

PROPRIEDADES TÉRMICAS DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS POR NANOCRISTAIS DE CELULOSE MODIFICADOS COM ÁLCOOL FURFURÍLICO

MARLON BENDER BUENO RODRIGUES¹; MARIANE WERIRICH BOSENBECKER²; EDUARDA VIEIRA SILVA²; LUCAS FERREIRA NASCIMENTO¹; AMANDA DANTAS DE OLIVEIRA²; ANDRÉ LUIZ MISSIO²

¹Universidade Federal de Pelotas, Graduação em Engenharia de Materiais –
marlon.bender@ufpel.edu.br, lucasferreiranascimento@ufpel.edu.br

²Universidade Federal de Pelotas, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – marianeboosenbecker@gmail.com, eduardav.silva98@gmail.com,
adoliveira@ufpel.edu.br, andre.missio@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

A procura por materiais de elevada performance tem enfatizado a necessidade de interações sinérgicas entre materiais de diferentes origens nos processos de fabricação. Por conta disso, o estudo e desenvolvimento de materiais compósitos se torna relevante, buscando a criação de elementos mais eficazes e de menor impacto ecológico pernicioso (CLAUSER *et al.*, 2021). Nessa esfera, a utilização de produtos sustentáveis configura interesse global, incentivando o estabelecimento industrial/tecnológico de modelos pautados em desenvolvimento verde e economia circular.

Produtos nanocelulósicos, como nanofibras (CNF) e nanocristais de celulose (CNC), têm sido frequentemente associados a aplicações em variados campos científicos graças ao seu caráter renovável, sua biocompatibilidade, química de superfície propícia a modificações e excelente resistência a tração (ordem de 10 GPa) (GANAPATHY *et al.*, 2023; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010). Entretanto, embora tenham características admiráveis, a falta de compatibilidade entre esses produtos e os materiais amplamente utilizados, junto à incapacidade de completa substituição dos materiais atualmente utilizados (como os polímeros de origem fóssil), limita a aplicação das nanoestruturas de celulose.

De maneira a contornar o empecilho de compatibilidade, diversas pesquisas relatam o enxerto de outros polímeros na superfície de diferentes formas de celulose (BARSBAY; GÜVEN, 2019; DHALI *et al.*, 2022). Sua rica química de superfície possibilita o ancoramento de moléculas poliméricas em seus grupos hidroxila, permitindo funcionalizações/modificações de maneira simples. À vista disso, o tratamento de furfuração da madeira se baseia na impregnação de poli(álcool furfurílico) (PFA), produto resultante da polimerização de álcool furfurílico — substância de origem de biomassa lignocelulósica e, portanto, também renovável — (LI *et al.*, 2020), de maneira a melhorar algumas características tecnológicas da madeira, como a resistência a biodegradação, ataques químicos e, notavelmente, ações térmicas.

Assim sendo, o objetivo desse trabalho foi avaliar as propriedades térmicas de nanocompósitos poliméricos reforçados por nanocristais de celulose modificados superficialmente pela polimerização de álcool furfurílico, com o intuito de estender as possíveis aplicações de CNCs e oportunizar a criação de nanocompósitos poliméricos de características superiores, esperando maiores fases cristalinas.

2. METODOLOGIA

Foram empregues na metodologia do trabalho: uma marca comercial de hipoclorito de sódio (NaClO), da empresa Girando Sol, hidróxido de sódio (NaOH) e ácido sulfúrico (H₂SO₄), da Dinâmica Química Contemporânea LTDA, álcool furfurílico e anidrido maleico, da Sigma Aldrich. Todos reagentes foram utilizados sem purificações adicionais.

Nanocristais de celulose foram extraídos a partir de biomassa de bambu da espécie *Bambusa vulgaris*, coletados em Morro Redondo – RS, em março de 2021. A biomassa foi seca até atingir massa constante, moída em moinho de facas e teve o tamanho de suas partículas padronizado em uma peneira de 32 mesh. Para obtenção de fibras celulósicas, a metodologia descrita por Qian et al (2018) foi utilizada. Em suma, a biomassa foi tratada com solução alcalina de 10 % de NaOH (w/v) a 80 °C por 1 hora, filtrada e lavada com água destilada até atingir pH neutro, branqueada com uma solução de 20 % de NaClO (w/v), novamente filtrada com água destilada e seca em estufa por 24 horas a 50 °C.

Após isso, nanocristais de celulose foram produzidos — seguindo os experimentos de Bosenbecker *et al.* (2022) — através de hidrólise ácida, realizada a 45 °C por 1 hora em solução de 35 % de H₂SO₄. As fibras celulósicas foram misturadas à solução em uma razão massa/volume de 1:20. Por conseguinte, água destilada fria foi adicionada à solução, prosseguindo-se para centrifugação a 3600 rpm por 10 minutos. O precipitado resultante dessa etapa foi lavado até pH neutro, congelado e, então, liofilizado.

O pó de CNCs obtido foi, então, adicionado a água destilada, sendo preparada uma suspensão de concentração de 3 % em dispersor UltraTurrax, utilizando os parâmetros de 5000 rpm e 8 minutos. A modificação dos CNCs obtidos foi realizada mediante a adição de álcool furfurílico à suspensão na concentração de 50 % (em relação a massa de CNC na suspensão). Junto a isso, 5% de anidrido maleico, em relação à massa de álcool furfurílico, foi incorporado à suspensão, prosseguindo-se a mistura manual por 5 minutos e aquecimento de 80 °C por 24 horas para provocar o início da polimerização e origem do poli(álcool furfurílico), como descrito por Aramburu (2022).

A obtenção dos nanocompósitos foi realizada por meio de mistura em estado fundido, possibilitada pela utilização de extrusora monorosca AXPlásticos. O perfil de temperatura utilizado para as zonas de alimentação, compressão e dosagem foi de, respectivamente, 170, 180 e 190 °C. Polietileno de alta densidade – grade GM9450F – (HDPE), cedido pela Braskem S/A, foi utilizado como matriz polimérica. As amostras produzidas foram HDPE/CNC1%, HDPECNC_{PFA}1% E HDPE/CNC_{PFA}1.5%, além de uma amostra controle, contendo apenas HDPE, para permitir comparações com as demais. As quantidades de reforço, nas nomenclaturas das amostras em porcentagem, são em referência à quantidade da carga em relação a massa total nos materiais produzidos.

Por fim, as amostras foram submetidas a análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em calorímetro Q20 (TA Instruments), sob fluxo de nitrogênio. No início, foram aquecidas de 30 a 200 °C com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, permanecendo nessa temperatura por 4 minutos de maneira a omitir o histórico térmico alusivo ao processamento dos materiais. Na sequência, houve resfriamento, na mesma taxa, até 30 °C (para obtenção de informações relativas à cristalização dos materiais), e aquecimento final até 200 °C (para obtenção de informações relativas à fusão dos materiais).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1, item a, mostra uma diferença no comportamento térmico notável diferença no comportamento térmico de todas as amostras realizadas, confirmando o papel relevante da incorporação de CNC nos compósitos, assim como a modificação realizada nas cargas. No item b, pôde-se notar que, ao passo em que a temperatura de cristalização (T_c) das amostras não apresentam variações significativas, a temperatura de fusão (T_m) o faz, sobretudo para HDPE/CNC_{PFA}1.5%. Quanto a T_c , o leve aumento de temperatura registrado pela amostra com maior concentração de CNC modificado pode significar uma facilitação do crescimento de cristais de HDPE, permitindo cristais levemente maiores na estrutura do compósito (YANG *et al.*, 2018). Quanto a T_m , essa informação contribui com a ideia de que, na concentração utilizada, as cadeias enxertadas nas nanopartículas de reforço contribuíram para uma melhor difusão de calor na massa polimérica, possibilitando a fusão do material em temperaturas menores do que as do HDPE puro.

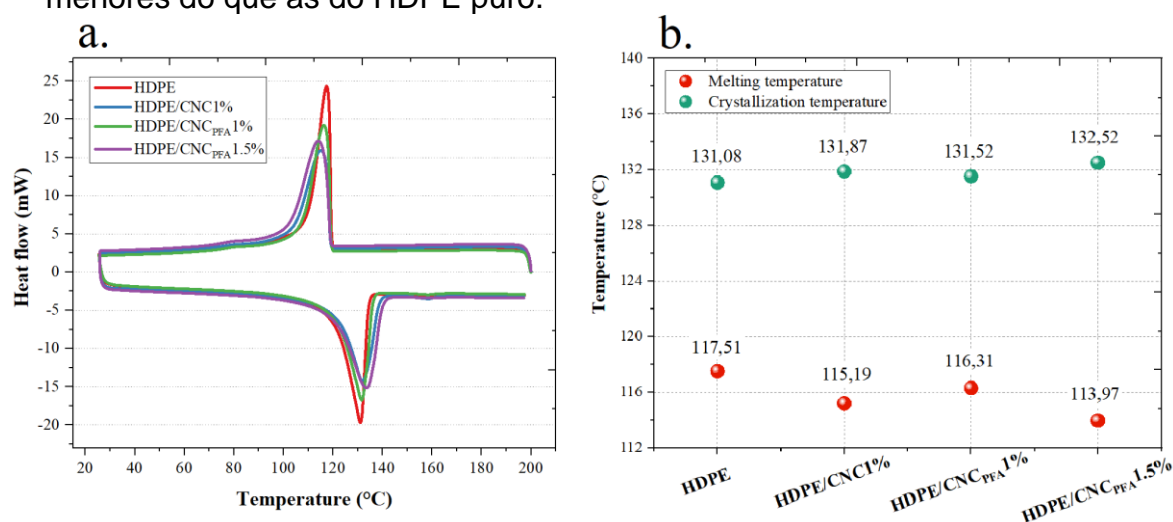


Figura 1 — a) Curvas de DSC e b) temperaturas de cristalização e fusão para as amostras produzidas.

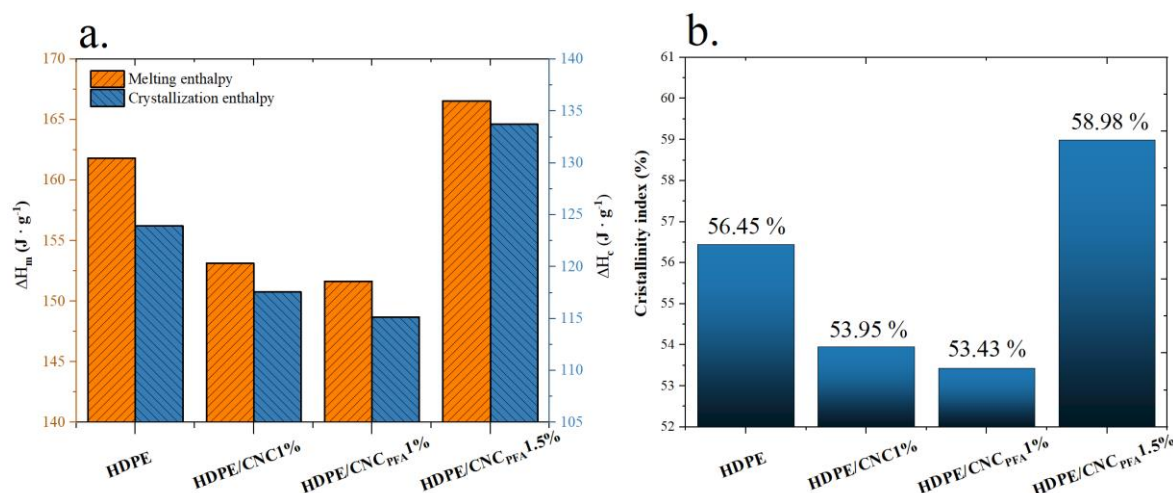


Figura 2 — a) Entalpias de fusão e cristalização e b) índice de cristalinidade das amostras produzidas.

Na Figura 2, item a, observa-se mudanças relevantes nas entalpias de cristalização e fusão das amostras produzidas. Novamente, ressalta-se que o HDPE/CNC_{PFA}1.5% teve o comportamento distinto das demais amostras. Partindo para a Figura 2, item b, é possível verificar que as entalpias de fusão e cristalização relacionam-se diretamente à fase cristalina dos materiais obtidos. Nota-se que maior energia necessária para ambas transições de estado físico são relativas às maiores quantidades de energia necessárias para fusão ou cristalização das parcelas cristalinas na estrutura dos materiais.

4. CONCLUSÕES

Os compósitos produzidos apresentaram características térmicas moderadamente divergentes ao polímero puro utilizado como matriz. A modificação dos nanocristais de celulose provocou, a partir de determinada concentração, um aumento na fase cristalina do compósito, marcando o enxerto de poli(álcool furfurílico) na superfície de CNCs como uma alternativa para tornar esses produtos nanocelulósicos como agentes de nucleação.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAMBURU, Arthur Behenck. **Matriz cimentícia reforçada com celulose microfibrilada tratada com álcool furfurílico**. 2022. 65 f. - Universidade Federal de Pelotas, [s. l.], 2022.
- BARSBAY, Murat; GÜVEN, Olgun. Surface modification of cellulose via conventional and controlled radiation-induced grafting. **Radiation Physics and Chemistry**, [s. l.], v. 160, n. February, p. 1–8, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.03.002>.
- BOSENBECER, Mariane Weirich *et al.* Isolation of cellulose nanocrystals from *Bambusa vulgaris* pulp via physio-chemical approach. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s. l.], n. 0123456789, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03651-2>.
- CLAUSER, Nicolás M. *et al.* Design of nano and micro fibrillated cellulose production processes from forest industrial wastes in a multiproduct biorefinery. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 167, p. 1–14, 2021.
- DHALI, Kingshuk *et al.* International Journal of Biological Macromolecules Surface modification of the cellulose nanocrystals through vinyl silane grafting. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 200, n. January, p. 397–408, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.01.079>.
- GANAPATHY, Viswanath *et al.* Mechanical properties of cellulose-based multiscale composites: A review. [s. l.], n. November 2022, p. 734–756, 2023.
- LI, Xiaoyun *et al.* Conversion of waste lignocellulose to furfural using sulfonated carbon microspheres as catalyst. **Waste Management**, [s. l.], v. 108, p. 119–126, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.04.039>.
- SIQUEIRA, Gilberto; BRAS, Julien; DUFRESNE, Alain. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. **Polymers**, [s. l.], n. i, p. 728–765, 2010.
- YANG, Xi *et al.* Porous nanoplatelets wrapped carbon aerogels by pyrolysis of regenerated bamboo cellulose aerogels as supercapacitor electrodes. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 180, n. September 2017, p. 385–392, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.013>.