INFLUÊNCIA DE CELULOSE NANOCRISTALINA NA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DO PEAD VERDE

Jamile Liandra Kryzanowski Pereira Vaz (PIBIC/UEPG), Benjamim de Melo Carvalho (Orientador), e-mail: bmcarval@hotmail.com.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Engenharia de Materiais

Engenharia de Materiais e Metalúrgica – Materiais não Metálicos

Palavras-chave: Nanocompósitos, CNC, PEAD verde, cristalização.

Resumo

O presente estudo relata como a CNC influencia na cinética de cristalização do PEAD verde com a adição de Polybond como agente compatibilizante. Os objetivos da pesquisa consistiram na análise do comportamento térmico de quatro diferentes composições, a partir de estudos de cristalização isotérmica e não isotérmica; e do seu comportamento morfológico. Para tanto, foram realizadas determinações de cristalinidade e examinada a presença de aglomerados dos whiskers de celulose na matriz, bem como a influência da carga sobre os valores de temperatura de fusão (T_m) do polímero puro. Constatou-se que a adição da nanocelulose e do compatibilizante não alteraram de forma significativa os valores de T_m da matriz; além disso, a composição com apenas 1% de carga adicionada apresentou baixa molhabilidade no PEAD e o compósito com 3% CNC tem menor cristalinidade, apesar de maior adesão.

Introdução

Frente aos problemas ambientais que os produtos derivados de fonte fóssil causam e aos seus altos custos de produção, nota-se uma tendência em pesquisa, desenvolvimento e aplicação dos denominados biopolímeros, polímeros que deixaram de ser produzidos somente a partir de matérias-primas fósseis e sucederam a ser sintetizados também a partir de fontes renováveis. O polietileno (PE) verde é um material derivado do etanol da cana-de-açúcar que possui mesmo mero e propriedades e aplicações equivalentes às do PE proveniente de petróleo ou gás natural, porém usa 70% menos combustível fóssil e emite cerca de 170% menos gases geradores do efeito estufa, sendo uma opção viável de substituição do polímero convencional para aplicações de alto consumo.(1,2)

Os biocompósitos são materiais que combinam uma matriz de polímero renovável com reforços oriundos de fontes naturais distribuídos nesta matriz, destacando-se o emprego de materiais nanométricos como reforço. As propriedades finais destes biocompósitos dependem da homogeneidade, do grau de mistura entre os componentes do material, da sua morfologia e da característica interfacial.(3,4)

A celulose caracteriza-se como o componente principal da madeira e das fibras vegetais, atuando como reforço em sua parede celular. Este material vem ganhando destaque na produção de nanowhiskers de celulose, porém, um dos desafios encontrados na preparação de compósitos utilizando estes cristais nanométricos com matrizes poliméricas apolares é a obtenção de uma dispersibilidade uniforme, devido a sua natureza hidrofílica. O motivo majoritário para se utilizar a nanocelulose como material de reforço em compósitos originou da possibilidade de se explorar a alta rigidez e resistência do cristal, porém, destaca-se que tais nanopartículas podem conferir outras melhorias na matriz polimérica, como ganhos em propriedades

térmicas. Numerosos estudos na área de cinética de cristalização mostram que, durante o resfriamento, a presença de partículas adicionadas como reforço na matriz pode modificar o padrão dos esferulitos num polímero puro, uma vez que as cargas atuam como agentes de nucleação ao diferirem a taxa de cristalização e a cristalinidade do polímero.(5-10)

Materiais e Métodos

Polietileno de alta densidade, fornecido pela Braskem S.A., foi utilizado como matriz e como carga usou-se nanocelulose comercial (CelluForce NCC) fornecida pela CelluForce, Montreal (Canadá). Para promoção da compatibilidade química entre os componentes adicionou-se compatibilizante Polybond, da Chemtura.

As diferentes amostras CNC-PEAD-compatibilizante foram preparadas em misturador a seco de alto cisalhamento Drais, seguido do processo de compressão a quente na temperatura de 180ºC. As composições para análise foram: compósito com 1% em peso de CNC e 2% de compatibilizante; compósito com 3% de CNC e 6% de polybond; e PEAD verde com 6% em peso de polybond, além do PEAD verde puro.

Para caracterização térmica via Calorimetria Exploratória Diferencial (Shimadzu, modelo DSC-60), inicialmente realizou-se o corte das amostras com massas entre 5-7mg. Em ambos os ciclos térmicos se aplicou uma taxa de aquecimento de 10ºC/min até uma temperatura de 180ºC, mantida por 3 minutos; para o resfriamento se programou uma taxa de -10ºC/min até uma temperatura de 40ºC.

Em relação à caracterização térmica realizada na Hot-Stage (Linkam, modelo DSC 600), no primeiro ciclo térmico foram aplicadas taxas de aquecimento e resfriamento de |20ºC/min| com temperatura de aquecimento a 180ºC e de resfriamento a 40ºC. Para estudo de cristalização isotérmica, as amostras foram submetidas a ciclos de aquecimento até a temperatura de 180ºC, com taxa de 10ºC/min, e resfriamento até as temperaturas isotérmicas de interesse (entre 120ºC e 127ºC), a taxa de -50ºC/min. Nos experimentos de cristalização não isotérmica aplicou-se, após aquecimento a 180ºC por 3 minutos, diferentes taxas para o resfriamento até a temperatura de 30ºC.

Para a realização do MEV utilizou-se microscópio eletrônico de varredura Vega 3, da Tescan, disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuário (C-labmu) da UEPG.

Resultados e Discussão

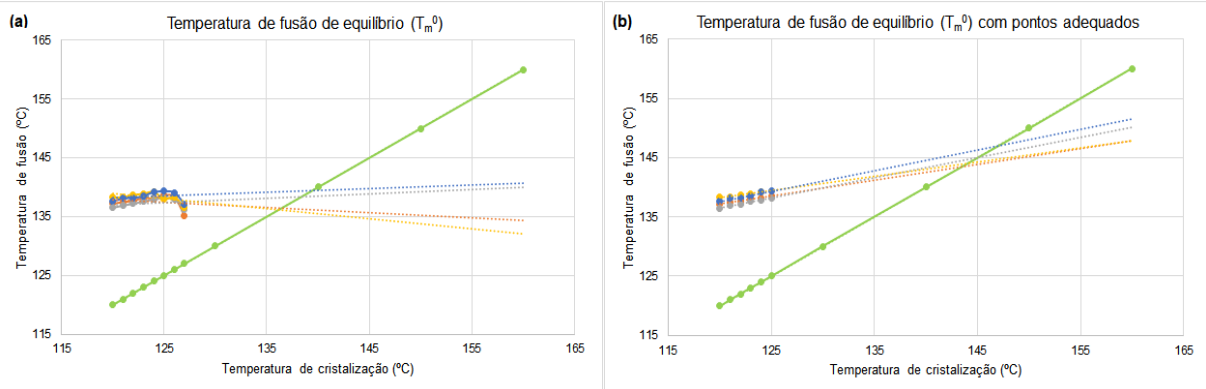
Como resultado do ensaio de DSC, não foi observado efeito nucleante da CNC sobre o polietileno, visto que tanto a adição da nanocelulose como do compatibilizante à matriz não alterou de forma significativa os valores de T_m e T_c em relação ao PEAD verde puro, que segundo a bibliografia apresenta temperatura de fusão de 135°C.

Relacionado com o fato do PEAD possuir uma cadeia linear, a cristalinidade do polímero puro apresenta altos valores, visto seu empacotamento facilitado. Com os valores obtidos por cálculo que utiliza como parâmetros valores de entalpia de fusão e fração mássica do polímero na mistura, notou-se que os valores médios de cristalinidade do PEAD apenas com compatibilizante e do PEAD com adição de carga não apresentaram diferença notória se comparado ao polímero puro.(11,12)

O método de Hoffman-Weeks foi aplicado para determinação da temperatura de fusão de equilíbrio (T_m^0), que considera cristais perfeitos e infinitamente grandes, como representado na Figura 1. Houve comportamento inesperado para os dados experimentais de T_m correspondentes às mais altas temperaturas de cristalização isotérmicas, os quais normalmente ocorrem em baixas T_c, onde podem ser observados os fenômenos de recozimento dos cristais formados, promovendo fusão em temperaturas mais altas que as esperadas (Fig. 1(a)).(10)

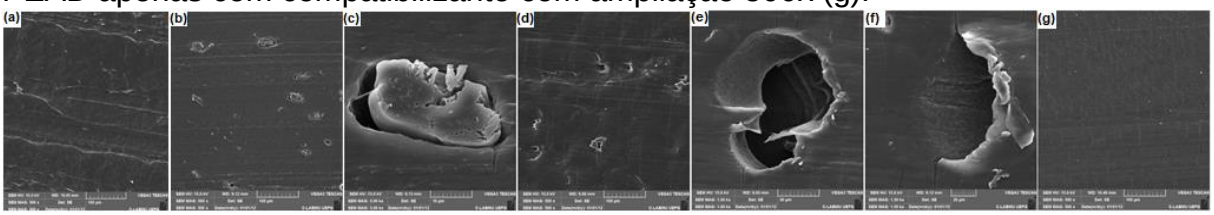
ISSN 1676-0093

Figura 1 - Aplicação do método Hoffman e Weeks para determinação de T_m^0. Compósito PEAD com 1% CNC (laranja), compósito PEAD + 3% CNC (cinza), PEAD apenas com polybond (amarelo), PEAD verde puro (azul) e linear $T_c = T_m$ (verde).



Todavia, quando ajustadas as retas do gráfico apenas com pontos adequados (Fig. 1(b)), os valores encontrados para a temperatura de fusão de equilíbrio confirmam a teoria onde T_m (137-139ºC) < T_m^0 (143-146ºC). Os cristais formados são pequenos, com cadeias dobradas e usualmente imperfeitos na prática, como explicado pelo modelo de lamelas para polímeros altamente cristalinos.(12)
Para caracterização morfológica realiza-se comparação da microscopia apresentada pelo PEAD puro (Fig. 2(a)) com a imagem obtida pelos compósitos com CNC e para a amostra de PEAD com compatibilizante (Fig. 2(b-g)).

Figura 2 - Microscopia eletrônica de varredura para amostra de PEAD puro com ampliação de 500x (a); compósito PEAD com 1% CNC com ampliação de 500x (b) e 5kx (c); compósito PEAD + 3% CNC com ampliação 500x (d), 1kx (e) e 1.5kx (f); e PEAD apenas com compatibilizante com ampliação 500x (g).



Notou-se que o compósito com 1% em peso de nanocelulose não apresenta boa molhabilidade entre CNC e matriz (Fig. 2(b-c)). Para tentativa de melhorar a incorporação do reforço no polietileno poderia ser realizado um tratamento químico na superfície da celulose, reduzindo sua aglomeração na matriz. O compósito com 3% CNC apresentou inúmeros defeitos em sua morfologia, incluindo buracos (Fig. 2(e)), que podem ter sido originados durante o processo de mistura, e deslocamentos das partículas de reforço (Fig. 2(f)), que devem ser provenientes do corte em micrótomo. Apesar disso, a compatibilidade entre matriz e a carga parece ser mais efetiva para esta composição, pois a ampliações menores (Fig. 2(d)) não se observa a presença de aglomerados de CNC. Para a amostra de PEAD + 6% polybond (Fig. 2(g) não houve muita diferença em relação á morfologia do PEAD puro, entretanto, a superfície em análise parece ser menos rugosa que a de referência.(5,7-9)

Conclusão

A adição da nanocelulose e do polybond na matriz não alteraram de forma significativa os valores de T_m e T_c em relação ao PEAD puro, estando todos os valores de temperatura de fusão e de cristalização dentro da faixa apresentada na literatura para

o polímero. Com relação à cristalinidade, a CNC ou o compatibilizante também não apresentaram alterações significativas em relação ao puro. Os valores apresentados para T_m^0 estão de acordo com o modelo de lamelas para polímeros cristalinos.
Análise de microscopia eletrônica demonstrou a presença de partículas micrométricas de CNC na matriz de PEAD verde, sendo o processo de mistura via Drais incapaz de dispersar totalmente a CNC em nível nanométrico. O compósito com 1% em peso de CNC não apresentou boa molhabilidade e o polímero com adição apenas de compatibilizante apresentou superfície menos rugosa que a de referência.

Agradecimentos
Primeiramente à PROPESP e ao programa PIBIC, os quais possibilitaram a realização desse projeto, bem como ao apoio da UEPG como instituição de financiamento e fomento. Agradecimentos ao Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho pela oportunidade e orientação ao desenvolvimento dessa pesquisa, e à mestranda Bruna Letícia Jatzek pelo auxílio durante as atividades. Igualmente, ao C-LABMU e técnicos que possibilitaram alguns procedimentos realizados durante a execução desse trabalho.

Referências
(1) SIQUEIRA, F. F. S. et al. Nanocompósito de Polímero Verde: comportamento mecânico e de inflamabilidade. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 22., 2016, Natal. **Anais...** Natal: 2016. p. 3881-3892.
(2) BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2. p. 127-139, 2011.
(3) LEE, K. Y. et al. On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. **Composites Science and Technology**. v.105, p. 15-27, 2014.
(4) ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. **Química Nova**, v.27, n.5, p. 798-806, 2014.
(5) ANDRADE, M. M. M.; TAPIA, R. D. B.; MENEGALLI, C. F. Filmes Biodegradáveis: Incorporação de Microfibras e Nanofibras de Celulose Obtidas de Fontes Vegetais. **Revista Especializada en Ingeniería de Procesos en Alimentos y Biomateriales**, v.5, p. 11-28, 2011.
(6) BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. **Cellulose**, v.13, p. 171-180, 2006.
(7) PEPONI, L. et al. Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites. **Materials Science and Engineering** R, v.85, p. 1-46, 2014.
(8) SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v.32., n.3, p. 661-671, 2009.
(9) TEODORO, K. B. R. **Estudo da incorporação de whiskers de celulose em polietileno de baixa densidade (PEBD)**. 2014. 92 f. Dissertação de mestrado (Química – Área de concentração: Físico-Química). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.
(10) RODRIGUES, A. et al. Effect of Compatibilization and Reprocessing on the Isothermal Crystallization Kinetics of Polypropylene/Wood Flour Composites. **Polímeros**, v.23, n.3, p. 312-319, 2013.
(11) CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artiliber Editora, 2003.
(12) CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2010.