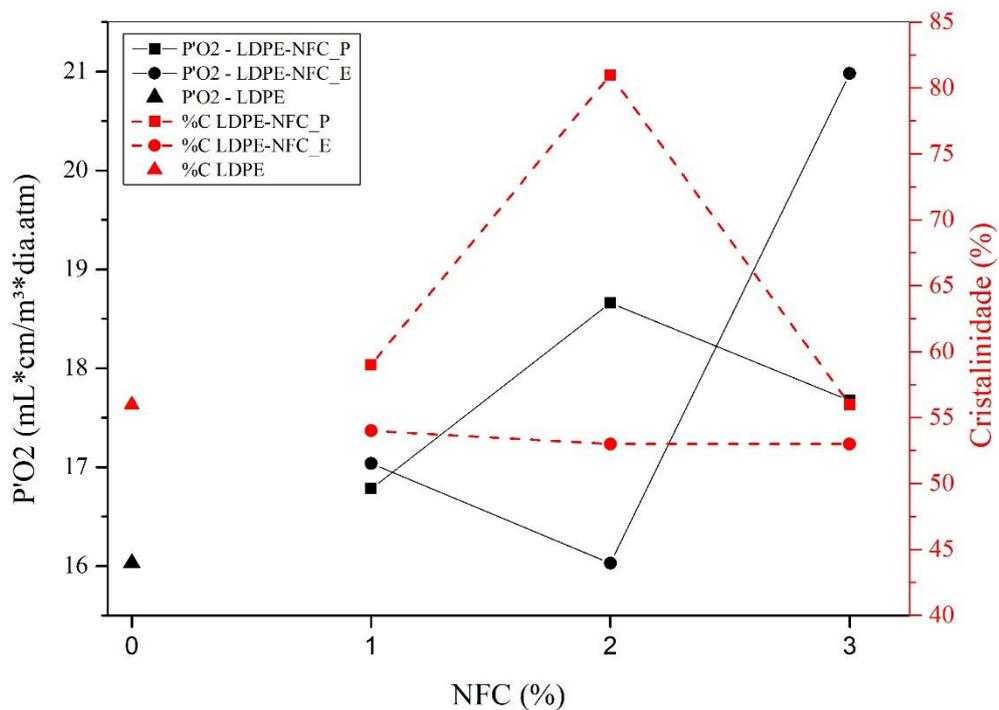


Figura 28. Relação da permeabilidade à gases e cristalinidade.

Conforme a Figura 28, a cristalinidade dos compósitos de NFC de Eucalyptus varia pouco em relação ao PEBD puro, sem apresentar tendência e parece não ter relação com a variação de permeabilidade.

A cristalinidade, embora possa afetar na permeabilidade do material, não tem um efeito tão significativo quanto tem a adição de cargas no polímero. Essa influência provavelmente é causada por diferenças na distribuição da carga na matriz polimérica. A fusão reduz as propriedades de barreira. A linearidade da cadeia também é um fator importante dentre as variáveis que interferem na permeabilidade do polímero, sendo que para polímeros não lineares (PEBD) tem-se propriedades de barreira inferiores (RADAELLI, 2017). O efeito da carga de NFC pode romper a alta coesão intermolecular necessária para manter a alta eficiência de barreira contra o transporte de substâncias de baixo peso molecular. Conforme observa-se na Figura 28, a permeabilidade aumenta com adição de fibra ao PEBD, para a NFC de Eucalipto a baixa variação da cristalinidade não teve relação com a permeabilidade.

Muitos polímeros usados em aplicações de embalagens têm, uma natureza semicristalina, esses polímeros apresentam, tanto uma fração de segmentos de cadeia compreendendo estruturas tridimensionais altamente compactadas e ordenadas, a fração cristalina, quanto outra fração em estado amorfo sem regularidade conformacional. Evidências experimentais sugerem que os cristais poliméricos são impermeáveis ao transporte da maioria das substâncias de baixo peso molecular, sendo amplamente aceito que a fase amorfa é a única fase disponível para permeação dessas substâncias, portanto, a cristalinidade do polímero, juntamente com uma baixa coesão intermolecular entre as cadeias poliméricas na fase amorfa, define muitas das propriedades características do polímero, incluindo a permeabilidade. (BOYD, 1979; HEDENQVIST et al., 1996; LAGARON; CATALÁ; GAVARA, 2004).

5.7. Resistência à tração dos corpos de prova moldados por FDM

As propriedades de tração dos compósitos produzidos por FDM são apresentadas na Figura 29 e na Figura 30.

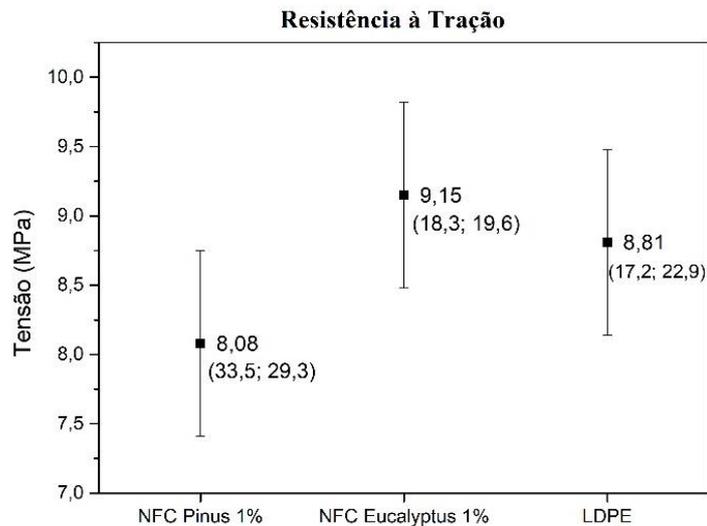
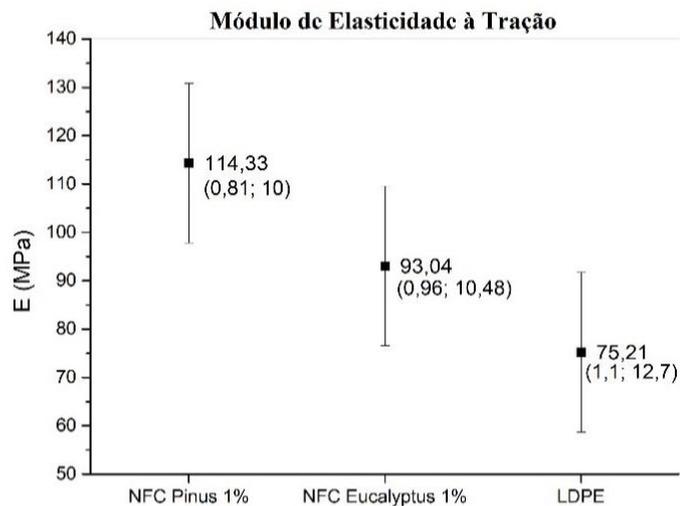


Figura 29. Resistência à tração de corpos de prova produzidos por FDM. Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão e coeficiente de variação (%) respectivamente. Diferença mínima significativa (DMS) = 1,33



Diferença mínima significativa (DMS) = 33,02

Figura 30. Módulo de elasticidade à tração corpos de prova produzidos por FDM.

Os maiores valores encontrados para resistência à tração e módulo de elasticidade à tração foram 9,15 e 114,33 MPa respectivamente.

Como para uso de todas as poliolefinas, o maior problema vem do processo de impressão, pois as propriedades mecânicas dos fundidos são bastante baixas, isso é típico de polímeros semicristalinos e se deve à grande diferença entre a temperatura de processamento do polímero, que obviamente deve exceder a temperatura de fusão do cristal, e sua temperatura de transição vítrea.

O PEBD apresentou impressão mais dificultosa, necessitando haver redução na velocidade de impressão. Os compósitos apresentaram aumento na rigidez comparados ao PEBD. O leve aumento na T_m quando comparado ao PEBD puro, não aparentou aumento de propriedades mecânicas da peça produzida, porém pode ter favorecido a característica de autossustentação da peça durante a impressão facilitando o processo. Além disso, os efeitos de encolhimento e empenamento diminuem. As propriedades poderiam ainda ser melhoradas com a melhor adesão entre as fibras polares e a matriz de poliolefina não polar tornando necessária modificação superficial ou a adição de um agente de acoplamento apropriado.

Para o compósito de Pinus, devido à rigidez intrínseca da nanocelulose, o módulo de elasticidade à tração dos compósitos é maior do que matriz pura, indicando que a tensão é transferida da matriz para a fibras de celulose. Este comportamento é explicado pelo fato de que as fibras de carga restringem a deformação.

Assim como nos compósitos injetados, com base nos dados de elasticidade servindo como medida de rigidez molecular, pode-se concluir que com a adição de 1% do enchimento de celulose, as amostras as tornam mais rígidas para nanofibras de Pinus em comparação à nanofibras de Eucalipto, de acordo com as curvas de fluxo do compósito, uma vez que o compósito com Eucalipto apresentou taxas de viscosidade inferiores ao reforçado com NFC-Pinus. Quanto maior a viscosidade, maior o módulo elástico e maior rigidez.

Comparando as propriedades mecânicas obtidas com a evolução da curva de fluxo do material, observa-se que há tendência da mistura com *Eucalyptus* apresentar valores menores para viscosidade, a menor viscosidade explica a superioridade quanto à resistência à tração, uma vez que materiais menos viscosos facilitam a processabilidade do material na fabricação da peça e conseqüentemente favorecem a qualidade mecânica do material final. Por outro lado, a mistura de *Pinus* apresentou módulo de elasticidade superior, ou seja, o material é mais rígido. A viscosidade superior observada para essa mistura explica o comportamento de maior rigidez que dificulta a fluidez do material.

A rigidez e resistência também é afetada pelos níveis de cristalinidade (%) que afetam significativamente as propriedades dos polímeros. O compósito com 1% de NFC-Pinus apresentou $\%C = 59\%$, superior ao compósito com carga de NFC de *Eucalyptus*. Polímeros com alta cristalinidade possuem maior temperatura de transição vítrea, ou seja, retardam a relaxação de cadeias e aguentam mais tempo antes de alcançar o estado elastomérico e como consequência possuem maior rigidez (FURUKAWA et al., 2006).

6. CONCLUSÃO

É possível produzir compósitos poliméricos de LDPE reforçados com NFC.

Os compósitos com NFC de Pinus apresentaram cristalinidade superior ao LDPE.

Em geral, a NFC de Eucalipto apresentou superioridade à de Pinus.

Os compósitos não foram satisfatórios sob influência de carga e calor no HDT.

A adição de NFC melhorou a estabilidade térmica dos compósitos.

A adição do reforço Eucalyptus ao LDPE reduz ligeiramente a faixa viscoelástica linear.

As cargas não foram eficientes para melhoria nas propriedades de barreira a gás.

A adição de NFC apresentou ação reforço tanto para os corpos de prova injetados quanto para os corpos de prova produzidos por impressão 3D. As propriedades mecânicas dos compósitos não apresentaram reduções significativas, desta forma podendo ser uma alternativa para redução do uso do polímero de fonte não renovável. O reforço melhorou as propriedades de rigidez para todas as composições.

De maneira geral, os resultados indicam que a incorporação de NFC utilizando o método proposto é uma estratégia eficaz, apresentando resultados promissores para aplicações comerciais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBA, H. A.; NUR, I. Z.; SALIT, S. M. Review of Agro Waste Plastic Composites Production. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, 2013.
- ABDUL KHALIL, H. P. S. et al. **Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review** Carbohydrate Polymers, 2014. .
- ABDUL KHALIL, H. P. S. et al. **The role of soil properties and it's interaction towards quality plant fiber: A review** Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. .
- ABDUL KHALIL, H. P. S. et al. **A review on nanocellulosic fibres as new material for sustainable packaging: Process and applications** Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. .
- ABITBOL, T. et al. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. **Current opinion in biotechnology**, v. 39, p. 76–88, 2016.
- ABRAHAM, J. et al. Rheological characteristics of nanomaterials and nanocomposites. In: **Micro and nano fibrillar composites (MFCs and NFCs) from polymer blends**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 327–350.
- AGNES, E. A. **Compósitos poliméricos reforçados com polpa de madeira**. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Irati, 2018.
- AGNES, É. A.; HILLIG, É. Physical-mechanical properties of polymer-fiber composites produced by pressed molding. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 8, p. 29985063, 2020.
- AHMADI, M.; BEHZAD, T.; BAGHERI, R. Reinforcement effect of poly (methyl methacrylate)-g-cellulose nanofibers on PEBD/thermoplastic starch composites: preparation and characterization. **Iranian Polymer Journal**, v. 26, n. 10, p. 733–742, 2017.
- AHMADI, S. J.; YUDONG, H.; LI, W. Synthesis of EPDM/organoclay nanocomposites: Effect of the clay exfoliation on structure and physical properties. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, 2004.
- AIDER, M. **Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review** LWT - Food Science and Technology, 2010. .
- AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. **Nanocomposite science and technology**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2006.

AL ASHRAF, A. Thermal Analysis of Polymer by DSC. **Center for Advanced Materials**, v. 2, p. 5, 2015.

ANSARI, F. et al. Toward sustainable multifunctional coatings containing nanocellulose in a hybrid glass matrix. **ACS nano**, v. 12, n. 6, p. 5495–5503, 2018.

ASHORI, A. et al. Solvent-free acetylation of cellulose nanofibers for improving compatibility and dispersion. **Carbohydrate Polymers**, 2014.

ASTM. D3878-20a Standard Terminology for Composite Materials. In: **ASTM Space Simulation; Aerospace and Aircraft; Composite Materials**. 15.03 ed. [s.l.: s.n.]p. 1634.

ASTM D638. ASTM International. **Standard test method for tensile properties of plastics**, 2014.

ASYRAF, M. R. M. et al. Woods and composites cantilever beam: A comprehensive review of experimental and numerical creep methodologies. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 3, p. 6759–6776, 2020.

AZAMMI, A. M. N. et al. Characterization studies of biopolymeric matrix and cellulose fibres based composites related to functionalized fibre-matrix interface. In: **Interfaces in particle and fibre reinforced composites**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 29–93.

BALATINECZ, J. J.; PARK, B. D. The effects of temperature and moisture exposure on the properties of wood-fiber thermoplastic composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, 1997.

BARCZEWSKI, M.; MYSIUKIEWICZ, O.; KLOZIŃSKI, A. Complex modification effect of linseed cake as an agricultural waste filler used in high density polyethylene composites. **Iranian Polymer Journal**, v. 27, n. 9, p. 677–688, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13726-018-0644-3>>.

BERGENSTRÄHLE, M.; BERGLUND, L. A.; MAZEAU, K. Thermal response in crystalline Iβ cellulose: A molecular dynamics study. **Journal of Physical Chemistry B**, 2007.

BHARDWAJ, R.; MOHANTY, A. K. Advances in the Properties of Polylactides Based Materials: A Review. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, 2008.

BIRON, M. **Thermoplastics and thermoplastic composites**. [s.l.] William Andrew, 2018.

BISMARCK, A. et al. **Recent progress in natural fibre composites: Selected papers from the 3rd international conference on innovative natural fibre composites for industrial applications, ecocomp 2011 and beps 2011** **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**,

2012. .

BISPO, S. J. L.; FREIRE JÚNIOR, R. C. S.; AQUINO, E. M. F. de. Mechanical properties analysis of polypropylene biocomposites reinforced with curaua fiber. **Materials Research**, v. 18, p. 833–837, 2015.

BOLDIZAR, A. et al. prehydrolyzed cellulose as reinforcing filler for thermoplastics. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, 1987.

BOYACI SAN, F. G.; TEKIN, G. **A review of thermoplastic composites for bipolar plate applications** **International Journal of Energy Research**, 2013. .

BOYD, R. H. The modulus of the amorphous component in polyethylenes. **Polymer Engineering & Science**, v. 19, n. 14, p. 1010–1016, 1979.

BRAUN, D. D.; ROSEN, M. R. **Rheology modifiers handbook: practical use and application**. [s.l.] Elsevier, 2013.

BROWN, H. P. (State U. of N. Y. C. of F.; PANSHIN, A. J. (Michigan S. C.; FORSAITH, C. C. (State U. of N. Y. C. of F. **Textbook of Wood Technology Volume II : The Physical, Mechanical, and Chemical Properties of the Commercial Woods of the United States**. [s.l: s.n.]

CAI, Z. Selected properties of MDF and flakeboard overlaid with fiberglass mats. **Forest Products Journal**, 2006.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução**. [s.l: s.n.]

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering 9th Edition**. [s.l: s.n.]

CANDIAN, L. M.; DIAS, A. A. Estudo do Polietileno de alta densidade reciclado para uso em elementos estrutural. **Caderno de Engenharia de Estruturas**, 2009.

CANTOR, K. **Blown Film Extrusion: An Introduction**. [s.l: s.n.]

CHAUHAN, V. S.; CHAKRABARTI, S. K. Use of nanotechnology for high performance cellulosic and papermaking products. **Cellulose Chemistry and Technology**, 2012.

CHIRAYIL, C. J.; MATHEW, L.; THOMAS, S. REVIEW OF RECENT RESEARCH IN NANO CELLULOSE PREPARATION FROM DIFFERENT LIGNOCELLULOSIC FIBERS. **Reviews on advanced materials science**, v. 37, 2014.

CICHOCKI, F. R.; THOMASON, J. L. Thermoelastic anisotropy of a natural fiber. **Composites Science and Technology**, 2002.

CORREA, D. et al. 3D-Printed Wood: Programming Hygroscopic Material Transformations.

- 3D Printing and Additive Manufacturing**, v. 2, n. 3, p. 106–116, 1 set. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1089/3dp.2015.0022>>.
- COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. de. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, 2003.
- CROMROY, H. L. et al. Mechanical Design in Organisms. **The Florida Entomologist**, 1976.
- D'AMORA, U. et al. Collagen density gradient on three-dimensional printed poly(ϵ -caprolactone) scaffolds for interface tissue engineering. **Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine**, v. 12, n. 2, p. 321–329, 2018. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/term.2457>>.
- D'ANIELLO, C. et al. Influence of the crystallinity on the transport properties of isotactic polypropylene. **Polymer**, v. 41, n. 7, p. 2515–2519, 2000.
- DANG, X. et al. Combination of cellulose nanofibers and chain-end-functionalized polyethylene and their applications in nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 42, p. 45387, 2017.
- DAVER, F. et al. Cork–PLA composite filaments for fused deposition modelling. **Composites Science and Technology**, v. 168, p. 230–237, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353818316749>>.
- DAVIS, G.; SONG, J. H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. **Industrial Crops and Products**, 2006.
- DAWOUD, M.; TAHA, I.; EBEID, S. J. Mechanical behaviour of ABS: An experimental study using FDM and injection moulding techniques. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 21, p. 39–45, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1526612515001395>>.
- DECHANT, J. Polymer handbook. 3rd edition. J. BRANDRUP and E. H. IMMERGUT (editors). ISBN 0-471-81244-7. New York/Chichester/Brisbane/Toronto/Singapore: John Wiley & Sons 1989. Cloth bond, ca. 1850 pages, £ 115.00, \$175.00. **Acta Polymerica**, v. 41, n. 6, p. 361–362, 1990. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/actp.1990.010410614>>.
- DUFRESNE, A. Chemical modification of nanocellulose. **Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials**. Walter de Gruyter GmbH, Berlin, p. 147–192, 2012.
- DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials today**, v. 16, n. 6,

p. 220–227, 2013.

EICHHORN, S. J.; DAVIES, G. R. Modelling the crystalline deformation of native and regenerated cellulose. **Cellulose**, 2006.

ENGLISH, B. et al. Wastewood-derived fillers for plastics. **Fourth International Conference on Woodfiber-Plastic Composites**, 1997.

FERREIRA, F. V et al. PEBD-based composites reinforced with surface modified cellulose fibres: 3D morphological and morphometrical analyses to understand the improved mechanical performance. **European Polymer Journal**, v. 117, p. 105–113, 2019.

FERREIRA, F. V et al. Porous nanocellulose gels and foams: Breakthrough status in the development of scaffolds for tissue engineering. **Materials Today**, v. 37, p. 126–141, 2020.

FERRER, A. et al. Reinforcement of polypropylene with lignocellulose nanofibrils and compatibilization with biobased polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 34, 2016.

FIDELIS, M. E. A. et al. The effect of fiber morphology on the tensile strength of natural fibers. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 2, n. 2, p. 149–157, 2013.

FILGUEIRA, D. et al. 3D Printable Filaments Made of Biobased Polyethylene Biocomposites. **Polymers**, v. 10, n. 3, 2018. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4360/10/3/314>>.

FREUDENBERG, K. **The relation of cellulose to lignin in wood** **Journal of Chemical Education**, 1932. .

FURUKAWA, T. et al. Molecular structure, crystallinity and morphology of polyethylene/polypropylene blends studied by Raman mapping, scanning electron microscopy, wide angle X-ray diffraction, and differential scanning calorimetry. **Polymer journal**, v. 38, n. 11, p. 1127–1136, 2006.

GALDAMEZ, E. V. C.; CARPINETTI, L. C. R. Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos no processo de injeção plástica. **Gestão & Produção**, 2004.

GENTILE, L.; AMIN, S. Rheology primer for nanoparticle scientists. In: **Colloidal Foundations of Nanoscience**. [s.l.] Elsevier, 2022. p. 289–306.

GKARTZOU, ELENI; KOUMOULOS, ELIAS P.; CHARITIDIS, COSTAS A. Production and 3D printing processing of bio-based thermoplastic filament. **Manufacturing Rev.**, v. 4, p. 1, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1051/mfreview/2016020>>.

GOLEBIEWSKI, J.; GALESKI, A. Thermal stability of nanoclay polypropylene composites

by simultaneous DSC and TGA. **Composites Science and Technology**, 2007.

GRAY, N. et al. Influence of cellulose nanocrystal on strength and properties of low density polyethylene and thermoplastic starch composites. **Industrial Crops and Products**, v. 115, p. 298–305, 2018.

GUO, R. et al. Effect of toughening agents on the properties of poplar wood flour/poly (lactic acid) composites fabricated with Fused Deposition Modeling. **European Polymer Journal**, v. 107, p. 34–45, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305718307092>>.

HAN, C. D. **Rheology and processing of polymeric materials: Volume 1: Polymer Rheology**. [s.l.] Oxford University Press on Demand, 2007. v. 1

HAO, W. et al. A review on nanocellulose as a lightweight filler of polyolefin composites. **Carbohydrate polymers**, v. 243, p. 116466, 2020.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science**. [s.l.] [sl], 1999.

HEDENQVIST, M. et al. Diffusion of small-molecule penetrants in polyethylene: free volume and morphology. **Polymer**, v. 37, n. 14, p. 2887–2902, 1996.

HEMMINGER, W.; SARGE, S. M. Chapter 1 Definitions, Nomenclature, Terms and Literature. In: **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry**. [s.l: s.n.]

HENKE, K.; TREML, S. Wood based bulk material in 3D printing processes for applications in construction. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 71, n. 1, p. 139–141, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00107-012-0658-z>>.

HERRICK, F. W. et al. Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. In: J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.;(United States), CONF-8205234-Vol. 2, **Anais...ITT Rayonier Inc.**, Shelton, WA, 1983.

HERRICK, F. W. **Process for preparing microfibrillated cellulose**Google Patents, , 6 nov. 1984. .

HERVY, M. et al. Life cycle assessment of nanocellulose-reinforced advanced fibre composites. **Composites Science and Technology**, 2015.

HIETALA, M.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion. **European Polymer Journal**, 2013.

HILLIG, É. et al. Characterization of composites made from high density polyethylene

(HDPE) and furniture industry sawdust. **Revista Arvore**, 2008.

HUBBE, M. A. et al. Cellulosic nanocomposites: a review. **BioResources**, v. 3, n. 3, p. 929–980, 2008.

HUDA, M. S. et al. Wood-fiber-reinforced poly (lactic acid) composites: evaluation of the physicomechanical and morphological properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 5, p. 4856–4869, 2006.

HUDA, M. S. et al. Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly (lactic acid)(PLA) and kenaf fibers. **Composites science and technology**, v. 68, n. 2, p. 424–432, 2008.

ILYAS, R. A. et al. Sugar palm (Arenga pinnata [Wurmb.] Merr) starch films containing sugar palm nanofibrillated cellulose as reinforcement: Water barrier properties. **Polymer Composites**, v. 41, n. 2, p. 459–467, 2020.

ILYAS, R. A.; SAPUAN, S. M. Biopolymers and biocomposites: chemistry and technology. **Current Analytical Chemistry**, v. 16, n. 5, p. 500–503, 2020.

ISO 178. Plastics - Determination of flexural properties. **International Standard**, 2010.

IWAMOTO, S. et al. Mechanical properties of polypropylene composites reinforced by surface-coated microfibrillated cellulose. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 2014.

JOSHI, S. V. et al. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Anais...*2004.

KAMEL, S. **Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review***Express Polymer Letters*, 2007. .

KAUR, V.; CHATTOPADHYAY, D. P.; KAUR, S. Study on extraction of bamboo fibres from raw bamboo fibres bundles using different retting techniques. **Text. Light Ind. Sci. Technol**, v. 2, n. 4, p. 34–47, 2013.

KEAWWATTANA, W.; MATKAR, R. A.; KYU, T. Morphological Phase Diagrams of Blends of Polypropylene Isomers with Poly(Ethylene-Octene) Copolymer. In: **Polyolefin Blends**. [s.l: s.n.]

KLEMM, D. et al. **Nanocelluloses as innovative polymers in research and application***Advances in Polymer Science*, 2006. .

KLEMM, D. et al. **Nanocelluloses: A new family of nature-based materials***Angewandte*

Chemie - International Edition, 2011. .

KLEMM, D. et al. Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state. **Materials Today**, v. 21, n. 7, p. 720–748, 2018.

KODRE, K. et al. Research and Reviews: Journal of Pharmaceutical Analysis Differential Scanning Calorimetry: A Review. **Research and Reviews: Journal of Pharmaceutical Analysis**, 2014.

KORONIS, G.; SILVA, A.; FONTUL, M. Green composites: A review of adequate materials for automotive applications. **Composites Part B: Engineering**, 2013.

KUMAR, A.; GUPTA, R. K. **Fundamentals of Polymer Engineering: Revised And Expanded**. [s.l: s.n.]

KUO, C.-C. et al. Preparation of starch/acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers (ABS) biomass alloys and their feasible evaluation for 3D printing applications. **Composites Part B: Engineering**, v. 86, p. 36–39, 2016. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836815005983>>.

LAGARON, J. M. et al. Phase morphology, crystallinity and mechanical properties of binary blends of high barrier ethylene–vinyl alcohol copolymer and amorphous polyamide and a polyamide-containing ionomer. **Polymer**, v. 42, n. 17, p. 7381–7394, 2001.

LAGARON, J. M.; CATALÁ, R.; GAVARA, R. Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials. **Materials science and technology**, v. 20, n. 1, p. 1–7, 2004.

LANGHE, D.; PONTING, M. **Manufacturing and Novel Applications of Multilayer Polymer Films**. [s.l: s.n.]

LAVOINE, N. et al. **Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review** **Carbohydrate Polymers**, 2012. .

LAVORATTI, A.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Dynamic-mechanical and thermomechanical properties of cellulose nanofiber/polyester resin composites. **Carbohydrate polymers**, v. 136, p. 955–963, 2016.

LE DUIGOU, A. et al. 3D printing of wood fibre biocomposites: From mechanical to actuation functionality. **Materials & Design**, v. 96, p. 106–114, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127516301654>>.

LEE, K. Y. et al. High performance cellulose nanocomposites: Comparing the reinforcing ability of bacterial cellulose and microfibrillated cellulose. **ACS Applied Materials and**

Interfaces, 2012.

LEE, K. Y. et al. **On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites** **Composites Science and Technology**, 2014a. .

LEE, K. Y. et al. More than meets the eye in bacterial cellulose: Biosynthesis, bioprocessing, and applications in advanced fiber composites. **Macromolecular Bioscience**, 2014b.

LI, Z.; MENG, C.; YU, C. Analysis of oxidized cellulose introduced into ramie fiber by oxidation degumming. **Textile Research Journal**, v. 85, n. 20, p. 2125–2135, 2015.

LU, J.; ASKELAND, P.; DRZAL, L. T. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. **Polymer**, 2008.

MACEDO, V. de et al. Flexible polyurethane foams filled with *Pinnus elliotti* cellulose. **Polímeros**, v. 27, p. 27–34, 2017.

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

MARCOVICH, N. E. et al. Rheology of particle suspensions in viscoelastic media. Wood flour-polypropylene melt. **Rheologica Acta**, v. 43, n. 3, p. 293–303, 2004.

MAZANI, N. et al. Design and fabrication of a shoe shelf from kenaf fiber reinforced unsaturated polyester composites. In: **Lignocellulose for future bioeconomy**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 315–332.

MAZZANTI, V.; MALAGUTTI, L.; MOLLICA, F. FDM 3D Printing of Polymers Containing Natural Fillers: A Review of Their Mechanical Properties. **Polymers**, v. 11, n. 7, jun. 2019.

MAZZANTI, V.; MOLLICA, F.; EL KISSI, N. Rheological and mechanical characterization of polypropylene-based wood plastic composites. **Polymer Composites**, v. 37, n. 12, p. 3460–3473, 1 dez. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pc.23546>>.

MCNATT, J. D. BASIC ENGINEERING PROPERTIES OF PARTICLEBOARD. **U S Forest Prod Lab, Res Pap**, 1973.

MECKLEY, J. Plastic Film Production. In: **A Guide to the Manufacture, Performance, and Potential of Plastics in Agriculture**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 21–43.

MEZGER, T. G. The rheology handbook 2nd edition. **Vincentz Network, Hannover, Germany**, p. 299, 2006.

MILOSEVIC, M.; STOOF, D.; PICKERING, K. L. **Characterizing the Mechanical Properties of Fused Deposition Modelling Natural Fiber Recycled Polypropylene**

Composites Journal of Composites Science, 2017. .

MOCCHIUTTI, P. et al. Cationic and anionic polyelectrolyte complexes of xylan and chitosan. Interaction with lignocellulosic surfaces. **Carbohydrate polymers**, v. 150, p. 89–98, 2016.

MOHAN, N. et al. A review on composite materials and process parameters optimisation for the fused deposition modelling process. **Virtual and Physical Prototyping**, v. 12, n. 1, p. 47–59, 2 jan. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/17452759.2016.1274490>>.

MOHANTY, A. K., MISRA, M., AND DRZAL, L. T. **Natural fiber, Biopolymer, and Biocomposites**. [s.l: s.n.]

MOHAPATRA, A. K.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Effect of PEG on PLA/PEG blend and its nanocomposites: A study of thermo-mechanical and morphological characterization. **Polymer composites**, v. 35, n. 2, p. 283–293, 2014.

MOKHENA, T. C.; LUYT, A. S. Investigation of polyethylene/sisal whiskers nanocomposites prepared under different conditions. **Polymer composites**, v. 35, n. 11, p. 2221–2233, 2014.

MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, 2011.

MOON, R. J.; SCHUENEMAN, G. T.; SIMONSEN, J. **Overview of Cellulose Nanomaterials, Their Capabilities and Applications** **JOM**, 2016. .

MYERS, G. E. et al. Wood Flour/Polypropylene Composites: Influence of Maleated Polypropylene and Process and Composition Variables on Mechanical Properties. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 15, n. 1, p. 21–44, 1991.

NABI SAHEB, D.; JOG, J. P. Natural fiber polymer composites: A review. **Advances in Polymer Technology**, 1999.

NAIR, S. S. et al. Characterization of cellulose nanofibrillation by micro grinding. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 16, n. 4, p. 1–10, 2014.

NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, 2004.

NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. **Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances** **Industrial Crops and Products**, 2016. .

NEUS ANGLÈS, M.; SALVADÓ, J.; DUFRESNE, A. Steam-exploded residual softwood-filled polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, n. 8, p. 1962–1977, 1999.

NGO, T. D. et al. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. **Composites Part B: Engineering**, v. 143, p. 172–196, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836817342944>>.

NGUYEN, N. A.; BOWLAND, C. C.; NASKAR, A. K. A general method to improve 3D-printability and inter-layer adhesion in lignin-based composites. **Applied Materials Today**, v. 12, p. 138–152, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352940718300933>>.

NUNES, T. F. G. **Produção, caracterização e aplicação de nanofibras de celulose**, 2014. .

OLDAK, D. et al. Photo- and bio-degradation processes in polyethylene, cellulose and their blends studied by ATR-FTIR and raman spectroscopies. **Journal of materials science**, v. 40, n. 16, p. 4189–4198, 2005.

OLIVEIRA DE CASTRO, D. et al. “Green polyethylene” and curauá cellulose nanocrystal based nanocomposites: effect of vegetable oils as coupling agent and processing technique. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 53, n. 14, p. 1010–1019, 2015.

OMRAN, A. A. B. et al. Micro- and nanocellulose in polymer composite materials: A review. **Polymers**, v. 13, n. 2, p. 231, 2021.

OSMAN, M. A.; ATIA, M. R. A. Investigation of ABS-rice straw composite feedstock filament for FDM. **Rapid Prototyping Journal**, v. 24, n. 6, p. 1067–1075, 1 jan. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1108/RPJ-11-2017-0242>>.

PANDEY, J. K.; LEE, C. S.; AHN, S. Preparation and properties of bio-nanoreinforced composites from biodegradable polymer matrix and cellulose whiskers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 4, p. 2493–2501, 2010.

PAPAGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. **Progress in Materials Science**, v. 90, p. 75–127, 2017.

PARDO, S. G. et al. Rheological, thermal, and mechanical characterization of fly ash-thermoplastic composites with different coupling agents. **Polymer Composites**, v. 31, n. 10, p. 1722–1730, 2010.

PAUNONEN, S. BIOREFINERY: Strength and barrier enhancements of composites and

packaging boards by nanocelluloses—A literature review. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 28, n. 2, p. 165–181, 2013.

PETERSEN, K. et al. **Potential of biobased materials for food packaging** **Trends in Food Science and Technology**, 1999. .

PITT, K. et al. Investigation into the material properties of wooden composite structures with in-situ fibre reinforcement using additive manufacturing. **Composites Science and Technology**, v. 138, p. 32–39, 2017. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353816316864>>.

RADAELLI, G. Estudo da permeabilidade a gases de nanocompósitos de poliolefina. 2017.

RAMBABU, N. et al. Production of nanocellulose fibers from pinecone biomass: Evaluation and optimization of chemical and mechanical treatment conditions on mechanical properties of nanocellulose films. **Industrial Crops and Products**, 2016.

ROYLANCE, D.; CRAIG, R. R.; LYNCH, C. S. Mechanics of Materials and Mechanics of Materials . **Physics Today**, 1996.

ŠAFKA, J. et al. Use of Composite Materials for FDM 3D Print Technology. **Materials Science Forum**, v. 862, p. 174–181, 2016. Disponível em:

<<https://www.scientific.net/MSF.862.174>>.

SALEHPOUR, S.; YOUSEFI, H. Fabrication and evaluation of the properties of nanocomposite film produced from PEBD containing cellulose nanofiber. **Journal of Wood and Forest Science and Technology**, v. 27, n. 2, p. 32–46, 2020.

SANADI, A. R. et al. Thermal and mechanical analysis of lignocellulosic- polypropylene composites. **The Fifth International Conference on Woodfiber-Plastic Composites**, 1999.

SCHWARZKOPF, M. J.; BURNARD, M. D. Environmental Impacts of Traditional and Innovative Forest-based Bioproducts. **Environmental Impacts of Traditional and Innovative Forest-based Bioproducts**, 2016.

SCOTT, G. Invited review 'Green' polymers'. **Polym. Degrad. Stab.**, 2000.

SHANKAR, S.; RHIM, J.-W. Preparation of nanocellulose from micro-crystalline cellulose: The effect on the performance and properties of agar-based composite films. **Carbohydrate polymers**, v. 135, p. 18–26, 2016.

SHARMA, A. et al. **Commercial application of cellulose nano-composites – A review** **Biotechnology Reports**, 2019. .

SHCHIPUNOV, Y. **Bionanocomposites: Green sustainable materials for the near**

future **Pure and Applied Chemistry**, 2012. .

SHENOY, A. **Thermoplastic Melt Rheology and Processing**. [s.l.: s.n.]

SHOKRIEH, M. M. **Residual stresses in composite materials**. [s.l.] Woodhead publishing, 2021.

SHUMIGIN, D. et al. Rheological and Mechanical Properties of Poly(lactic) Acid/Cellulose and PEBD/Cellulose Composites. **Materials Science**, v. 17, 31 mar. 2011.

SIEGEL, R. W. Synthesis and properties of nanophase materials. **Materials Science and Engineering A**, 1993.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. **Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications** **Polymers**, 2010. .

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. **Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review** **Cellulose**, 2010. .

SNIJDER, M. H. B.; BOS, H. L. Reinforcement of commodity plastics by annual plant fibers: optimization of the coupling agent efficiency. **Fifth International Conference on Woodfiber-Plastic Composites**, 1999.

SPEAR, M. J.; EDER, A.; CARUS, M. Wood polymer composites. In: **Wood composites**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 195–249.

STARK, N. Influence of moisture absorption on mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, 2001.

STARK, N. M.; CAI, Z.; CARLL, C. Chapter 11 - Wood-Based Composite Materials Panel Products , Glued-Laminated Timber , Structural Materials. **Wood Handbook - Wood as an engineering material**, 2010.

STARK, N. M.; ROWLANDS, R. E. Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/polypropylene composites. **Wood and Fiber Science**, v. 35, n. 2, p. 167–174, 2003.

STOOF, D.; PICKERING, K. Sustainable composite fused deposition modelling filament using recycled pre-consumer polypropylene. **Composites Part B: Engineering**, v. 135, p. 110–118, 2018. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836817320176>>.

SYAFIQ, R. et al. Antimicrobial activities of starch-based biopolymers and biocomposites incorporated with plant essential oils: A review. **Polymers**, v. 12, n. 10, p. 2403, 2020.

TANG, X. Z. et al. **Recent Advances in Biopolymers and Biopolymer-Based**

Nanocomposites for Food Packaging Materials*Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2012. .

TARRÉS, Q. et al. 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**, v. 153, p. 70–77, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836818311971>>.

TEIXEIRA, P. F. et al. A new double-slit rheometrical die for in-process characterization and extrusion of thermo-mechanically sensitive polymer systems. **Polymer Testing**, v. 66, p. 137–145, 2018.

THOMASON, J. L. Dependence of interfacial strength on the anisotropic fiber properties of jute reinforced composites. **Polymer Composites**, 2010.

TIAN, C. et al. Preparation of highly charged cellulose nanofibrils using high-pressure homogenization coupled with strong acid hydrolysis pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 485–492, 2016.

TISSERAT, B. et al. **3D Printing Biocomposites***Plastics research online*, 2015. .

TRAN, T. N. et al. Cocoa Shell Waste Biofilaments for 3D Printing Applications. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 302, n. 11, p. 1700219, 2017. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mame.201700219>>.

VAN KREVELEN, D. W. **Properties of Polymers, 3rd completely revised ed**Elsevier Science, New York, , 1990. .

WADA, M.; OKANO, T.; SUGIYAMA, J. Allomorphs of native crystalline cellulose I evaluated by two equatorial d-spacings. **Journal of Wood Science**, 2001.

WANG, W. et al. All cellulose composites based on cellulose diacetate and nanofibrillated cellulose prepared by alkali treatment. **Carbohydrate polymers**, v. 179, p. 297–304, 2018.

WANG, Z. L. Characterization of nanophase materials. **Particle and Particle Systems Characterization**, 2001.

WEI, H. et al. Environmental science and engineering applications of nanocellulose-based nanocomposites. **Environmental Science: Nano**, 2014.

WEI, H. et al. Preparation and evaluation of nanocellulose-gold nanoparticle nanocomposites for SERS applications. **Analyst**, 2015.

WINDLE, A. H.; COMYN, J. Polymer permeability. **Elsevier Applied Science, London**, p. 75, 1985.

- WUNDERLICH, B. **Thermal analysis**. [s.l.] Elsevier, 2012.
- XIE, H. et al. Recent strategies in preparation of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils derived from raw cellulose materials. **International Journal of Polymer Science**, v. 2018, 2018.
- ZANINI, M. et al. Obtaining hydrophobic aerogels of unbleached cellulose nanofibers of the species eucalyptus sp. and pinus elliottii. **Journal of Nanomaterials**, v. 2018, 2018.
- ZENG, J. et al. Isolation and structural characterization of sugarcane bagasse lignin after dilute phosphoric acid plus steam explosion pretreatment and its effect on cellulose hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 154, p. 274–281, 2014.
- ZHANG, X.; TU, M.; PAICE, M. G. **Routes to Potential Bioproducts from Lignocellulosic Biomass Lignin and Hemicelluloses** *Bioenergy Research*, 2011. .
- ZHANG, Z. **Modification chimique de la cellulose nanofibrillée par les alcoxysilanes: application à l'élaboration de composites et mousses** Université Sciences et Technologies- Bordeaux I, , 2013. .
- ZHAO, D. X. et al. Study on the Preparation of Bamboo Plastic Composite Intend for Additive Manufacturing. **Key Engineering Materials**, v. 667, p. 250–258, 2016.
- ZHAO, R.; TORLEY, P.; HALLEY, P. J. Emerging biodegradable materials: Starch- and protein-based bio-nanocomposites. **Journal of Materials Science**, 2008.
- ZHOU, Y. et al. A printed, recyclable, ultra-strong, and ultra-tough graphite structural material. **Materials Today**, v. 30, p. 17–25, 2019.