

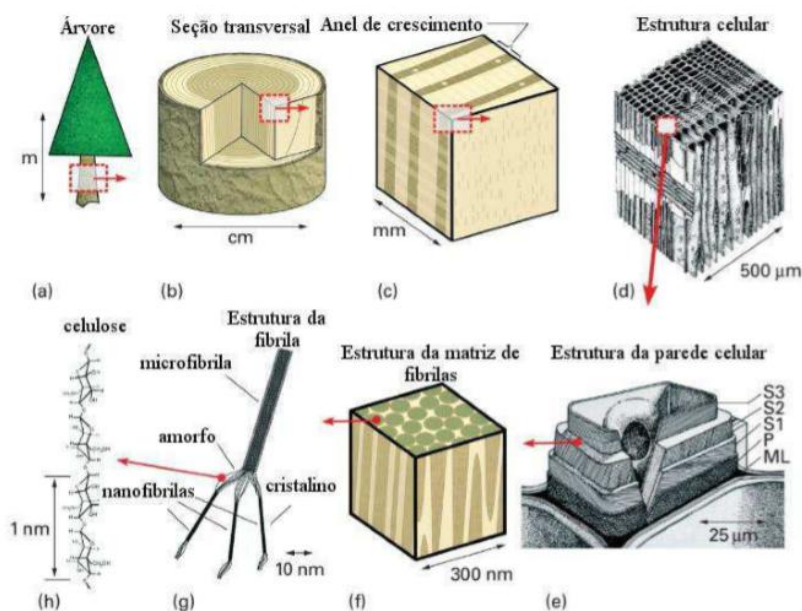
MICROFIBRILAS DE CELULOSE COMO AGENTE DE REFORÇO EM NANOCOMPÓSITOS HIERÁRQUICOS

Filipe S. Henrique, João H. N. Dal Prá, Lucas A. Barbosa, Rafael C. Zucherato, Yuri S. Rugeri
filipe.henrique@usp.br, joao.pra@usp.br, lucas.azevedo.barbosa@usp.br, rafael.zucherato@usp.br,
yuri.rugeri@usp.br

RESUMO

A celulose é considerada o polímero mais abundante na Terra e sua fórmula empírica é $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n é o grau de polimerização. Ela se apresenta na forma de longas cadeias, formadas a partir de monômeros chamados de celobiose, constituídos por dois anéis de anidroglicose unidos pela ligação glicosídica β -1,4. A celobiose é uma estrutura essencialmente cristalina, mas podem ser geradas regiões amorfas quando é polimerizada (NUNES, 2014) (SILVA, 2017).

Figura 1 – Estrutura hierárquica da celulose



Fonte: SILVA, 2017.

As fibras de celulose são denominadas de acordo com seus diâmetros e, atualmente, estão divididas em microfibrilas (MFC – microfibrillated cellulose) e nanofibrilas (NFC – nanofibrillated cellulose). Entretanto, as literaturas listam que em ambas as classificações as fibrilas celulósicas



possuem diâmetros inferiores a 100 nanômetros. Sehaqui et. al., (2011) propõe uma categorização que costuma classifica-las como MFC as fibrilas com diâmetros entre 20 e 100 nanômetros e NFC fibrilas com 5 a 20 nanômetros de diâmetro (NUNES, 2014).

Os processos para obtenção das fibras de celulose podem ser divididos de acordo com a matéria-prima da qual são extraídas e do método de obtenção, mecânicos, químicos e biológicos (NUNES, 2014) (SILVA, 2017).

Os principais processos mecânicos para obtenção da MFC são o cryocrushing, microfluidização e a homogeneização. No cryocrushing, as fibras de celulose são congeladas em nitrogênio líquido e submetidas a esforços cisalhantes por meio de um pilão para ocorrer a liberação das microfibrilas. Na microfluidização, as fibras são colocadas dentro de uma câmara sob alta pressão e sofrem colisões com as paredes do equipamento, as quais apresentam zonas com ângulos de 45° e 90°, de modo que ao final do processo há redução do tamanho das fibras. Por fim, na homogeneização, utiliza-se uma solução aquosa de fibras celulósicas que é forçada num homogeneizador de alta pressão. Dentro deste equipamento as fibras sofrem elevadas forças de impacto e cisalhamento, de modo que venham a microfibrilar. Todos os processos mecânicos citados permitem a produção de fibras de celulose com diâmetros entre 20 e 90 nanômetros (NUNES, 2014) (SILVA, 2017).

Dentre os métodos químicos, é possível citar a hidrólise ácida e a oxidação mediada pelo radical TEMPO. A hidrólise ácida consiste no uso de H_2SO_4 que ataca preferencialmente as regiões amorfas da celulose, produzindo, ao final do processo, um material de elevada cristalinidade e com uma razão de aspecto grande. Já a oxidação com uso do radical TEMPO consiste em um sistema reacional constituído por brometo de sódio, hipoclorito de sódio e o radical 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO). Na presença destes elementos, há oxidação seletiva do carbono 6 dos grupos hidroxilos primários da celulose, introduzindo grupos carboxílicos e aldeídos com cargas iônicas que criam repulsão eletrostática para separação das microfibrilas. Ambos os métodos permitem produção de nanofibras de celulose com diâmetros entre 10 a 30 nm (NUNES, 2014) (SILVA, 2017).

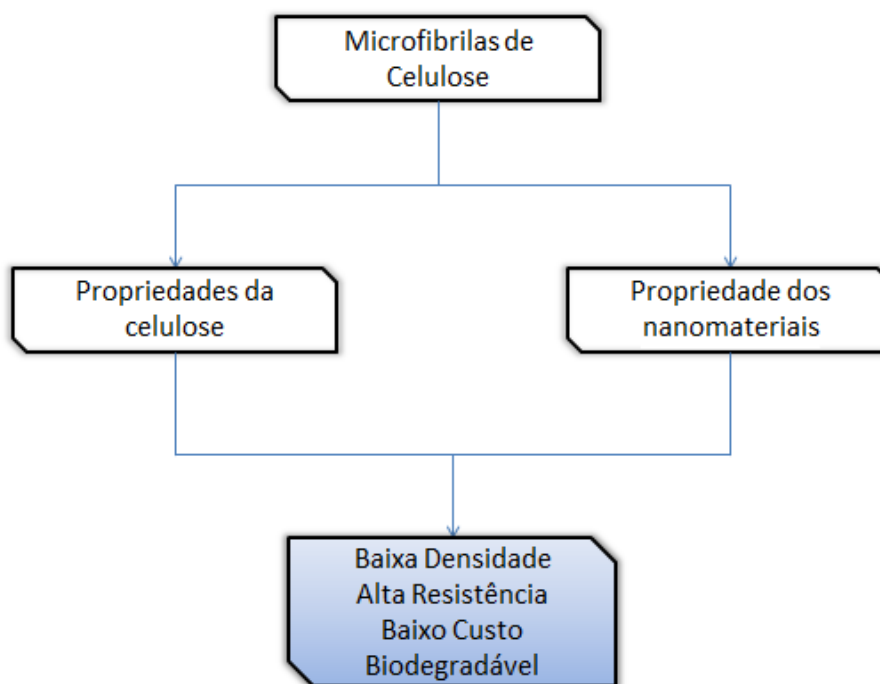
Por fim, os métodos biológicos são divididos entre a produção pelas bactérias e pelos turnicatos. A celulose bacteriana é produzida principalmente pela espécie *G. xylinus*, que em condições aeróbicas, temperatura entre 15°C e 34°C e pH ácido produzem fibras com diâmetros variando entre 20 e 100 nm com elevado grau de pureza e biocompatível. A celulose obtida dos turnicatos, que são animais marinhos, é proveniente diretamente de uma película de celulose



existente em sua estrutura. As fibras obtidas destes animais possuem diâmetros entre 100 nm até alguns micrometros (NUNES, 2014) (SILVA, 2017).

Devido a suas boas propriedades mecânicas, baixo custo, baixa densidade, biodegradabilidade e por ser um recurso renovável e abundante, a microfibrila de celulose é muito utilizada como agente de reforço em compósitos hierárquicos. Compósitos hierárquicos são materiais compostos por duas fases imiscíveis, sendo uma a matriz e a outra o reforço, porém ainda com a adição de um outro agente de reforço, que promove maior melhoria das propriedades mecânicas quando comparado com o compósito sem este reforço. Há uma espécie de “reforço do reforço”, que pode ocorrer por diversos mecanismos. Existem outros casos, como a utilização de nanotubos de carbono, silanos em fibras de vidro.

Figura 2 – Propriedades atrativas da microfibrila de celulose



Fonte: do autor.

As fibras vegetais, como caso das MFC, tem caráter hidrofílico, incompatível com a maioria dos polímeros predominantemente hidrofóbicos. Essa incompatibilidade resulta em baixa adesão entre matriz e fibra, sendo essa a principal dificuldade em utilizar compósitos reforçados com fibras vegetais. Outra dificuldade é sua elevada tendência de se aglomerar, quando desidratada, o que ocorre devido a presença dos grupamentos hidroxila (-OH) que formarão ligações de hidrogênio.

Para contornar tal problema, alguns métodos são utilizados para a dispersão adequada das fibras de celulose:

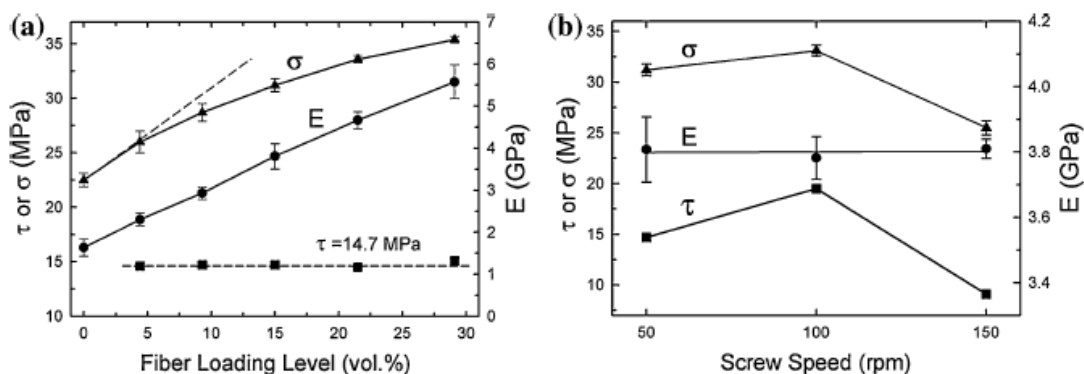


- Por Solução/Casting: Baseado no espalhamento de uma solução sobre um substrato. Dentre todos os métodos utilizados, o por solução foi que apresentou melhores resultados em propriedades mecânicas de filmes com matrizes poliméricas, devido ao fato da evaporação lenta do solvente resultar em um melhor arranjo das fibras. Uma desvantagem, entretanto, é a dificuldade de incorporação de materiais de diferentes naturezas, além do baixo rendimento devido a preocupação com toxicidade e inflamabilidade do solvente.
- Método de liofilização: Utiliza o fenômeno de sublimação, ou seja, a passagem da água diretamente do estado sólido para o estado gasoso. Para isso são necessárias temperatura e pressão inferiores ao ponto triplo, assim o material é congelado, em seguida, submetido a alto-vácuo. Algumas características dos produtos liofilizados são a leveza e porosidade causada pela extração dos cristais de gelo na sublimação, gerando uma baixa rigidez. Embora seja uma técnica eficiente, a técnica apresenta um elevado consumo elétrico levando a alto custo.
- Mistura no estado fundido: Misturar a nanocelulose na matriz polimérica no próprio processo de extrusão tem se tornado cada vez mais comum, tendo como vantagem a preparação de materiais de elevada espessura. Entretanto, devido as altas temperaturas e taxas de cisalhamento envolvidas no processo pode ocorrer a quebra e degradação das fibras naturais.
- Uso de Emulsões: Utilizado para concentrações acima de 5% em massa de nanofibras de celulose. Utiliza o princípio das interações eletrostáticas entre partículas positivamente carregadas (látex) e outras negativamente carregadas (celulose), formando filmes posteriormente prensados a quente, proporcionando um material com boa dispersão de fibra na matriz (MOHAMED *et al*, 2016).

As propriedades mecânicas dos compósitos, de modo geral, são melhoradas e aprimoradas com o reforço de microfibras. Porém, essas propriedades podem depender de vários fatores, como a porcentagem em peso de fibra adicionado, o método de tratamento e até mesmo com o método de manufatura.

Um melhor exemplo dessa variação das propriedades é a apresentada por Isitman, que realizou ensaios para estimar limite de tração e módulo de Young de compósitos termoplásticos modificados com micro e nanofibras. O estudo mostrou que há uma melhora das propriedades citadas com o aumento da porcentagem em peso das fibras adicionadas (Fig. 3a). Foi feito também o estudo da influência da velocidade de rotação da rosca nestas mesmas propriedades durante o processo de extrusão dos corpos de provas reforçados com MFC (Fig. 3b) (ISITMAN, 2011).

Figura 3 – a) Variação da tensão de ruptura e do módulo de Young pelo aumento da composição de fibras. b) Variação da tensão de ruptura e do módulo de Young pelo aumento da velocidade da rosca em extrusão.



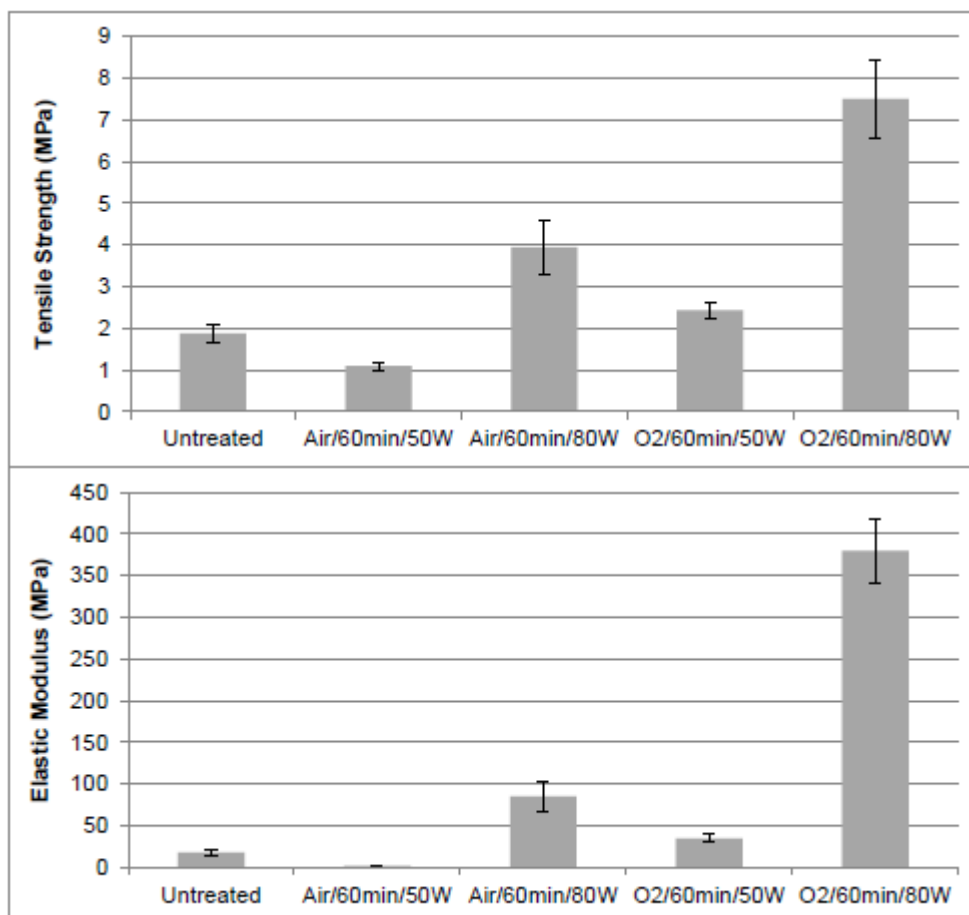
Fonte: ISITMAN, 2011.

Mesmo os resultados do uso de MFC como reforço em compósitos reforçados com fibras sendo bastante positivos, ainda não se desenvolveu um método de manufatura capaz de operar com qualidade em escala industrial. Em laboratório, as fibras são primeiramente impregnadas com MFC por aspersão, imersão (deeping) ou infusão à vácuo da solução, em seguida remove-se o solvente e só então a matriz polimérica é adicionada. Imagina-se que realizar imersão do tecido de fibras antes do processamento, semelhante ao processo realizado na manufatura de fibras pré-impregnadas com a matriz, pode ser o mais eficaz para processos industriais. Diversos segmentos de materiais compósitos estão interessados neste tipo de implementação, em especial as indústrias eólica e de energia, aeronáutica, aeroespacial, petroquímica, automobilística e naval.

Apesar da celulose se mostrar muito promissora para aplicação como reforço em compósitos hierárquicos, existem algumas limitações ao seu uso. Diversas técnicas visam contornar estes problemas, com tratamentos químicos e físicos da superfície das microfibras de celulose como a acetilação, silanização, alcalinização, tratamento com enzimas e adição de polipropileno enxertado com anidrido maleico (MAPP). Porém, umas das técnicas que mais vem sendo pesquisada nos últimos anos é o tratamento superficial por plasma a frio (NUNES, 2014).

Este método prevê tanto a alteração física da superfície das microfibrilas de celulose, com aumento da rugosidade e consequente maior ancoramento mecânico das microfibrilas com as fibras de reforço e matriz, quanto a substituição de espécies radicalares e grupamentos laterais da cadeia polimérica por íons, promovendo interação química entre as fases do compósito (CALVIMONTES *et al*, 2011). É possível notar, de acordo com a Figura 4, que o tratamento por plasma promove melhoria nas propriedades mecânicas de tensão de ruptura e módulo elástico, desde que realizado em condições adequadas (CORDEIRO, 2016).

Figura 4 – Variação de tensão de ruptura e modulo elástico à diferentes tipos de tratamentos



Fonte: CORDEIRO, 2016.

Para realização deste tratamento, as microfibrilas são colocadas em uma câmara contendo gás em baixa pressão. Os gases mais comumente utilizados são oxigênio e hexafluoreto de enxofre. Então, uma diferença de potencial é aplicada, acelerando os elétrons livres do gás, que colidem com diversos átomos e moléculas e assim gerando íons e radicais livres. Estes, por sua vez, são acelerados em direção às microfibrilas e, com o impacto, interagem física (*sputtering*) ou quimicamente (*etching*) com o substrato (SILVA, 2017).

O tratamento superficial por plasma a frio se mostra bastante promissor pois, além de ser um dos poucos métodos capazes de promover ambas as interações químicas e físicas, é relativamente simples, limita-se a alterações apenas na superfície das microfibrilas e opera a temperaturas próximas à ambiente, evitando a degradação da celulose. Contudo, ainda está na fase de pesquisa para melhor controle dos parâmetros de processo (potência, pressão de trabalho, tempo de reação, composição do gás, densidades de plasma, características do reator), aprimoramento e padronização das propriedades obtidas (SAMPAIO, 2013).



Palavras-chave: microfibras, celulose, nanocompósitos, compósitos hierárquicos.

Referências consultadas:

- MOHAMED, N. *et al.* **Influence of ionic interactions between nanofibrilated cellulose and látex on the ensuing composite properties.** Composites Part B: Engineering, v.85, p. 188-195, fev. 2016.
- GINDL, W.; KECKES, J. **All-cellulose nanocomposite.** Polymer, v. 46, n.23, p. 10221-10225, 2005.
- TROVATTI, E. *et al.* **Novel bacterial cellulose-acrylic resin nanocomposites.** Composites Science and Technology, v.70, n. 7, p. 1148-1153, 2010.
- ISITMAN, N. A. AYKOL, M. **Interactions at fiber/matrix interface in short fiber reinforced amorphous thermoplastic composites modified with micro- and nano-fillers.** Middle East Technical University, Turquia, 2011.
- SEHAQUI, H.; ALLAIS, M.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. **Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro - and nanoscale.** Composites Science and Technology. p. 382-387, 2011.
- CORDEIRO, Rafael C. **Plasma treatment of natural fibers to improve fiber-matrix compatibility.** 2016. 109 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.
- NUNES, Tiago F. G. **Produção, caracterização e aplicação de nanofibras de celulose.** 2014. 105 f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.
- SILVA, Bárbara E. A. **Tratamento a plasma de nanofibrilas de celulose para aplicação em compósitos.** 2017. 60 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade de São Carlos, Sorocaba, 2017.
- CALVIMONTES, A. *et al.* **Effects of oxygen plasma in cellulose surface.** Cellulose, v. 18, i. 3, p. 803-809. Junho de 2011.
- SAMPAIO, Juliana A. **Caracterização de fibras de celulose tratadas por plasma.** 2013. 42 f. Monografia (Obtenção do grau de Engenheiro de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

CELLULOSE MICROFIBERS AS REINFORCEMENT AGENT IN HIERARCHICAL NANOCOMPOSITES

Keywords: microfibras, celulose, nanocompósitos, hierárquicos compósitos.