

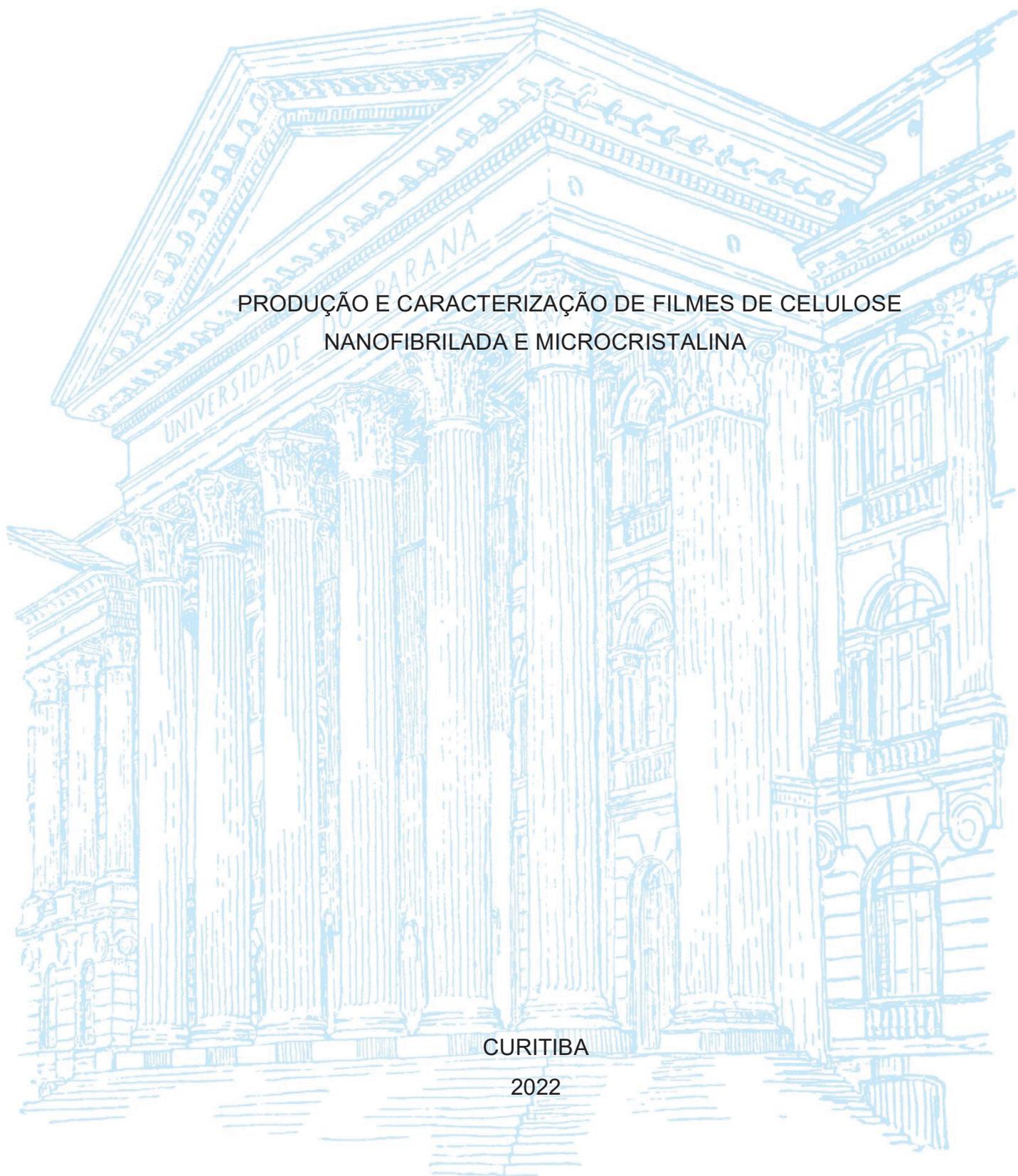
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CARMEN AURORA FUENMAYOR DE TREJO

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE CELULOSE
NANOFIBRILADA E MICROCRISTALINA

CURITIBA

2022



CARMEN AURORA FUENMAYOR DE TREJO

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE CELULOSE NANOFIBRILADA
E MICROCRISTALINA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Florestal, Área de Concentração de Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

Orientador: Prof. Dr. Dimas Agostinho da Silva

Coorientação: Prof. Dr. Umberto Klock

Prof. Dr. Alan Sulato de Andrade

Profa. Dra. Elaine Cristina Lengowski

CURITIBA

2022

Ficha catalográfica elaborada pela
Biblioteca de Ciências Florestais e da Madeira - UFPR

Trejo, Carmen Aurora Fuenmayor de

Produção e caracterização de filmes de celulose nanofibrilada e microcristalina / Carmen Aurora Fuenmayor de Trejo. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Orientador: Prof. Dr. Dimas Agostinho da Silva

Coorientadores: Prof. Dr. Umberto Klock

Prof. Dr. Alan Sulato de Andrade

Profa. Dra. Elaine Cristina Lengowski

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Defesa: Curitiba, 06/05/2022.

Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

1. Celulose. 2. Polímeros. 3. Materiais nanoestruturados.
4. Nanocristais. 5. Teses. I. Silva, Dimas Agostinho da. II. Klock, Umberto. III. Andrade, Alan Sulato de. IV. Lengowski, Elaine Cristina.
V. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias. VI. Título.

CDD – 634.9

CDU – 634.0.861

Bibliotecária: Berenice Rodrigues Ferreira – CRB 9/1160

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA FLORESTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de CARMEN AURORA FUENMAYOR DE TREJO intitulada: **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES COM CELULOSE NANOFIBRILADA E MICROCRISTALINA**, sob orientação do Prof. Dr. DIMAS AGOSTINHO DA SILVA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestra está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 06 de Maio de 2022.

Assinatura Eletrônica
09/05/2022 12:34:47.0
DIMAS AGOSTINHO DA SILVA
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
09/05/2022 14:54:11.0
LÍVIA CÁSSIA VIANA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS)

Assinatura Eletrônica
10/05/2022 11:25:35.0
MAYARA ELITA CARNEIRO
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
09/05/2022 12:52:00.0
TALITA SZLAPAK FRANCO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e por cada oportunidade no caminho.

A Universidade Federal do Paraná, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal, a todos os Professores do Departamento de Tecnologia, técnicos, pesquisadores e demais colegas.

Aos meus orientadores, Professor Dimas Agostinho da Silva, Professor Umberto Klock, Professora Elaine Lengowski e Professor Alan Sulato de Andrade, pelo acolhimento, confiança, apoio e ensinamentos.

Aos meus colegas e companheiros de Laboratório, Eraldo Bonfatti Jr. e Bruna Cabral pelo apoio e ajuda no desenvolvimento da pesquisa.

Ao Laboratório de Polpa e Papel, ao Centro de Microscopia Eletrônica, ao Laboratório BioPol, ao Laboratório de Difração de Raios X da Universidade Federal do Paraná; ao LQCE - ESALQ e ao Professor Francides Gomez da Silva Junior da Universidade de São Paulo. Ao Laboratório de Pesquisa em Materiais Híbridos da Universidade Federal de Sergipe e ao Laboratório de Ensaio e Caracterização dos Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelo apoio técnico nas análises.

Aos meus amigos Oriana Palma, Yamid Núñez, Yamid Garcia, José Camilo e Fátima Moreira pela amizade e apoio.

A CNPq pelo apoio financeiro.

E finalmente a minha família, meus amados esposo Jhonattan e filho Lorenzo pelo amor, a ajuda incondicional e sobretudo pelas noites sem dormir me acompanhando.

A mente que se abre para uma nova ideia nunca retorna ao seu tamanho original.

Alberth Einstein

RESUMO

O uso de materiais nanoestruturados para diversos usos vem apresentando grande destaque e, no âmbito de compostos renováveis, as nanoceluloses, tem se posicionado como promissores alternativos para produção de diferentes materiais industrializados. Este polímero natural tem recebido grande atenção nos últimos anos devido às destacadas propriedades oferecidas pela sua estrutura cristalina de natureza orgânica produzida através de fontes renováveis. Este trabalho teve como objetivo caracterizar filmes produzidos com suspensões de celulose nanofibrilada (CNF) com adição de celulose microcristalina (CMC) em diferentes concentrações (5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 % e 30 % m:m). Os filmes produzidos passaram por caracterização para determinação das propriedades morfológicas, físicas, químicas, térmicas e mecânicas. Os resultados indicam o aumento no índice de cristalinidade de acordo com o aumento da incorporação da CMC, passando de um valor em S0 de 76,91 % a S30 de 82,98 %, equivalente a um ganho porcentual de 7 %. A análise estatística mostrou uma alta correlação positiva entre o aumento do índice de cristalinidade com o aumento do potencial Zeta, a estabilidade térmica, o ângulo de contato, a rugosidade, a microdureza e o módulo de elasticidade. Houve também uma correlação negativa com a taxa de desgaste e o arrebentamento. Através da análise morfológica (MET) se expôs aumento nos diâmetros das estruturas nas suspensões quando as proporções de CMC foram aumentadas. A análise MEV exibiu filmes de estrutura compacta com formação de pontos aglomerados. A espessura dos filmes foi incrementada com a adição de CMC, contrário às densidades que diminuíram em filmes com presença de microcristais. A análise de potencial Zeta nas suspensões evidenciou que as amostras S20, S25 e S30 podem ser consideradas moderadamente estáveis. A estabilidade térmica dos filmes incrementou de acordo as quantidades de CMC adicionadas na matriz CNF. Os filmes nanoestruturados apresentaram destacado comportamento tribológico contra o desgaste em condições secas quando comparados a filmes de origem sintético. A rugosidade superficial média foi influenciada diretamente pelas concentrações de CMC nos filmes, atingindo valores de até três vezes maiores em concentrações de 30% de CMC em comparação com a amostra testemunha. A taxa de desgaste específico dos filmes foi inversamente proporcional às concentrações de CMC, observando-se que para baixas concentrações de CMC (5%), a redução do desgaste foi de 7% em relação à amostra testemunha e ao passar para a maior concentração a redução do desgaste foi ainda mais significativa (até 95% menor o desgaste). Evidenciaram-se valores relacionados com materiais isolantes no estudo da condutividade elétrica. A concentração da carga cristalina influenciou a produção de filmes com valores elevados nas propriedades de módulo de elasticidade e microdureza, evidenciando a importância de entender a fragilidade dos filmes. Os resultados obtidos demonstraram que os filmes podem ser utilizados como revestimentos de reforço sobre diferentes materiais.

Palavras chaves: Nanocelulose. Índice de cristalinidade. Estabilidade térmica. Resistência ao desgaste.

ABSTRACT

The use of nanostructured materials for various uses has been highlighted, and in the context of renewable compounds, nanocelluloses have been positioned as promising alternatives for producing different industrialized materials. This natural polymer has received significant attention in recent years due to the outstanding properties offered by its crystalline structure of organic nature produced through renewable sources. This work aimed to characterize films produced with suspensions of nanofibrillated cellulose (NFC) with the addition of microcrystalline cellulose (MCC) at different concentrations (5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, and 30 % m:m). The films produced underwent characterization to determine the morphological, physical, chemical, thermal, and mechanical properties. According to the increase in MCC incorporation, results indicate an increase in crystallinity index from (S0) 76.91% to (S30) 82.98%, equivalent to a percentage gain of 7%. Statistical analysis showed a high positive correlation between the increase in the crystallinity index with the increase in zeta potential, thermal stability, contact angle, roughness, microhardness, and modulus of elasticity. There was also a negative correlation between wear rate and burst. Through the morphological analysis (TEM), an increase in diameters of the structures in suspensions was exposed when proportions of MCC were increased. The SEM analysis showed films of compact structure with the formation of clustered points. The films' thickness was increased with the addition of MCC, contrary to the densities that decreased in films with the presence of microcrystals. The zeta potential analysis in the suspensions showed that samples S20, S25, and S30 could be considered moderately stable. The thermal stability of the films increased according to the amounts of MCC added to the NFC matrix. The nanostructured films showed outstanding tribological behavior against wear in dry conditions compared to films of synthetic origin. The average surface roughness was directly influenced by MCC concentrations in the films, reaching values up to three times higher at concentrations of 30% of MCC compared to the control sample. The specific wear rate of the films was inversely proportional to the concentrations of MCC, noting that for low concentrations of MCC (5%), the wear reduction was 7% about the control sample, and when moving to the highest concentration, the Wear reduction was even more significant (up to 95% less wear). Values related to insulating materials were evidenced in the study of electrical conductivity. The concentration of the crystalline charge influenced the production of films with high values in the properties of modulus of elasticity and microhardness, evidencing the importance of understanding the fragility of the films. The results showed that the films could be used as reinforcement coatings on different materials.

Keywords: Nanocellulose. Crystallinity index. Thermal stability. Wear resistance.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA CÉLULA FIBROSA.....	17
FIGURA 2 - FÓRMULA ESTEREOQUÍMICA SIMPLIFICADA DA CADEIA DE CELULOSE	18
FIGURA 3 - PRINCIPAIS FORMAS DE OBTENÇÃO DA CELULOSE	19
FIGURA 4 - PROVÁVEIS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO INTRA E INTERMOLECULARES NAS CADEIAS DE CELULOSE	20
FIGURA 5 - CONVERSÃO DA CELULOSE NATIVA EM SEUS DIFERENTES ALOMORFOS.....	20
FIGURA 6 - ESTRUTURAS DOS CRISTAIS DE CELULOSE IB E CELULOSE II: A) PROJEÇÃO DA CELA UNITARIA AO LONGO DO PLANO A-B; B) PROJEÇÃO DA CELA UNITARIA PARALELA AO PLANO 100 (CELULOSE I) E AO PLANO 010 (CELULOSE II).....	21
FIGURA 7 - VALOR BRUTO DA PRODUÇÃO DE EMBALAGENS NO BRASIL	26
FIGURE 8 – ASPECTO DAS NANOCELULOSES. A) CELULOSE NANOFIBRILADA; E B) CELULOSE MICROCRISTALINA.....	34
FIGURA 9 - MOINHO COLOIDAL SUPERMASCOLLOIDER MKCA6-2J	35
FIGURA 10 – FLUXOGRAMA DE TRABALHO	36
FIGURA 11 – PROCESSO DE FORMULAÇÃO DAS SUSPENSÕES.....	38
FIGURA 12 – PROCESSO DE ELABORAÇÃO DE FILMES. A - MESA PARA FORMAÇÃO DE FILMES; B - SECAGEM DE FILMES. C - FILME SECO.....	38
FIGURA 13 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE MET. A- MATERIAIS PARA PREPARAÇÃO; B- AMOSTRAS PREPARADAS PARA OBSERVAÇÃO.	39
FIGURA 14 – AMOSTRAS PARA ANÁLISE MEV	40
FIGURA 15 – EQUIPAMENTO GURLEY PARA ANÁLISE DE PERMEÂNCIA AO AR	41
FIGURA 16 - MEDIDOR DE RUGOSIDADE DE CONTATO	42
FIGURA 17 – TESTE DO ÂNGULO DE CONTATO EM AMOSTRA.....	43
FIGURA 18 - DIFRATÔMETRO DE RAIOS-X COM AMOSTRA	44

FIGURA 19 - POTENCIOSTATO PARA AVALIAÇÃO DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM MATERIAIS. A - CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NAS SUSPENSÕES; B- CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NOS FILMES.....	45
FIGURA 20 - EQUIPAMENTO STABINO PMX	46
FIGURA 21 – EQUIPAMENTOS PARA ENSAIOS TRAÇÃO, ALONGAMENTO NA RUPTURA E RESISTÊNCIA AO ARREBENTAMENTO. A - DINAMÔMETRO DIGITAL HORIZONTAL; B - MULLEN TESTER ...	47
FIGURA 22 – A) INDENTADOR PIRAMIDAL DE BASE QUADRADA USADO PARA O TESTE DE VICKERS; B) PEGADAS VICKER.	48
FIGURA 23 - A - INDENTADOR ROMBOÉDRICO DE BASE QUADRADA USADO PARA O ENSAIO KNOOP; B- PEGADAS KNOOP.....	48
FIGURA 24 – A- CALOTA OU TRIBÔMETRO DE ESFERA LIVRE; B - DETALHE DO SISTEMA	49
FIGURA 25 – REGIME DE DESGASTE DE AMOSTRA CONTROLE	51
FIGURA 26 - MET DAS SUSPENSÕES. A) S0 COM MEDIDAS; B) S5 COM MEDIDAS; C) S10 COM MEDIDAS; D) S15 COM MEDIDAS; E) S20 COM MEDIDAS; F) S25 COM MEDIDAS; G) S30 COM MEDIDAS..	54
FIGURA 27 - DISTRIBUIÇÃO DIAMÉTRICA DAS ESTRUTURAS DE CNF/CMC	55
FIGURA 28 - MEV DOS FILMES. A) S0; B) S5; C) S10; D) S15; E) S20; F) S25; G) S30.....	57
FIGURA 29 - MEV DAS SUPERFÍCIES DOS FILMES INDICANDO AGLOMERADOS. A) S0; B) S5; C) S10; D) S15; E) S20; F) S25; G) S30.....	59
FIGURA 30: MÉDIA DAS PROPRIEDADES ESPESSURA E DENSIDADE APARENTE DOS FILMES	62
FIGURA 31: RUGOSIDADE MÉDIA DOS FILMES	63
FIGURA 32 – PERFIL DE RUGOSIDADE COM ONDULAÇÕES DOS FILMES	64
FIGURA 33: PERFIS DE RUGOSIDADE CORRIGIDOS PARA CADA FILME: A) S0; B) S5; C) S10; D) S15; E) S20; F) S25; G) S30	65
FIGURA 34 - CINÉTICA DE ÂNGULO DE CONTATO APARENTE EM FILMES.....	66
FIGURA 35 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA OS FILMES	68
FIGURA 36 – ÍNDICE DE CRISTALINIDADE CALCULADO PARA OS FILMES	69

FIGURA 37 - POTENCIAL ZETA (MV) DAS SUSPENSÕES PARA CADA TRATAMENTO	72
FIGURA 38 - FTIR DOS FILMES PRODUZIDOS PARA CADA TRATAMENTO	74
FIGURA 39 - CURVA TGA DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS FILMES	76
FIGURA 40 - RESISTÊNCIA A TRAÇÃO, ALONGAMENTO E ARREBENTAMENTO NOS FILMES	79
FIGURA 41 – MICRODUREZA VICKER E MODULO DE ELASTICIDADE NOS FILMES	82
FIGURA 42 – MÉDIA DA ÁREA DE DESGASTE EM FILMES	84
FIGURA 43 – TAXA DE DESGASTE ABRASIVO NOS FILMES	85
FIGURA 44 - AREA DE DESGASTE DOS FILMES	86

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – TRATAMENTOS E NOMENCLATURAS DE ACORDO COM AS PORCENTAGENS CNF / CMC	37
TABELA 2 - PARÂMETROS OPERACIONAIS REGIME DE DESGASTE.....	50
TABELA 3 - PARÂMETROS OPERACIONAIS PARA ANÁLISE DE DESGASTE MICROABRASIVO	52
TABELA 4 - PROPRIEDADES FÍSICAS DOS FILMES: GRAMATURA, ESPESSURA, DENSIDADE APARENTE E PERMEÂNCIA A PASSAGEM DO AR.....	60
TABELA 5 - CINÉTICA DE ÂNGULO DE CONTATO PARA ÁGUA EM FILMES	66
TABELA 6 - ÍNDICE DE SEGAL PARA OS FILMES	68
TABELA 7: CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM SUSPENSÕES E FILMES (S.m ⁻¹)..	71
TABELA 8 - POTENCIAL ZETA (MV) DAS SUSPENSÕES PARA CADA TRATAMENTO.....	73
TABELA 9 - TEMPERATURAS DOS INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO DOS FILMES	77
TABELA 10 - TRAÇÃO, ALONGAMENTO E ARREBENTAMENTO NOS FILMES .	77
TABELA 11 – MICRODUREZA VICKER E MODULO DE ELASTICIDADE NOS FILMES	81
TABELA 12 - ANÁLISE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON.....	87

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ABRE- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGEM

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARD

CMC- CELULOSE MICROCRISTALINA

CNC- CELULOSE NANOCRISTALINA

CNF- CELULOSE NANOFIBRILADA

DP - GRAU DE POLIMERIZAÇÃO.

FTIR - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO.

R² - COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO

MET – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

MEV – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

NFC – NANOFIBRILA DE CELULOSE

TENDSET - TEMPERATURA DE TÉRMINO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

TGA – ANÁLISE TÉRMICA POR TERMOGRAVIMETRIA

TMÁX- TEMPERATURA ONDE OCORRE A MÁXIMA VARIAÇÃO DE MASSA PELA DEGRADAÇÃO

TONSET – TEMPERATURA DE INÍCIO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

SINPACEL -SINDICATO DAS INDÚSTRIAS DE PAPEL E CELULOSE

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS	15
1.1.1 Objetivo geral	15
1.1.2 Objetivos específicos	15
2 REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1 FIBRAS VEGETAIS DE MADEIRA	16
2.2 ESTRUTURA DA CELULOSE.....	17
2.3 CRISTALINIDADE DA CELULOSE.....	19
2.4 NANOCELULOSES	22
2.5 CELULOSE NANOFIBRILADA (CNF)	24
2.6 CELULOSE MICROCRISTALINA (CMC)	25
2.7 MERCADO DAS NANOCELULOSES.....	25
2.8 FILMES A BASE DE NANOCELULOSE.....	27
2.9 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE MATERIAIS NANOCELULÓSICOS ...	28
2.9.1 Microscopia eletrônica de varredura MEV	28
2.9.2 Microscopia eletrônica de transmissão MET	29
2.9.3 Difração Raios - X.....	29
2.9.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier FTIR.....	30
2.9.5 Termogravimetria (TGA).....	30
2.9.5.1 Microdureza	31
2.9.5.2 Modulo de elasticidade	32
2.9.5.3 Análise tribológico	32
3 MATERIAL E MÉTODOS	33
3.1 MATERIAL.....	33
3.1.1 Celulose Nanofibrilada (CNF) Laboratorial	34
3.1.2 Celulose Microcristalina	35
3.2 MÉTODOS	36
3.2.1 Plano de trabalho	36
3.2.2 Formulação das suspensões e produção de filmes	37

3.2.3 Caracterização Morfológica	39
3.2.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	39
3.2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	40
3.2.4 Caracterização física	40
3.2.4.1 Umidade, espessura, gramatura e densidade aparente	40
3.2.4.2 Permeância a passagem de ar	41
3.2.4.3 Rugosidade	42
3.2.4.4 Ângulo de Contato.....	42
3.2.4.5 Difração de Raios X	43
3.2.4.6 Condutividade elétrica.....	44
3.2.5 Caracterização química	45
3.2.5.1 Potencial Zeta.....	45
3.2.5.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	46
3.2.6 Caracterização térmica	46
3.2.6.1 Análise termogravimétrica (TGA)	46
3.2.7 Caracterização mecânica	47
3.2.7.1 Tração, alongamento na ruptura e resistência ao arrebentamento	47
3.2.7.2 Microdureza e módulo de elasticidade por microindentação	47
3.2.7.3 Análise tribológico	49
3.2.8 Análise estatística	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	53
4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	60
4.2.1 Umidade, gramatura, espessura, densidade aparente e permeância a passagem do ar	60
4.2.2 Rugosidade	62
4.2.3 Ângulo de contato Aparente	66
4.2.4 Difração de Raios X	67
4.2.5 Condutividade elétrica	70
4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	72
4.3.1 Potencial Zeta	72
4.3.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	73

4.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	75
4.4.1 TGA	75
4.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	77
4.5.1 Resistência a tração, alongamento e arrebentamento	77
4.5.2 Microdureza e Modulo de elasticidade dos filmes	81
4.5.3 Análise Tribológico	83
4.5.4 Análise de correlação	86
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
ANEXO 1 – ARTIGO DERIVADO DA PESQUISA	102

1 INTRODUÇÃO

Em uma sociedade em permanente crescimento e com demandas progressivas por produtos de consumo, é imprescindível desenvolver materiais com características que, além de garantir sua qualidade, garantam sua biocompatibilidade com o meio ambiente, pois o uso extensivo de polímeros sintéticos tem predominado na maioria das aplicações, sendo causa de grandes danos ambientais. Por exemplo, tendo em vista que a maioria dos bens de consumo precisam ser embalados para ser protegidos, destaca-se o uso de polietileno de baixa densidade (LDPE) e polietileno de alta densidade (HDPE) como principais componentes de grande parte dos recobrimentos comercializados (WANG; WANG, 2017).

A pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais de base biológica e ambientalmente menos agressivas são objetivo de grandes corporações, centros de pesquisas e universidades, que buscam a substituição, total ou parcial, dos materiais de origem petrolífera (TECK et al., 2013). Dessa forma, o estudo de polímeros naturais para potenciais aplicações industriais como uma alternativa aos polímeros sintéticos têm provocado avanços no desenvolvimento de novas tecnologias.

Destaca-se o termo biomassa lignocelulósica para se referir a matéria vegetal, cujas características e composição tem sido amplamente discutida como uma alternativa a produtos químicos ao longo de vários anos. Esta matéria-prima é caracterizada por uma arquitetura complexa, composta basicamente por três polímeros, celulose, hemiceluloses e lignina (GALKIN; SAMEC, 2016).

Pode-se dizer que a celulose é o elemento estrutural vegetal mais importante, é um polissacarídeo linear de unidades β -D-glicose (D-glucopiranoose), β (1 \rightarrow 4) ligadas entre si formando longas cadeias (PARIZE et al., 2017), constitui uma fonte de matéria-prima polimérica renovável diante de uma demanda crescente por produtos menos danosos ao médio ambiente que também possuem características potenciais para múltiplas aplicações (KIM et al., 2015).

Hubbe et al. (2017) afirmaram que a utilização de filmes ou revestimentos com nanocelulose em produtos de embalagens proporciona importantes benefícios à saúde humana e ambiental devido às suas características de processamento.

A este respeito Lengowski et al., 2020 relataram que o uso da nanocelulose pode ser considerado um excelente material em aplicações de embalagens de alimentos devido às propriedades associadas às suas características de resistência proporcionadas pelas conexões interfibras das zonas amorfas e pelas zonas cristalinas. É de salientar que essa fase cristalina pode se quantificar a través de diferentes técnicas, sendo o índice de cristalinidade o principal parâmetro para a interpretação das modificações estruturais da celulose (SANTOS et al., 2020).

Dessa forma, para produzir nanocelulose, a celulose é submetida a diferentes tratamentos, como mecânico ou químico (ZHU et al., 2014), no processo mecânico ocorre a fibrilação onde é produzida a nano fibrila de celulose (CNF) e no processo químico a celulose é submetida à hidrólise ácida ou enzimática para quebra das estruturas amorfas e consequente isolamento da celulose nano cristalina (CNC). Além de ser um material sustentável, seguro e higiênico, em escala nanométrica, a celulose adquire novas e melhoradas propriedades, tais como mecânicas ou elétricas pois as propriedades físicas e químicas desse novo material mudam.

A norma ISO TS20477:2017, define como nanomaterial de celulose, aquele que é predominantemente composto de celulose com pelo menos uma dimensão externa em nanoescala entre 1 nm - 100 nm. A CNF é considerada um material de alto potencial, com propriedades muito superiores (KONSTANTINOVA et al., 2019), com características que abre portas para aplicações em diversas áreas (PERESIN et al., 2012). Por outra parte, a celulose microcristalina (CMC), é produzida em escala industrial especialmente para uso na indústria farmacêutica, biomédica, cosmética e alimentícia por meio do processamento de diferentes matérias-primas, transformando-a em um material de celulose pura, apresentando grau de polimerização inferior ao da celulose nanocristalina (menor que 400 n), não obstante possui alta resistência e flexibilidade que a tornam atraente para outras aplicações (HINDI, 2017).

Atualmente, existem poucas evidências científicas sobre a produção de filmes nanoestruturados compostos simultaneamente de CNF e CMC, no entanto, existem estudos através dos quais esses dois tipos de materiais têm sido caracterizados separadamente. Diante disto este trabalho mostra seu potencial visto que irá estudar o efeito combinado da formulação de filmes com estas nanoceluloses.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho teve por objetivo geral avaliar o efeito da adição de celulose microcristalina em filmes de matriz de celulose nanofibrilada.

1.1.2 Objetivos específicos

- Produzir filmes nanoestruturados em diferentes proporções de celulose nanofibrilada e microcristalina.
- Caracterizar frente as propriedades morfológicas, físicas, químicas, térmicas e mecânicas.
- Estabelecer correlações entre as propriedades em estudo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 FIBRAS VEGETAIS DE MADEIRA

A crescente preocupação pelos problemas ambientais causados pelo uso de materiais como os plásticos, que são considerados resíduos não degradáveis após o consumo (MOUSA et al., 2016), tem levado a substituição desses materiais por outros de fonte renovável.

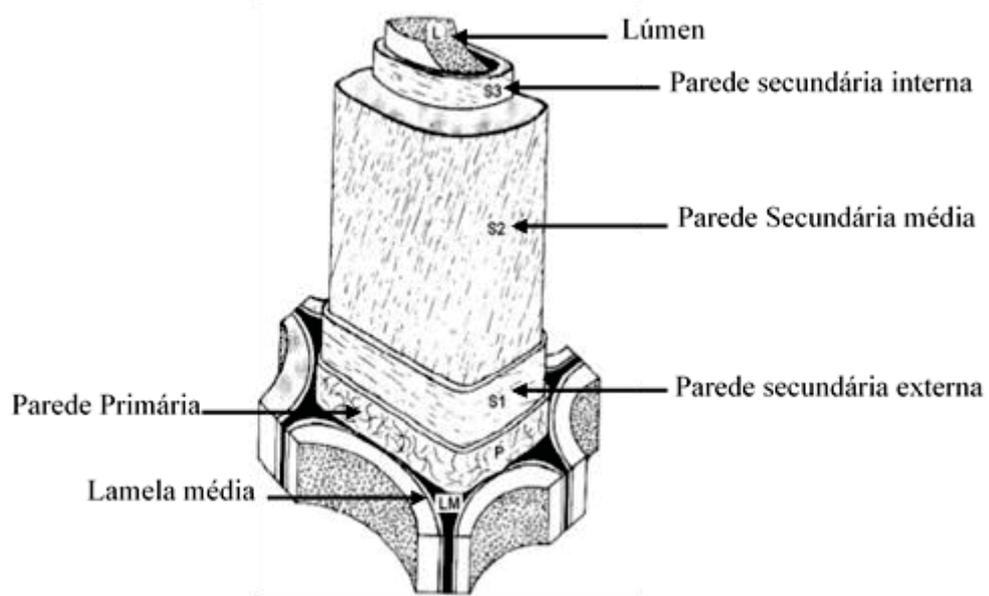
As fibras obtidas de fontes naturais podem ser de tipo vegetal e animal, são caracterizadas basicamente por apresentar superfícies desiguais e heterogêneas, que podem ser hidrofílicas ou hidrofóbicas (MEJIA et al., 2019).

As fibras vegetais de madeira, são estruturas celulares constituídas pelos componentes macromoleculares, celulose, polioses (hemiceluloses) e lignina (KLOCK et al., 2005), nessas fibras também são encontrados outros componentes minoritários tais como pectinas, pigmentos, ceras e extrativos (JOHN; THOMAS, 2008; KLOCK et al., 2005). As fibras vegetais consistem basicamente em fibrilas de celulose unidas pelo aglutinante natural conhecido como lignina (JOHN e THOMAS, 2008), de composição química elementar dada por três elementos principais, Carbono (C), Hidrogênio (H) e o Nitrogênio (N), este último em quantidades baixas. São de muito valor para diferentes indústrias, como as papeleiras, alimentícia e têxtil (DEAQUIZ; MORENO, 2016) e são consumidas em milhares de toneladas na forma de papel, fármacos e combustível (VANDAN; GORSHKOVA, 2003).

Na FIGURA 1, pode se observar a ultraestrutura de uma célula fibrosa (KLOCK et al., 2005), onde se constata as diferentes camadas de sua composição em microfibrilas de celulose (CARVALHO et al., 2009).

Dentre os materiais de reforço utilizados em compósitos, as fibras vegetais encontram-se entre os mais comuns (LEMOS; MARTINS, 2014), é um material que tem recebido especial atenção da indústria, bem como da academia, por apresentar vantagens exclusivas como biodegradabilidade, baixo custo e resistência (JOHN; THOMAS, 2008; SPADETTI et al., 2017). De acordo com John e Thomas (2008) as vantagens de uso das fibras celulósicas superam as desvantagens, pois algumas desvantagens podem ser corrigidas por meio de modificação química dessas fibras.

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA CÉLULA FIBROSA



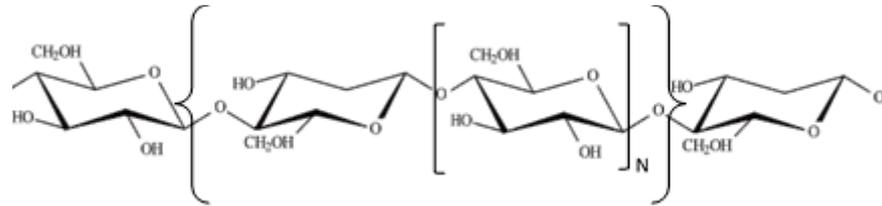
FONTE: Adaptado de Carvalho et al. (2009).

2.2 ESTRUTURA DA CELULOSE

A celulose é o principal constituinte da parede celular, é o polímero produzido de forma natural mais abundante no planeta. É um polissacarídeo linear constituído por unidades de repetição β -D-glicose ($C_6H_{11}O_5$) unidas entre si mediante ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4) (CARVALHO et al., 2009; JOHN; THOMAS, 2008).

As longas cadeias da celulose podem estabelecer ligações de hidrogênio, resultando em uma organização predominantemente cristalina (regiões cristalinas) que representam até 75% da molécula, que a cada 600 angstroms são interrompidas por zonas amorfas das quais dependem, em grande parte a reação química da celulose, sua flexibilidade e capacidade de absorção de água. Nas zonas amorfas, os grupos funcionais mais abundantes e importantes são as hidroxilas livres, pois são fundamentais para alguns fenômenos bioquímicos e biofísicos (LOMBARDO, 2004).

FIGURA 2 - FÓRMULA ESTEREOQUÍMICA SIMPLIFICADA DA CADEIA DE CELULOSE



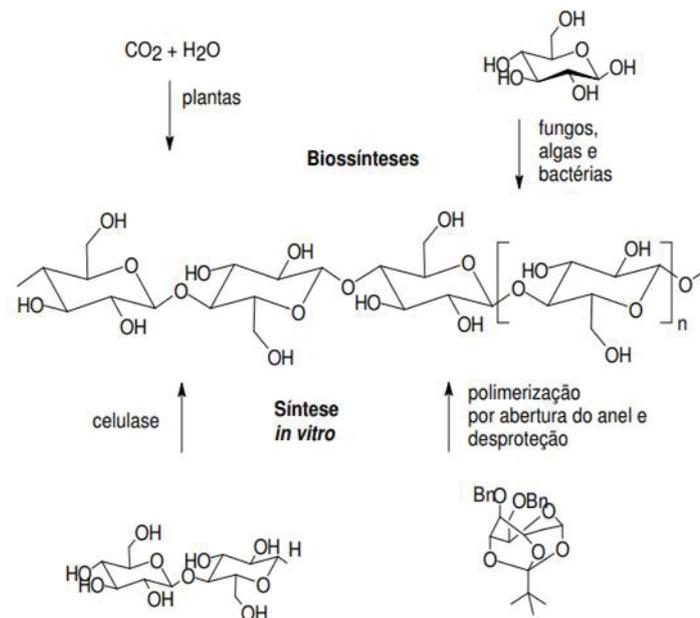
FONTE: adaptado de Siqueira (2010); Lombardo (2004).

A FIGURA 2 mostra a fórmula estereoquímica simplificada da celulose. O grau de polimerização da celulose é aproximadamente de 10.000 unidades de glucopiranosose e ao redor de 15.000 no caso da celulose de algodão (JOHN; THOMAS, 2008; SIQUEIRA et al., 2010), o grau de polimerização vai depender do método de isolamento utilizado, da camada da parede celular onde se encontra e do sistema celular de origem (LOMBARDO, 2004).

De acordo com John e Thomas (2008) encontram-se na celulose três grupos hidroxila por unidade de repetição, os quais pela sua capacidade de ligação de hidrogênio direcionam o empacotamento cristalino e influenciam as propriedades da celulose.

A celulose pode se apresentar em diferentes formas, o que se conhece como polimorfismo, produzindo-se diferentes estruturas cristalinas devido as ligações de hidrogênio; estas estruturas são, a celulose I (nativa) que pode existir em duas formas, do tipo I α e I β , a celulose II (regenerada) e a celulose III1, III2, IV1 e IV2 (SIQUEIRA et al., 2010). Existem diferentes formas de obtenção da celulose como observado na FIGURA 3, porém a obtida da madeira é a mais consumida comercialmente.

FIGURA 3 - PRINCIPAIS FORMAS DE OBTENÇÃO DA CELULOSE



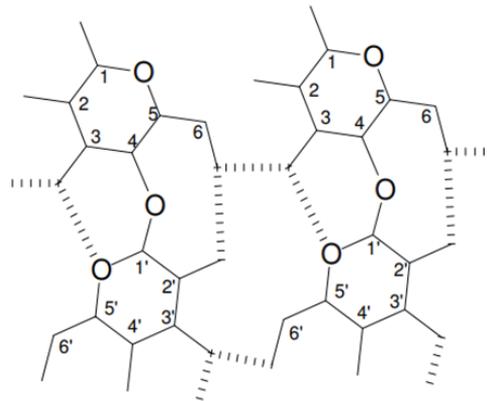
FONTE: Silva (2008)

2.3 CRISTALINIDADE DA CELULOSE

A celulose se caracteriza por ter uma estrutura supramolecular, característica pela qual apresenta regiões de alta ordem conhecidas como as zonas cristalinas e outras de baixa ordem conhecidas como amorfas, sendo muito influenciadas pelas ligações “inter” ou intramoleculares de hidrogênio na sua estrutura como observado na FIGURA 4 (SILVA, 2008). Vai depender do tipo de tratamento (químico ou mecânico) aplicado à celulose nativa, as alterações produzidas na cela unitária e na sua estrutura cristalina, gerando diversos polimorfos (LENGOWSKI, 2012).

De acordo com Zugenmaier (2001) a celulose nativa I cristaliza em dois alomorfos, a I α em uma estrutura triclínica de uma cadeia, e a celulose I β como uma modificação de duas cadeias. As cadeias de celulose II (regenerada ou mercerizada) se dispõem em célula unitária de duas cadeias. A celulose III é produzida através de amônia líquida, no caso de ser produzida por celulose I nativa se denota III1; e III2 se for produzida a partir de celulose II. Quando celulose III1 e III2 são submetidas a tratamento térmico se obtém celulose IV1 e IV2.

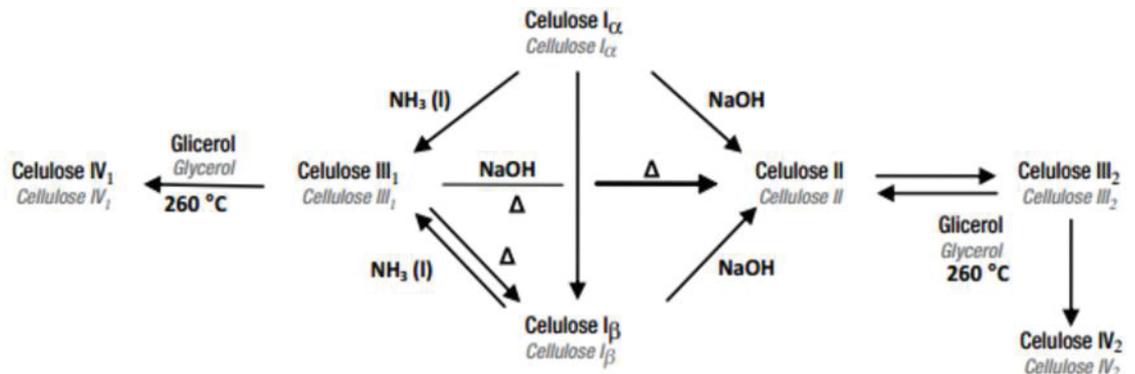
FIGURA 4 - PROVÁVEIS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO INTRA E INTERMOLECULARES NAS CADEIAS DE CELULOSE



FONTE: Silva (2008).

Na FIGURA 5, de forma esquematizada podem se observar diferentes rotas de obtenção de cinco tipos de alomorfos a partir de celulose nativa I_{α} e I_{β} .

FIGURA 5 - CONVERSÃO DA CELULOSE NATIVA EM SEUS DIFERENTES ALOMORFOS

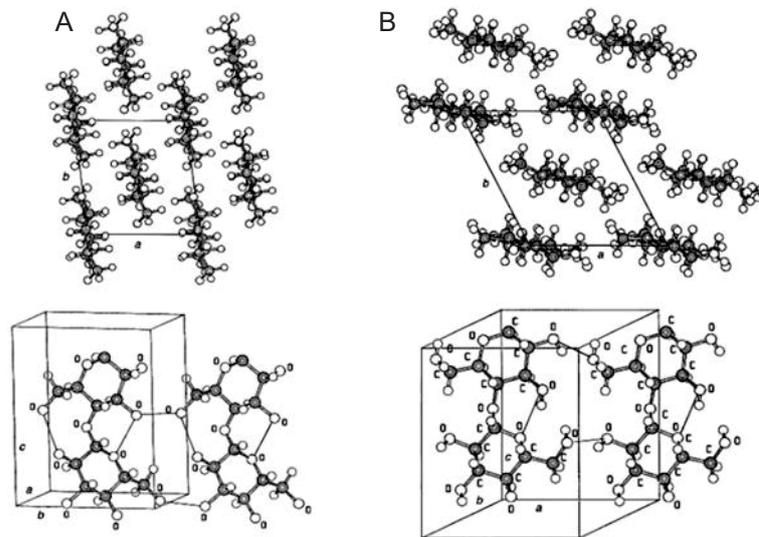


FONTE: Adaptado de Klemm (2002)

O grau de cristalinidade assim como as dimensões dos domínios cristalinos depende das proporções existentes entre regiões amorfas e cristalinas. As investigações combinadas de Raios X e microfeixe de elétrons permitiram conhecer a estrutura cristalina da celulose, onde existe um arranjo geométrico, o eixo cristalográfico, que se repete nos eixos principais da estrutura para formar o volume total do cristal (SILVA, 2008).

A estrutura cristalina da celulose apresenta celas triclínica ($I\alpha$) e monoclínica ($I\beta$) como observado na FIGURA 6 onde são reveladas duas fortes ligações de hidrogênio intramoleculares na região central da cadeia da cela unitária na visão lateral (FIGURA 6B) (LENGOWSKI, 2012; SILVA, 2008).

FIGURA 6 - ESTRUTURAS DOS CRISTAIS DE CELULOSE $I\beta$ E CELULOSE II: A) PROJEÇÃO DA CELA UNITARIA AO LONGO DO PLANO A-B; B) PROJEÇÃO DA CELA UNITARIA PARALELA AO PLANO 100 (CELULOSE I) E AO PLANO 010 (CELULOSE II).



FONTE: Adaptado de Silva (2008).

A celulose II pode se considerar como aquela que possui uma estrutura de maior estabilidade sendo que é muito relevante desde o ponto de vista técnico. A mercerização por intumescimento intracristalino da celulose nativa em NaOH é o processo de obtenção da celulose II, como é feito para a formação de filmes de fibras ou através da regeneração por centrifugação da solução, a través dos dois procedimentos são geradas células unitárias praticamente idênticas (ZUGENMAIER, 2001; LENGOWSKI, 2012; SILVA, 2008).

2.4 NANOCELULOSES

O termo nanotecnologia se refere ao estudo e as aplicações tecnológicas de objetos, dispositivos ou elementos que possuem ao menos uma de suas dimensões físicas em tamanho nanométrico, ou seja, na escala 1/1.000.000.000 ou um bilionésimo do metrô (1nm = 10⁻⁹ m). Nano provém do grego “anão”, se utiliza nas ciências como prefixo que designa uma parte em um bilhão (SOUSA; RANGEL, 2009; SADIKU et al., 2021)

Na escala nanométrica os materiais apresentam propriedades novas, diferentes das apresentadas em tamanhos microscópico ou macroscópico, como a tolerância a temperaturas, reatividade química, baixa densidade e alta área de superfície específica (PINTO; PIMENTA, 2004; SOUSA; RANGEL, 2009; CHU et al., 2020).

A nanotecnologia é um campo em rápida expansão, com aplicações em diferentes áreas (KRISHNA et al., 2018), na década de 1980 Turbak e Snyder (1983) extraíram da celulose material nanocelulósico, que em geral é caracterizado por ser de base biológica, biodegradável, e dependendo do tratamento utilizado pode apresentar diferentes características. Destacam os nanocristais de celulose (CNC) e a celulose nanofibrilada (CNF) compatíveis com propriedades como mecânicas ou de barreira consideradas promissórias apesar de ser materiais altamente hidrofílicos que poderia limitar seu uso para determinadas aplicações (ROL et al., 2019). A CNC é produzida através de hidrólise química das regiões amorfas e a CNF mediante processo mecânico. Considera-se um terceiro tipo nanocelulose, a celulose bacteriana, produzida por bactérias e considerada altamente pura, composta por α -celulose basicamente (TROVATTI, 2013).

Celulose microfibrilada (CMF) e celulose nanofibrilada são termos comuns na literatura. De acordo com Sehaqui et al. (2011) as CMF são fibras de diâmetro entre 25 e 100 nanômetros, enquanto as CNF podem apresentar diâmetro entre 5 e 30 nanômetros com comprimento variável entre 2 e 10 micrômetros.

De acordo com Rol et al. (2019) as nanofibrilas tem atraído muito a atenção e se converteram em uma das prioridades bioeconômicas européias.

As nanoceluloses possuem uma ampla variedade de aplicações em fabricação de papel, fármacos, embalagens de alimentos, nanocompósitos, emulsificantes, adesivos de madeira, tratamento de águas residuais, aplicações biomédicas, entre outros (TRACHE et al., 2020). Consideram-se as nanoceluloses materiais de características úteis, (TRACHE et al., 2020) destaca um módulo de *Young* alto, boa resistência a tração, baixo coeficiente de expansão térmica, capacidade de ligação de hidrogênio.

Vários autores têm reportado na literatura o uso de diferentes termos quando se fala de nanoceluloses, o que têm provocado confusão e até mal-entendidos (TRACHE et al., 2020; HUSSIN et al., 2019). Trache et al., 2020 refletem sobre a necessidade de unificar esforços para evitar que continuem acontecendo anomalias e estabelecer uma única nomenclatura para a família das nanoceluloses, tendo como referência a sua morfologia entre outras características. Nesse sentido, organizações como a Organização Internacional para Padronização (ISO), o Grupo Canadense de Padrões (CSA) e a Rede de Padronização Interacional (VAMAS) lideram esforços no desenvolvimento de regulamentações para compreender e progredir no desenvolvimento na área de produtos baseados em nanoceluloses. Destacam as seguintes normas por parte da ISSO; ISSO / TC 229 – TS 20477:2017 (Standards terms and their definition for cellulose nanomaterial) e a ISSO / TC 229 – TR 19716:2016 (Characterization of cellulose nanocrystals).

De igual forma a Associação Técnica da Indústria de Celulose e papel (TAPPI) há pouco tempo estabeleceu uma Divisão de Nanotecnologia, enfocada especificamente ao trabalho de padronização da área de nanoceluloses, sugeriu a norma TAPPI WI 3021: Termos padrão e sua definição para nanomateriais de celulose, uma terminologia para classificação de nanoceluloses de acordo ao tamanho e proporção (TAHA et al., 2021; TRACHE et al., 2020; DUFRESNE, 2017; KARGARZADEH et al., 2018).

2.5 CELULOSE NANOFIBRILADA (CNF)

O padrão ISO TS20477: 2017 – Termos padrões e sua definição para nanomaterial de celulose, define “nanofibras” como um nano-objeto com duas dimensões externas semelhantes na nanoescala (1-100 nm) e uma terceira dimensão maior. A celulose nanofibrilada (CNF), é obtida mediante desestruturação induzida mecanicamente e sua estrutura é em forma de nanorede com fibras flexíveis individualizadas feitas de domínios de celulose cristalina e amorfa, de entre 20-100 nm de largura e 10.000 nm de comprimento, encontrando na sua superfície presença de compostos hidrofóbicos. Os termos utilizados para sua denominação têm sido vários, entre os que destacam nanofibrila de celulose, e celulose nanofibrilada (TRACHE et al., 2020; DUFRESNE, 2020).

O processo de obtenção por meio de energia mecânica vem do cisalhamento severo à polpa celulósica a fim de individualizar as microfibrilas na sua constituição por meio de equipamentos como homogeneizador, microfluidizador ou moedor de fricção, no entanto existem outras rotas de produção como a hidrólise ácida e pré-tratamento enzimático. O material obtido é uma suspensão aquosa, que durante a fibrilação muda de uma viscosidade baixa para uma alta, tornando-se um gel com rendimento de até 100% (DUFRESNE, 2020). Existem experiências bem-sucedidas na obtenção de celulose nanofibrilada através do processamento mecânico com moinho desfibrilador, obtendo nanofibrilas com largura meia em torno aos 15 nm e comprimento de 2-10 μ (VIANA et al., 2017).

A celulose nanofibrilada se caracteriza por apresentar elevada superfície específica e por isso um aumento do número de ligações de hidrogênio assim como uma relação de diâmetro e comprimento alto, gerando uma rede homogênea, de baixa porosidade, com boas propriedades mecânicas, características que as tornam atrativas para diferentes aplicações (VIANA et al., 2017).

2.6 CELULOSE MICROCRISTALINA (CMC)

A celulose microcristalina (CMC) é uma forma purificada de celulose, normalmente está na forma de pó branco, cristalino e composto de partículas porosas de tamanho coloidal, que se agregam formando partículas de entre 20 e 300 μm de diâmetro. Inicialmente produzida de plantas lenhosas e algodão, por essa razão se tornou um material muito caro e abriu as portas para pesquisas buscando sua produção a partir de outros materiais. Hoje é sabido que a CMC pode ser feita de qualquer material celulósico, tratando a polpa celulósica com ácido ou enzimas diluídas para remoção das frações amorfas da cadeia de celulose, o resultado é um material purificado, parcialmente despolimerizado e com grau de polimerização abaixo de 350 n (ADEL et al., 2011; MERCI et al., 2015; FOUAD et al., 2020).

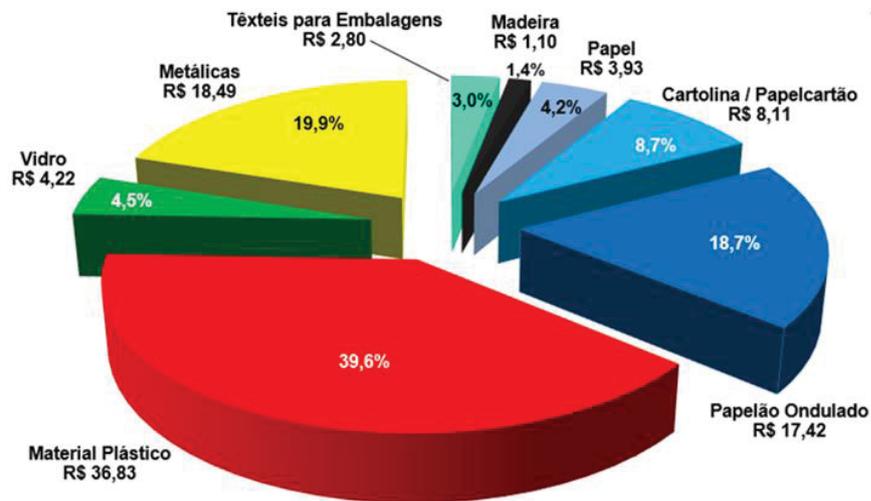
A CMC apresenta características como fácil disponibilidade, baixa densidade e comportamento térmico estável, motivo pelo qual é atrativa para a produção de materiais compostos como enchimento, assim, é estudada como material de reforço nas propriedades de permeabilidade ao vapor de água e oxigênio (HUANG; XIE; XIONG, 2018; VENTURA-CRUZ; TECANTE, 2021) no entanto, o seu grande tamanho de partícula pode restringir a distribuição homogênea no compósito (HUANG; XIE; XIONG, 2018).

2.7 MERCADO DAS NANOCELULOSES

O estudo de polímeros naturais para potenciais aplicações industriais como uma alternativa aos polímeros sintéticos têm provocado um grande avanço no desenvolvimento de novas tecnologias (HUBBE et al., 2017). Os polímeros sintéticos predominam em setores como o de embalagens, por exemplo, especialmente por suas características de fácil processamento, o baixo custo e boas propriedades de barreira. A necessidade de desenvolvimento de novos materiais de base biológica está em constante aumento para a incorporação de embalagens produzidas com matérias primas de fontes renováveis, orgânicas e biodegradáveis, como os polímeros naturais (CHU et al., 2020).

De acordo com os dados apresentados pela Associação Brasileira de Embalagens (ABRE) a produção de embalagens cresceu um 6,8% no segundo trimestre do ano 2021 comparado ao mesmo trimestre durante o ano 2020. Através do estudo apresentado, se evidenciou um valor bruto da produção de embalagens com previsão a atingir R\$ 92,9 bilhões, com 22,3% de aumento comparado aos R\$ 75,9 bilhões alcançados no ano 2019. O sector dos plásticos tem a maior participação com um 39,6% do total, seguido pelo setor de embalagens de papel com 31,6%.

FIGURA 7 - VALOR BRUTO DA PRODUÇÃO DE EMBALAGENS NO BRASIL



FONTE: ABRE (2021).

Em relação com o mercado e oportunidades no mundo, segundo Shibuya Data Count (2021), estima-se que o mercado de nanoceluloses seja de US \$ 661,3 milhões em 2023 a um CAGR de 18,4% de 284,7 milhões em 2018. Um dos fatores que incentivam esse crescimento é a demanda progressiva por produtos sustentáveis, além disso, espera-se que o crescente financiamento privado e governamental para pesquisas em nações desenvolvidas estimule a demanda.

Dada a versatilidade do material nanocelulósico e o potencial de produção de alto valor agregado, as pesquisas sobre este tema têm atraído a atenção de grandes e importantes nações.

A partir da década de 90 se iniciou o apoio a projetos na área de nanotecnologia na União Europeia, Estados Unidos e Japão, seguidos de outros países emergentes que aderiram à Iniciativa Nacional de Nanotecnologia dos Estados Unidos, que desde o fim da última década esteve focada em descobertas de produtos e aplicações. Entre os países que mais se destacam, o Brasil, por seu investimento econômico na comunidade científica, continua transformando conhecimento em inovação nesta área (MATTEUCCI et al., 2018).

Matteucci et al (2018), reportou que América do Norte dominou o mercado de nanomateriais em 2016 devido principalmente à alta demanda da indústria de embalagens, eletrônica, farmacêutica e química. Europa teve uma importante participação no mercado em 2016, espera-se uma demanda crescente nos próximos cinco anos devido ao setor saúde europeu. Também se espera que em Ásia, América Latina, Oriente Médio, África e Arábia Saudita seja promovido um rápido crescimento nos próximos cinco anos.

2.8 FILMES A BASE DE NANOCELULOSE

Os filmes à base de nanocelulose tem sido considerado como um novo tipo de papel especial, alvo de diversas pesquisas na busca de dirigir o seu uso para aplicações de valor em campos emergentes, que tem demonstrado características diferentes, melhoradas e novas (FANG et al., 2019). O avanço no estudo dos filmes como material avançado e sustentável tem evidenciado ser um recurso com funcionalidades destacadas diante uma necessidade e demanda por materiais de ponta e ecologicamente corretos (JIANG et al., 2018; DUSASTRE et al., 2017).

No ano 2009, foi apresentada a primeira pesquisa feita em filmes elaborados com nanofibrilas de celulose (NOGI et al., 2009) que ressaltou algumas de suas propriedades, destacando possibilidades de aplicações em aparelhos eletrônicos e despertando o interesse em diversas instituições. Os filmes elaborados a partir de nanocelulose são basicamente elaborados de polpa de madeira e plantas assim como de bactérias que tem demonstrado características, propriedades e aplicações para áreas de alta tecnologia (SU et al., 2017; FANG et al., 2019).

Nanoceluloses tem sido empregada para produção de filmes de nanocelulose pura, em união a outros polímeros ou com outros nanomateriais através de diferentes técnicas.

2.9 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE MATERIAIS NANOCELULÓSICOS

Filmes podem ser caracterizados por diferentes técnicas selecionadas de acordo com o objeto de estudo e uso pretendido, elas permitem obter dados sobre propriedades físicas, mecânicas, de barreira, morfológicas, químicas ou térmicas. Várias técnicas como difração de raios X, microscopia eletrônica, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, espectroscopia Raman, termogravimetria, têm sido utilizadas para caracterizar nanomateriais. Os resultados obtidos variam com base na qualidade das técnicas utilizadas, diferenças na análise de dados entre outros aspectos (MOON; POHLER; TAMMELIN, 2014).

Existem outras técnicas complementarias no estudo dos materiais, de caracterização mecânica a nível de superfície que podem descrever as propriedades de uma camada, filme ou áreas locais específicas. Entre elas estão a determinação de propriedades mecânicas por instrumentação (micro ou nano indentação) e a análise de tipo tribológico.

2.9.1 Microscopia eletrônica de varredura MEV

Os aspectos estruturais e dimensionais dos nanomateriais podem ser avaliados a partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O princípio consiste na emissão de um feixe de elétrons incidindo sobre a amostra, causando uma série de emissões durante a interação feixe-amostra. Esta técnica é capaz de fornecer informações desde partículas milimétricas até nanopartículas com alta ampliação (de até 300.000x) e resolução, possibilitando a realização de vários tipos de análises em polímeros, bem do tipo estrutural ou químico. Imagens MEV têm sido utilizadas para medir a distribuição de largura ou diâmetro da estrutura de nanoceluloses e estimar o comprimento e o grau de ramificação.

São amplamente utilizadas em pesquisas em áreas de materiais, pesquisas laboratoriais avançadas e em muitas outras aplicações (MOON; POHLER; TAMMELIN, 2014; UFOP, 2021; AFINKO, 2021; MANSUR, 2011).

2.9.2 Microscopia eletrônica de transmissão MET

Esta técnica foi desenvolvida na década de 1930. É utilizada em análises microestruturais, fornece ampliação de 1000X de resolução e informações até o nível atômico, tais como: dispersão de cargas e aditivos, composição química, avaliação de fases dispersas em uma mistura e outras propriedades. O princípio de funcionamento é semelhante ao sistema para MEV, onde um filamento de tungstênio aquecido promove a emissão térmica de elétrons acelerados em um tubo de alto vácuo em direção à amostra. É um método de análise amplamente utilizado para o estudo de nanopartículas (MOON; POHLER; TAMMELIN, 2014; AFINKO, 2021; MANSUR, 2011).

2.9.3 Difração Raios - X

Para a mensuração do índice de cristalinidade é utilizada a técnica de difração de raios X, entre outras como o infravermelho, ressonância magnética e espectroscopia Raman. Através da técnica de difração de raios X, a celulose pode ser observada mediante as diferenças nos picos, a celulose I apresenta picos em $15^\circ < 2\theta < 18^\circ$ e $22^\circ < 2\theta < 23^\circ$. A celulose II apresenta picos aproximadamente em $13^\circ < 2\theta < 15^\circ$ e $18^\circ < 2\theta < 22^\circ$ (LENGOWSKI et al., 2013). O método de cálculo do percentual da celulose cristalina foi o desenvolvido por o Segal et al. (1959) determinado pela diferença da intensidade máxima do pico referente ao plano cristalino (002) que se encontra aproximadamente em $2\theta = 22,6^\circ$ e a intensidade mínima referente à região amorfa da celulose (CLARO, 2017; FRENCH, 2020). A cristalinidade calculada da celulose muitas vezes se desvia ligeiramente da cristalinidade real devido à presença de pequenos picos que aumentam o fundo e assim ajudam a aumentar a superfície amorfa e total (WAJID, 2021)

2.9.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier FTIR

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier é uma técnica de análise dos materiais que fornece evidências da presença de grupos funcionais presentes na estrutura de uma substância, que podem ser utilizados para identificar um composto ou estudar sua composição química (POLICOM, 2021), sendo o mais rápido, preciso, repetível e mais acessível. Os elementos do espectrômetro FTIR variam dependendo das regiões infravermelhas que estão sendo estudadas. Instrumentos comerciais convencionais normalmente operam em uma única região (MIR) e seus elementos são consistentes e fixos. Existem espectrômetros que podem trabalhar em todas as três regiões do infravermelho, FIR, MIR e NIR (CANEVAROLO, 2017). As regiões do infravermelho são três a saber, o próximo (NIR) com número de onda desde 12.800 - 4.000 cm^{-1} , o médio (MIR) número de onda desde 4.000 – 300 cm^{-1} e o distante (FIR) número de onda desde 300 – 10 (SKOOG et al., 2006).

O espectro no infravermelho médio subdivide-se em duas regiões, a região de 4.000 – 1400 cm^{-1} e a de 1.400 – 600 cm^{-1} , a região correspondente a bandas de absorção dos grupos funcionais e a região de impressão digital respectivamente (HOLLER, 2009; PAVIA et al., 2010)

2.9.5 Termogravimetria (TGA)

É uma técnica termoanalítica para monitorar a perda ou ganho de massa em função do tempo ou temperatura (BUENO; GOMES, 2012)

Através da técnica de termogravimetria é possível investigar sobre os efeitos que tem o aquecimento nos materiais, é possível conhecer a temperatura em que começam a se decompor assim como as faixas nas que alcançam composição química fixa (AFINKO, 2021).

2.9.5.1 Microdureza

Como conceito universal, a dureza pode ser definida como a resistência que os corpos opõem à penetração. Os testes de dureza em geral são classificados em três categorias principais: indentação estática, arranhões e rebote, sendo o teste de indentação estática o método mais amplamente utilizado. Os testes de dureza de indentação estática mais amplamente usados são Vickers, Berkovich, Knoop, Rockwell e Brinell, que consistem em introduzir um penetrador de uma geometria e material específicos, como uma esfera, um cone ou uma pirâmide feita de aço ou diamante que é pressionado contra uma superfície plana de um sólido em estudo (ROY, 2010; GONZÁLEZ, 2008; TREJO et al., 2021).

O teste de dureza pela indentação *vickers* é realizado especificamente com uma ponta de diamante em forma de pirâmide de base quadrada e é uma ferramenta altamente eficaz na caracterização dos materiais. Com este método, é numericamente aproximada a capacidade de resistir à deformação plástica local conferida por uma carga padronizada sob um material estudado (ROY, 2010).

Para a indentação *vickers*, o índice α está relacionado à superfície de contato real, enquanto para a indentação *knoop* está relacionado à superfície de contato projetada. A força aplicada ao material é relativamente baixa com profundidade máxima 10 vezes menor que a espessura da camada ou revestimento. Dependendo da carga aplicada, podem ser diferenciados: macroindentação para cargas inferiores a 1 Newton, microindentação para cargas entre 1 e 500 Newton e nanoindentação para cargas inferiores a 1 Newton (GONZÁLEZ, 2008). Trejo et al. (2021) ressaltam que a microindentação é uma técnica importante para a determinação de características superficiais em diferentes materiais, principalmente no estudo de revestimentos.

2.9.5.2 Modulo de elasticidade

Na maioria dos sólidos como materiais cristalinos, metais, cerâmicos, poliméricos e amorfos, a relação entre tensão e deformação na zona elástica é linear e a pendente desta linha corresponde ao módulo de elasticidade ou módulo de Young (GÓMEZ, 2005). Assim como a dureza, o módulo de elasticidade é um dos parâmetros mais representativos do comportamento mecânico dos materiais (GONZÁLEZ, 2008).

O módulo de elasticidade é a relação entre o aumento da tensão e a mudança correspondente à deformação unitária. É uma medida da rigidez inerente do material e comumente é determinada a traves de testes de tração e compressão (BRAVO, 2010).

Segundo González (2008), o cálculo do módulo de elasticidade ou módulo de Young, a traves da interpretação dos testes de indentação, seguindo o modelo desenvolvido por Oliver e Pharr é uma importante contribuição de alto impacto na caracterização de camadas finas.

A dureza da superfície, bem como o módulo de elasticidade de um revestimento podem ou não ser favoráveis, dependendo do seu uso e necessidade específica. Uma alta dureza superficial pode oferecer resistência à penetração de um corpo externo, mas muitas vezes faz com que em uma condição de atrito faça com que parte do revestimento seja destruída nos primeiros estágios de desgaste abrasivo (MIGRANOV et al. 2018). Um módulo de elasticidade relativamente alto em revestimentos mostra uma capacidade relativamente alta de absorver deformações antes de fragmentar quando em contato abrasivo com outro material de maior dureza (TREJO et al., 2021).

2.9.5.3 Análise tribológico

As principais características tribológicas que afetam diretamente os processos e que estão em constante avaliação experimental para o aprimoramento dos materiais, são o coeficiente de atrito do revestimento e a resistência ao desgaste dos revestimentos (GONZÁLEZ, 2008). As superfícies na engenharia estão longe de ser perfeitamente lisas, pois exibem uma certa rugosidade.

Um dos conceitos usados para descrever as irregularidades na topografia de uma superfície é a rugosidade. As características da textura de uma superfície são descritas pelo arranjo, forma e tamanho dos elementos individuais de rugosidade, como sua rugosidade formada por picos e vales em uma escala micrométrica. O atrito é a resistência ao movimento de um corpo sobre outro corpo. Esta condição desempenha um papel importante nas atividades diárias e de forma significativa na maioria dos processos industriais (DÍAZ, 2007; PÉREZ, 2011).

Gómez (2005) afirma que o estudo do desgaste de um determinado revestimento, pode-se realizar através de ensaios curtos utilizando parâmetros como cargas e velocidade relativamente elevadas que aceitem um valor de atrito e uma marca de desgaste apreciável em um curto espaço de tempo. O desgaste deslizante é o processo de remoção de material como resultado do movimento relativo de uma superfície (corpo de prova) em relação a outra em contato (instrumento). No processo contínuo de atrito, o material removido da superfície, pode ficar preso na interfase abrasiva, ser transferido com adesão para a outra superfície ou ser ejetado ao redor do contato (GÓMEZ, 2005).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

Neste estudo foram utilizadas celulose nanofibrilada (CNF) e celulose microcristalina (CMC). A celulose nanofibrilada (FIGURA 8A) foi produzida no Laboratório de Polpa e Papel da Universidade Federal do Paraná.

A celulose microcristalina (FIGURA 8B) foi doada por JRS PHARMA VIVAPUR (Rosenberg, Alemanha).

FIGURE 8 – ASPECTO DAS NANOCELULOSES. A) CELULOSE NANOFIBRILADA; E B) CELULOSE MICROCRISTALINA



FONTE: O autor (2022).

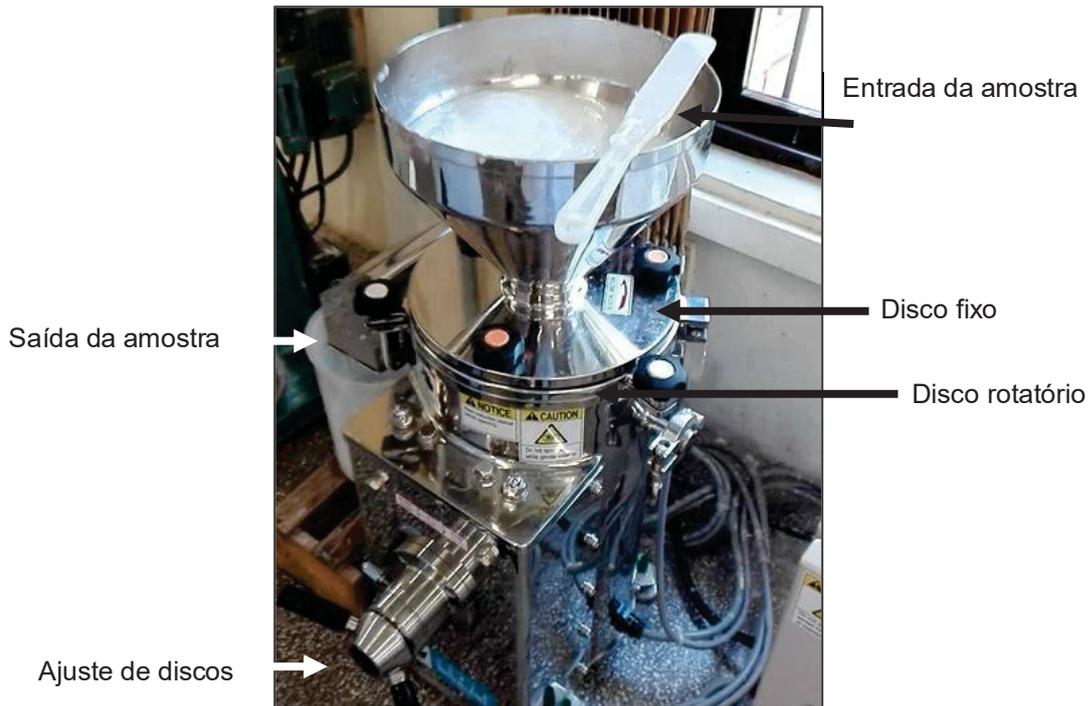
3.1.1 Celulose Nanofibrilada (CNF) Laboratorial

Foi utilizada polpa Kraft branqueada obtida de madeira de *Eucalyptus sp.* para a produção da CNF; a polpa Kraft foi produzida no Laboratório de Polpa e Papel da Universidade Federal do Paraná. Foi determinado o número *Kappa* na polpa (TAPPI – T236cm-85), a viscosidade (TAPPI – T230om-94) e a alvura (ISO 2470).

Nas polpas celulósicas, o número kappa indica o grau de deslignificação, assim, para a polpa antes do branqueamento foi 18 e após do branqueamento 1,6. A alvura ISO da polpa foi medida após a última etapa de branqueamento atingindo um valor de 88.8 ISO Brigh. O valor de viscosidade obtido foi 7,76 mPa.s para a polpa branqueada.

Para produzir a CNF, a polpa foi desintegrada em liquidificador (potência 450 W) por dez minutos aproximadamente antes de passar ao moinho coloidal Supermascolloider MKCA6-2J (Masuko Sangyo CO., Kawaguchi, Japan), composto por dois discos, um fixo e outro giratório, através dos quais ocorre a fibrilação pelo atrito com as fibras de celulose (FIGURA 9).

FIGURA 9 - MOINHO COLOIDAL SUPERMASCOLLOIDER MKCA6-2J



FONTE: O autor (2022).

Foram adotados 10 passes pelo moinho a 1500 rpm de rotação a 1% de consistência. Vários estudos anteriores (VIANA, 2013; POTULSKI, 2016; LENGOWSKI, 2016) já demonstraram que a partir de 5 passes as dimensões das fibras não são alteradas, mas acontece uma conseqüente degradação da celulose. O valor de viscosidade para a CNF foi de 3,33 mPa.s.

3.1.2 Celulose Microcristalina

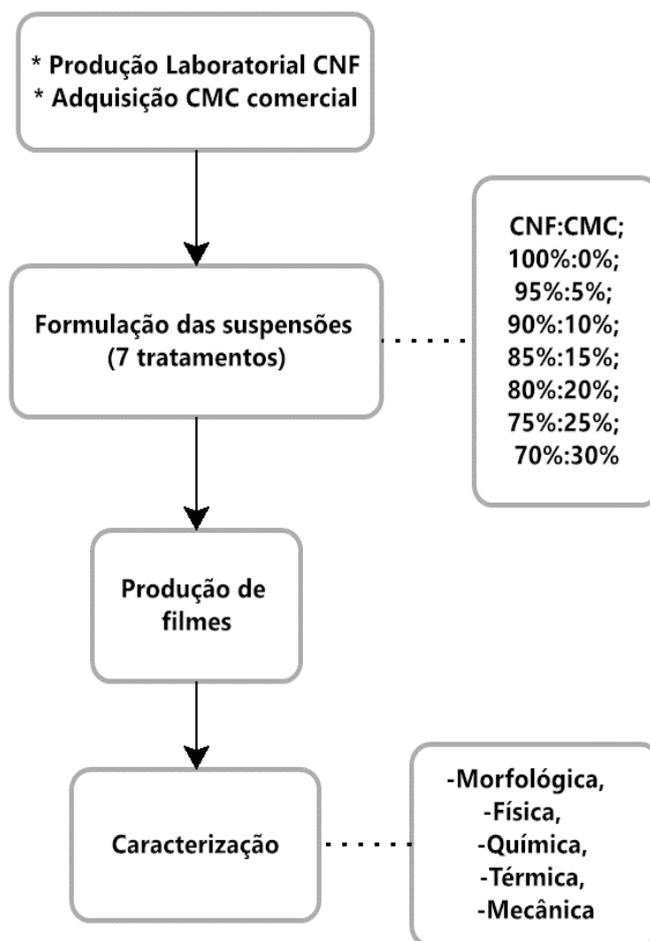
A CMC, de origem comercial, é apresentada na forma de pó branco inodoro com alto grau de brilho, produzido a partir de polpa altamente purificada, com tamanho médio de partículas por difração laser de 45 – 80 μm e densidade a granel de 0,26 – 0,31 g/ml.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Plano de trabalho

A FIGURA 10 ilustra o processo de trabalho adotado neste estudo, desde a formulação das suspensões a partir das matérias-primas escolhidas, produção de filmes e caracterização.

FIGURA 10 – FLUXOGRAMA DE TRABALHO



FONTE: O Autor (2022).

3.2.2 Formulação das suspensões e produção de filmes

A preparação das amostras foi realizada no Laboratório de Polpa e Papel da Universidade Federal do Paraná. As quantidades correspondentes da suspensão de CNF e o pó da CMC foram misturadas para obter concentrações de 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30% (m:m) em peso da CMC com relação à CNF e foram definidos os sete tratamentos de acordo com a TABELA 1, tendo calculado aproximadamente 150 ml de suspensão para a confecção de cada filme (10 filmes por tratamento e 70 filmes em total).

TABELA 1 – TRATAMENTOS E NOMENCLATURAS DE ACORDO COM AS PORCENTAGENS CNF / CMC

Tratamento / Nomenclatura	CMC (%)	CNF (%)
S0	0%	100
S5	5%	95
S10	10%	90
S15	15%	85
S20	20%	80
S25	25%	75
S30	30%	70

FONTE: O autor (2022).

Para garantir que a CMC estivesse dispersa na mistura foi dissolvida nas quantidades de água correspondentes para cada tratamento e logo ser adicionada à CNF, cada uma das combinações foi submetida a agitação mecânica em um béquer durante cinco minutos para formulação de sete amostras em total (FIGURA 11) e proceder à elaboração dos filmes.

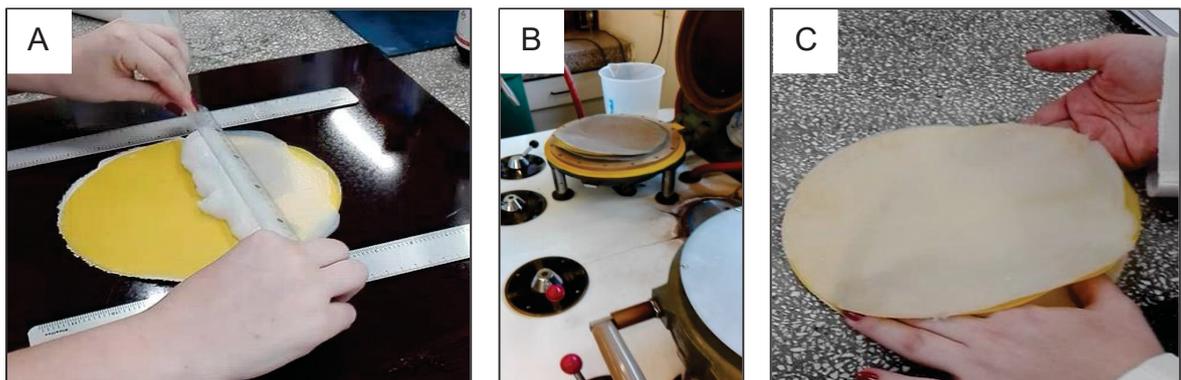
FIGURA 11 – PROCESSO DE FORMULAÇÃO DAS SUSPENSÕES



FONTE: O Autor (2022).

Foram formados 10 filmes para cada tratamento por deposição laminar em mesa plana, utilizando como base e sobreposição do filme úmido uma membrana de nylon, para obter filmes individuais com uma espessura de 1 mm. Seguindo para a pré-secagem em estufa a 103 ± 2 °C por 20 minutos e posteriormente para secagem em uma formadora de papel com uma pressão de 80 kPa e 90 °C (FIGURA 12), seguindo para os ensaios.

FIGURA 12 – PROCESSO DE ELABORAÇÃO DE FILMES. A - MESA PARA FORMAÇÃO DE FILMES; B - SECAGEM DE FILMES. C - FILME SECO.



FONTE: O Autor (2022).

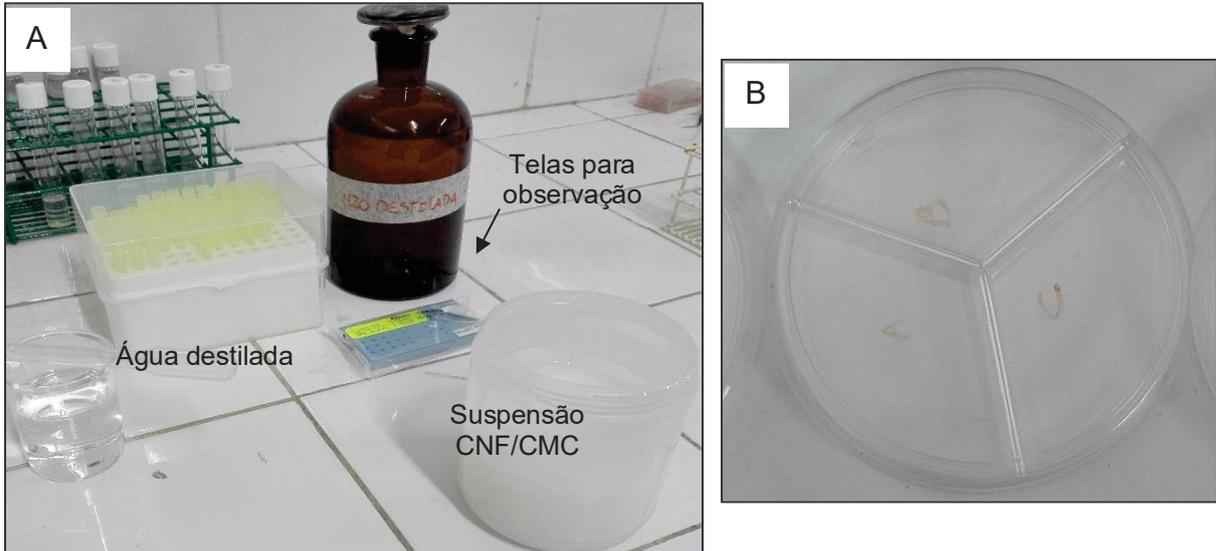
3.2.3 Caracterização Morfológica

3.2.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para a análise das estruturas nas suspensões de celulose foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) modelo Jeol JEM 1200 EXII Electron Microscope (5.00 kx), localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná. Cada suspensão foi preparada diluída em água destilada e gotejada na superfície da tela de observação e transferidas para dessecador para secagem a temperatura ambiente (FIGURA 13).

Através das micrografias eletrônicas MET foi feita uma análise de dimensionamento das partículas, com intensidade de amostragem de 60 unidades em uma área de 2,62 mm², com a ajuda de um software de análise de imagem e filtro de limiarização.

FIGURA 13 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE MET. A- MATERIAIS PARA PREPARAÇÃO; B- AMOSTRAS PREPARADAS PARA OBSERVAÇÃO.



FONTE: O Autor (2022).

3.2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os filmes foram analisados através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) FEI Quanta 450 FEG (localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná) colocados sobre porta amostras de alumínio com fita dupla-face de carbono, recobertos com ouro (FIGURA 14).

FIGURA 14 – AMOSTRAS PARA ANÁLISE MEV



FONTE: O Autor (2022).

3.2.4 Caracterização física

3.2.4.1 Umidade, espessura, gramatura e densidade aparente

Os ensaios físicos de umidade, espessura, gramatura e densidade aparente foram realizados no Laboratório de Polpa e Papel da Universidade Federal do Paraná em ambiente controlado (temperatura 23 ± 1 °C e umidade relativa do ar 50 ± 2 %) seguindo as especificações da norma T402–om94.

Foram avaliados dez corpos de prova por tratamento. Foi determinada nos filmes a umidade pelo método gravimétrico (TAPPI 2016/T412 om-16).

A espessura por meio de medidor de espessura ME-1000 da REGMED (TAPPI 2016/T220 sp-16).

A gramatura, seguindo as recomendações da norma TAPPI 2019/T410 om-19, os filmes foram pesados e determinou-se a área deles.

A densidade aparente foi calculada de acordo as especificações da norma TAPPI 2016/TAPPI T220 sp-16, calculada pela relação gramatura e espessura do filme.

3.2.4.2 Permeância a passagem de ar

Através do método Gurley foi mensurada a quantidade de tempo necessário para um determinado volume de ar passar através do filme segundo a Norma TAPPI T460-om16. O intervalo de tempo recomendado para este ensaio é de 5 a 1800 s para 100 mL de ar, acima de essa faixa classifica-os como material impermeável. A análise foi feita no Laboratório de Polpa e Papel na Universidade Federal do Paraná em ambiente controlado (temperatura 23 ± 1 °C e umidade relativa do ar 50 ± 2 %) no equipamento Gurley (FIGURA 15).

FIGURA 15 – EQUIPAMENTO GURLEY PARA ANÁLISE DE PERMEÂNCIA AO AR



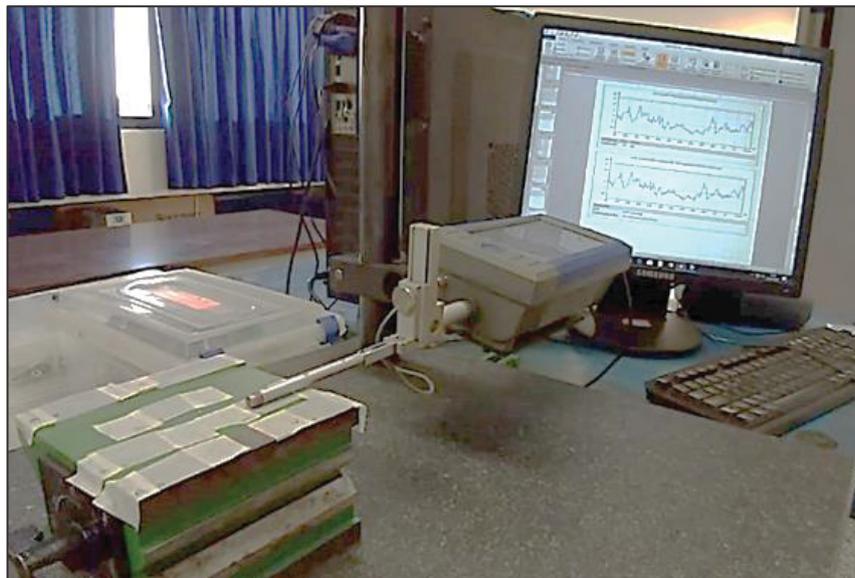
FONTE: O Autor (2022).

3.2.4.3 Rugosidade

Para conhecer as características topográficas da superfície dos filmes, foram feitas medições de rugosidade. Foi utilizado um medidor de rugosidade de contato Surtronic S128 de Taylor Hobson® (FIGURA 16) acoplado a um computador fornecido com o software TalyProfile Lite 7.1.7106-2014 como ferramenta de suporte. Foi seguido o padrão ISO 4287:2002 e foram realizadas três medições em cada filme suficientemente espaçadas para obter uma representação geral da superfície. O ensaio foi feito no Laboratório de Ensaio e Caracterização dos Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Para reduzir as incertezas devido ao material testado, foi utilizada uma configuração de filtro Gaussiano (cut-off 0.800 mm) para eliminar o efeito das ondulações nos filmes e obter maior precisão nos valores de rugosidade.

FIGURA 16 - MEDIDOR DE RUGOSIDADE DE CONTATO



FONTE: O Autor (2022).

3.2.4.4 Ângulo de Contato

O estudo das superfícies das amostras através da técnica de ângulo de contato aparente (CA), foi realizada em um goniômetro Modelo Krüss DSA25 (Krüss GmbH, Alemanha), utilizando o método de gota séssil para o ensaio (FIGURA 17).

Este equipamento está disponível no Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira (LANAQM) da Universidade Federal do Paraná. Os ensaios foram realizados adicionando cinco gotas de 5 μL , de água deionizada (tensão superficial de 72,8 mN/m) na superfície da amostra. O ângulo de contato aparente foi avaliado nos tempos de 5 s 10 s e 15 s após a deposição da gota na superfície das amostras. O ensaio foi feito em triplicata após estabilização das amostras em câmara climatizada (65% de umidade e temperatura de 25 °C).

FIGURA 17 – TESTE DO ÂNGULO DE CONTATO EM AMOSTRA



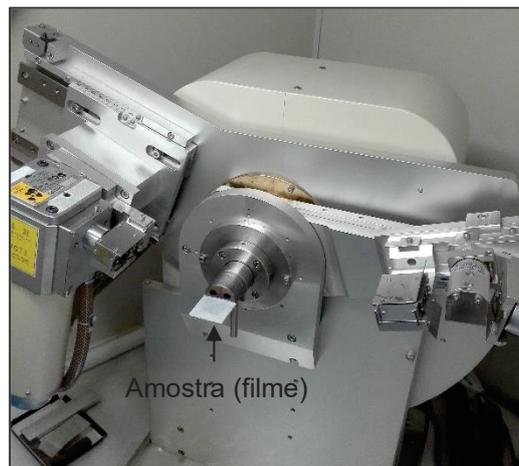
FONTE: O Autor (2022).

3.2.4.5 Difração de Raios X

A análise foi feita no filme através do equipamento difratômetro de Raios-X XRD-7000 da SHIMADZU (FIGURA 18) localizado no Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

Operando a 40 kv com uma corrente 20 mA e velocidade de 2 °/min usando radiação de Cu-K α com comprimento de onda de $\lambda=0,15418$ nm. Os dados obtidos foram analisados com um filtro correção de linha de base y por transformadora de Fourier (20 %) para obtenção dos picos. O índice de cristalinidade foi determinado pelo Método Segal et al. (1959).

FIGURA 18 - DIFRATÔMETRO DE RAIOS-X COM AMOSTRA



FONTE: O Autor (2022).

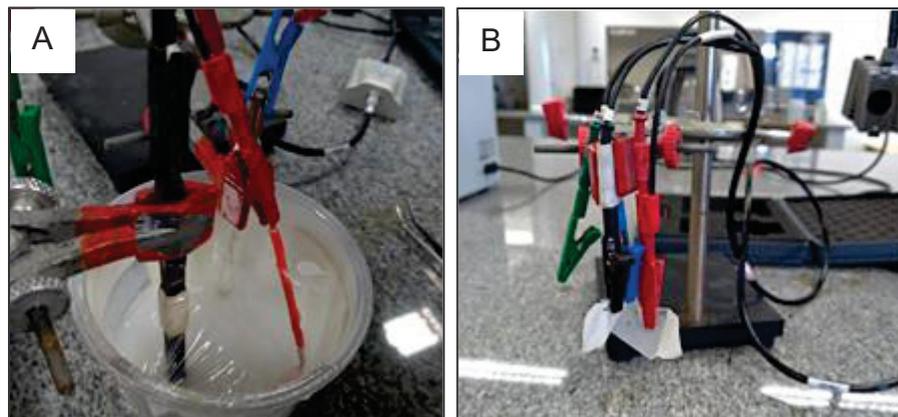
3.2.4.6 Condutividade elétrica

Para o estudo da condutividade elétrica em suspensões e filmes foi utilizado um potenciostato acoplado a uma unidade de captação e processamento de dados que pertence ao Laboratório de Ensaio e Caracterização dos Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná PStTrace 5, versão 5.8 de Palm Sens, que transfere de forma controlada uma diferença de potencial (DDP) e consegue registrar a resposta de corrente entre os eletrodos e o material avaliado.

Para os testes de condutividade elétrica nas suspensões (FIGURA 19A) foi utilizado eletrodos de Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl) saturado em KCl (1 Molar) com potencial +198 mV vs EPH para a condução da energia entre os eletrodos imersos na suspensão (ASM INTERNATIONAL, 2003).

Para os testes nos filmes, foi desenvolvido o estudo em contato direto nos filmes (FIGURA 19B). A análise foi feita numa faixa de corrente de 1 nA até 1 mA, uma densidade de corrente de 2,0 V, um intervalo de coleta de dados cada 0,05 s até tempo total de avaliação de 500 s/amostra, correspondente a 10.000 dados/amostra.

FIGURA 19 - POTENCIOSTATO PARA AVALIAÇÃO DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM MATERIAIS. A - CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NAS SUSPENSÕES; B- CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NOS FILMES.



FONTE: O Autor (2022).

3.2.5 Caracterização química

3.2.5.1 Potencial Zeta

As análises de Potencial Zeta foram realizadas no Laboratório BioPol da Universidade Federal do Paraná, no equipamento Stabino PMX 400 (FIGURA 20) com alíquotas das suspensões das misturas na proporção 1:100 (m/m) diluídas em água destilada. O equipamento mede a carga superficial das partículas a qual está relacionada diretamente a sua estabilidade em dispersão.

FIGURA 20 - EQUIPAMENTO STABINO PMX



FONTE: O Autor (2022).

3.2.5.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise química das amostras foi realizada por Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) no Laboratório de Pesquisas em Materiais Híbridos da Universidade Federal de Sergipe. As medidas foram realizadas nos filmes secos previamente, utilizando um aparelho Bomem Michelson MB100 com aquisição de 32 Scans, resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de absorção entre 4000 e 400 cm^{-1}

3.2.6 Caracterização térmica

3.2.6.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises foram feitas no Laboratório de Pesquisas em Materiais Híbridos da Universidade Federal de Sergipe utilizando um equipamento TA Instruments Q50 nas condições de atmosfera de argônio em fluxo contínuo de 60 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Utilizou-se em torno de 5 mg de amostra em cadinhos de platina a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$ a 600 $^{\circ}\text{C}$.

3.2.7 Caracterização mecânica

3.2.7.1 Tração, alongamento na ruptura e resistência ao arrebentamento

Os ensaios mecânicos foram feitos no Laboratório do SINPACEL em ambiente controlado (temperatura 23 ± 1 °C e umidade relativa do ar 50 ± 2 %) seguindo as especificações da norma ASTM 2017/D685 – 17. O ensaio de tração (Norma NBR NM ISSO 1924-2:2012) foi feito em um dinamômetro digital horizontal REGMED/DI-500 (FIGURA 21A). O alongamento na ruptura (Norma NBR NM ISSO 1924-2:2012) a través do Dinamômetro Digital REGMED/DI-500 (FIGURA 21A). A resistência ao arrebentamento (Norma NBR NM ISSO 2758:2007) utilizando o equipamento Mullen Tester REGMED/MTA 1000P (FIGURA 21B).

FIGURA 21 – EQUIPAMENTOS PARA ENSAIOS TRAÇÃO, A LONGAMENTO NA RUPTURA E RESISTÊNCIA AO ARREBENTAMENTO. A - DINAMÔMETRO DIGITAL HORIZONTAL; B - MULLEN TESTER



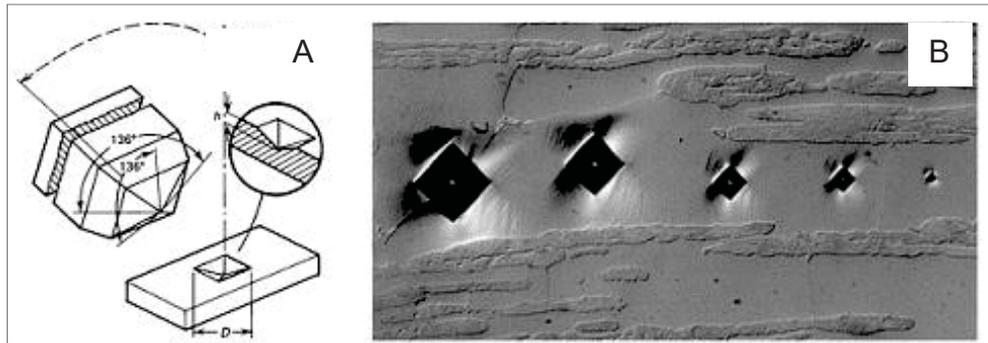
FONTE: O Autor (2022).

3.2.7.2 Microdureza e módulo de elasticidade por microindentação

Foi determinada a Microdureza Vicker nos filmes. Utilizou-se um microdurômetro Shimadzu Microhardness Tester modelo HMV-2, equipado com indentador Vicker (FIGURA 22). As medidas de dureza nos filmes foram calculadas com carga de 245,2 mN, aplicada por um intervalo de tempo de 10 s através de 10 medições em cada amostra.

A distância entre as indentações foi superior a 2,5 vezes a diagonal da indentação, de forma a evitar-se interferência nas medidas como é definido pela norma ASTM E384.

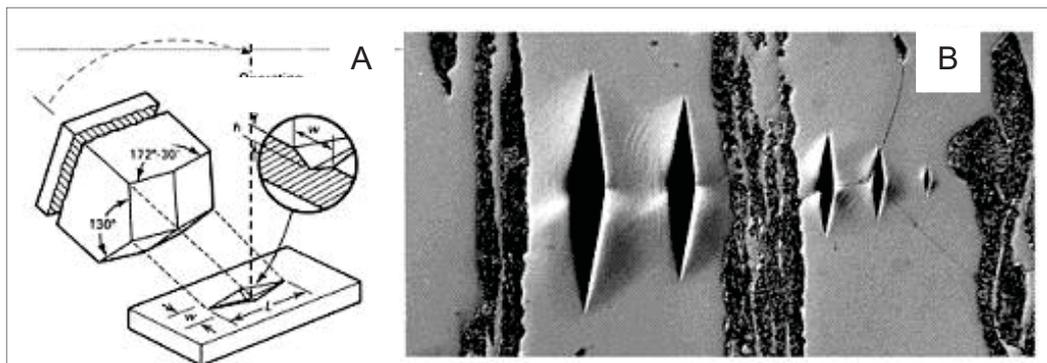
FIGURA 22 – A) INDENTADOR PIRAMIDAL DE BASE QUADRADA USADO PARA O TESTE DE VICKERS; B) PEGADAS VICKER.



FONTE: ASM International (2000).

Para determinar o Módulo de Elasticidade nos filmes, foram também indentados com o microdurômetro Shimadzu equipado com indentador Knoop (FIGURA 23). Os ensaios foram conduzidos no Laboratório de Ensaios e Caracterização dos Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

FIGURA 23 - A - INDENTADOR ROMBOÉDRICO DE BASE QUADRADA USADO PARA O ENSAIO KNOOP; B- PEGADAS KNOOP.

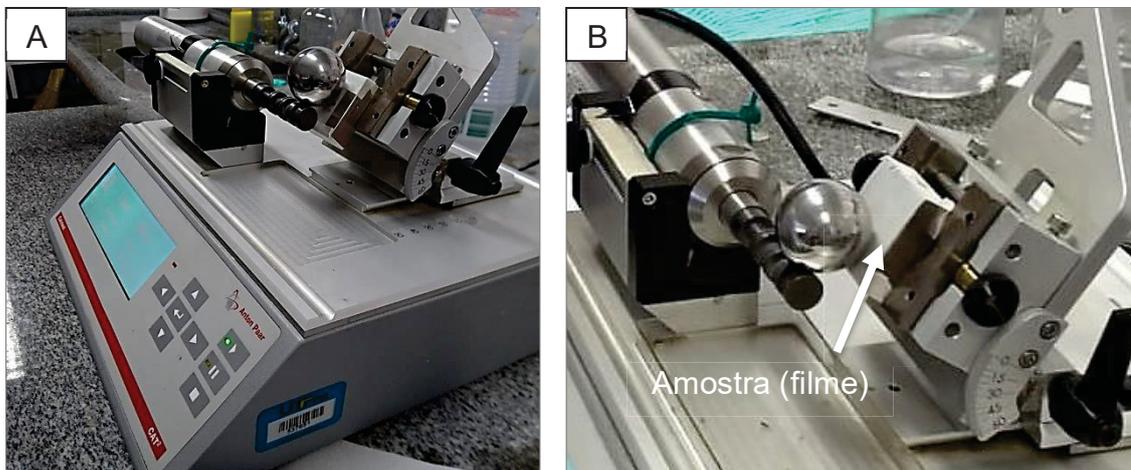


FONTE: ASM International (2000)

3.2.7.3 Análise tribológico

Os ensaios de desgaste microabrasivos dos filmes foram realizados num tribômetro de esfera livre Calotest CAT2 Anton Paar (FIGURA 24A) no Laboratório de Ensaios e Caracterização dos Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Os filmes foram dimensionados em seções de 30 mm x 50 mm, a fim de obter um bom acoplamento nos suportes dos equipamentos para as análises de desgaste por microabrasão (FIGURA 24B).

FIGURA 24 – A- CALOTA OU TRIBÔMETRO DE ESFERA LIVRE; B - DETALHE DO SISTEMA



FONTE: O Autor (2022).

Devido ao tribômetro não possuir sistema de medição de carga instantânea, se trabalhou com uma força normal (carga estática) de 0.536 N (ISO. International Organization for Standardization, 2016), determinada através de um diagrama de decomposição das forças. Para determinar o regime de desgaste e definir os parâmetros operacionais, avaliou-se a amostra controle, calculou-se a distância de escorregamento e a velocidade de rotação da esfera de aço (TABELA 2).

TABELA 2 - PARÂMETROS OPERACIONAIS REGIME DE DESGASTE

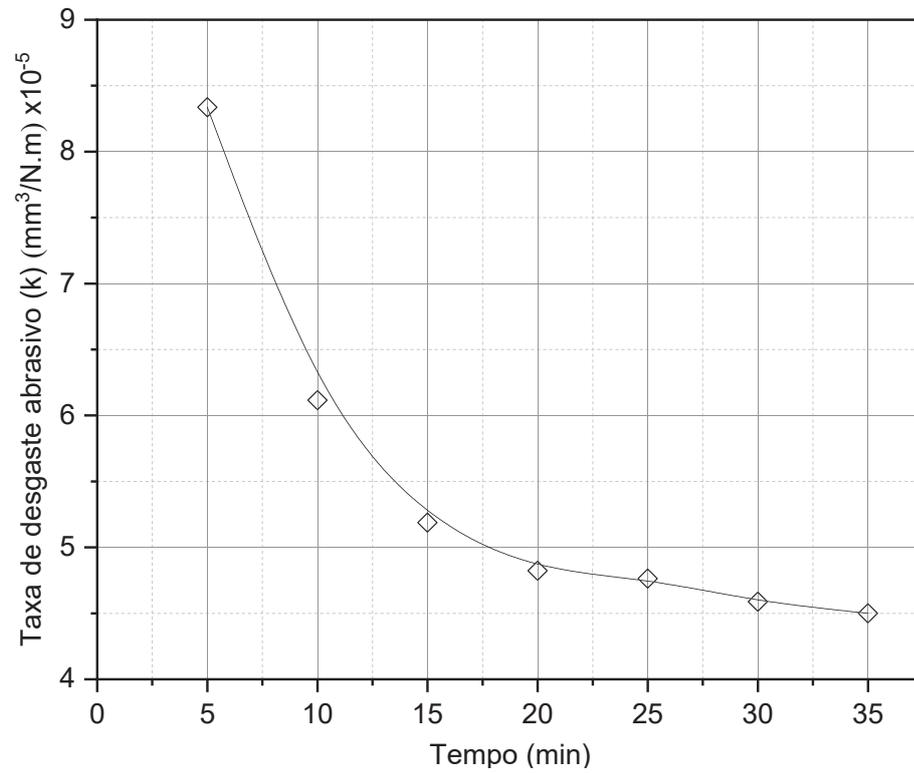
Amostra	Tempo (min)	Velocidade de rotação (rpm)	Área de desgaste (mm ²)	Distância de escorregamento (m)	Força normal (N)
S₀	5	300	0,71	59,85	0,536
	10		0,86	119,69	
	15		0,97	179,54	
	20		1,08	239,39	
	25		1,20	299,24	
	30		1,29	359,08	
	35		1,38	418,93	

FONTE: O autor (2022).

Na FIGURA 25 observou-se que a taxa de desgaste abrasivo diminuiu à medida que o tempo de cada teste aumentou, assim, o regime permanente foi atingido quando o coeficiente ou taxa de desgaste específica permaneceu constante. Pode-se detalhar também que, nos menores tempos dos testes, iniciando aos 5 min até atingir aproximadamente os 20 min de duração, a curva formada mostrou uma tendência decrescente, e foi a partir do minuto 20 min quando a curva assumiu a forma de uma função pseudo-linear com menos inclinação e taxa de diminuição.

Esse comportamento permite interpretar que o regime permanente de desgaste começa em 20 min, motivo pelo qual, para as análises definitivas de desgaste microabrasivo, o parâmetro de tempo foi padronizado em 20 min para cada uma das condições.

FIGURA 25 – REGIME DE DESGASTE DE AMOSTRA CONTROLE



FONTE: O autor (2022).

O trabalho se realizou mantendo os parâmetros operacionais para cada condição de acordo com o padrão ISO 26424:2016 (ISO/ *International Organization for Standardization*, 2016) detalhados na TABELA 3.

TABELA 3 - PARÂMETROS OPERACIONAIS PARA ANÁLISE DE DESGASTE MICROABRASIVO

Parâmetros operacionais	
Corpo	Filme
Contra - corpo	Bolas de aço endurecidas (SAE 52100)
Velocidade de rotação do eixo tribômetro (rpm)	300
Ângulo de inclinação (θ)	60°
Tempo por amostra (min)	20
Massa da esfera (kg)	0,10934
Diâmetro da esfera de aço (m)	0,030
Diâmetro do eixo rotacional Tribômeter (m)	0,0127
Ambiente	20 ° C, atmosfera natural
Meio interfacial	Contato completo, sem lubrificação ou partículas abrasivas externas

FONTE: O autor (2022).

Após realizado o ensaio das sete amostras no tribômetro, foi medida a área de desgaste utilizando um microscópio Olympus BX51 com ampliações entre 10 e 100x, acoplado a um sistema de aquisição de imagens e a um computador fornecido com o *software* (ImagePro-Plus®) como ferramenta de suporte. Para determinar volume de desgaste e taxa de desgaste específica nos filmes foi utilizado o procedimento estabelecido no padrão ISO 26424:2016 (ISO/ *International Organization for Standardization*, 2016).

Para inferir nas condições de contato inicial na interface tribológica (filmes - esfera de aço), foram realizadas medições de rugosidade utilizando um medidor de rugosidade de contato *Surtronic S128* de *Taylor Hobson®* (detalhado no ponto 3.2.4.3).

3.2.8 Análise estatística

De acordo com a natureza de cada teste, foram desenvolvidas as seguintes análises; estatísticas descritivas ou dispersão para morfologia, potencial zeta, propriedades físicas, mecânicas e condutividade elétrica. Análise de frequência para morfologia.

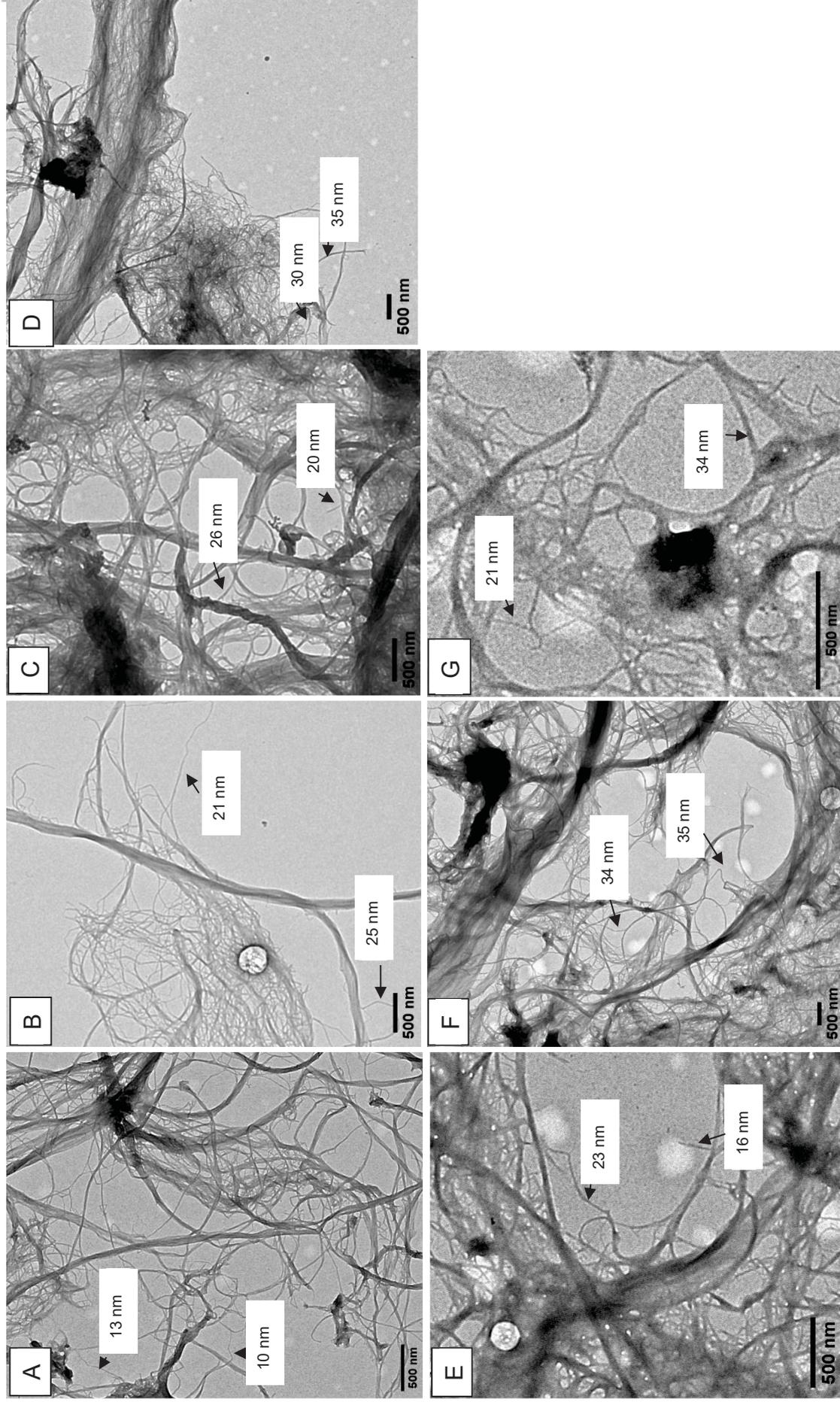
Para potencial Zeta, propriedades físicas, mecânicas e condutividade elétrica foi feito teste de normalidade (*Kolmogorov-Smirnov* ou *Shapiro-Wilk*), de homogeneidade de variância (*Levene*) e teste de diferença de médias para amostras independentes (*Kruskal-Wallis H* para variâncias não homogêneas e ANOVA para variâncias homogêneas). Para analisar as relações entre índice de cristalinidade e as propriedades relacionadas foi realizado um teste de correlação não paramétrico. Utilizou-se a ferramenta IBM SPSS *Statistic 22*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

Na FIGURA 26 são apresentadas as micrografias MET para cada tratamento. As imagens sugerem uma formação de nanorede, que se produz pelas interações e entrelaçamento principalmente entre as CNF que como é conhecido ao longo de sua cadeia expõe inúmeros grupamentos hidroxílicos. Devido às limitações de aumento do equipamento, foi difícil diferenciar claramente a interação entre os dois tipos de materiais usados e o aspecto do grânulo para a CMC nas imagens.

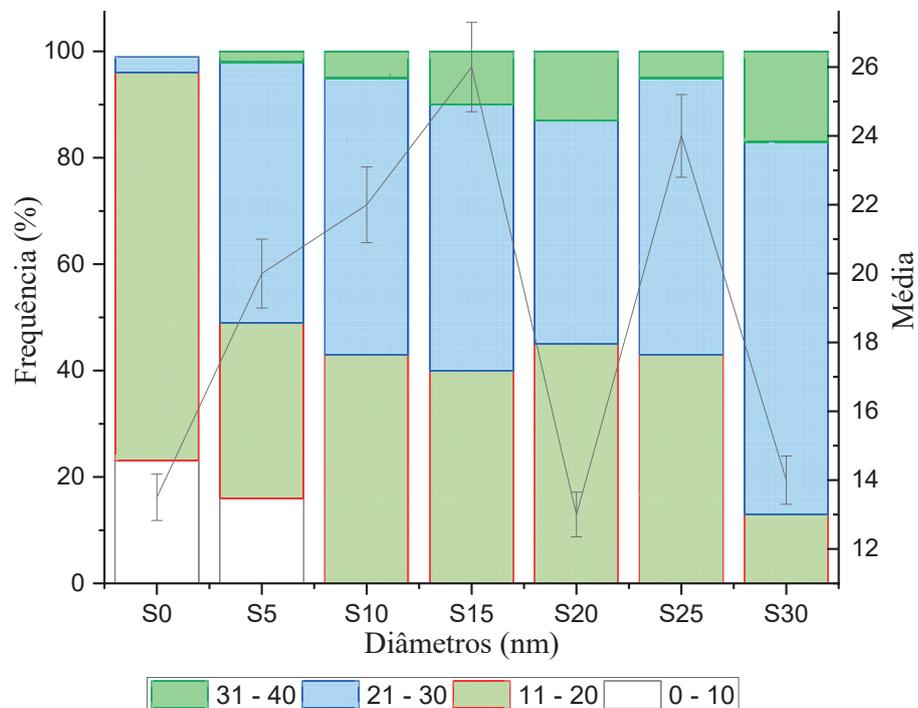
FIGURA 26 - MET DAS SUSPENSÕES. A) S0 COM MEDIDAS; B) S5 COM MEDIDAS; C) S10 COM MEDIDAS; D) S15 COM MEDIDAS; E) S20 COM MEDIDAS; F) S25 COM MEDIDAS; G) S30 COM MEDIDAS



FONTE: O autor (2022).

A partir das micrografias MET foi feita uma análise de frequências diamétricas (FIGURA 27) das estruturas dos materiais deste estudo (barras verticais) e a média do diâmetro das fibras com suas respectivas dispersões. Pode-se observar que a amostra controle (S0) possui uma proporção de diâmetro concentrado entre 0-10 nm e 11-20 nm. À medida que a concentração de CMC aumenta, observa-se um aumento do diâmetro das estruturas nas categorias de frequência, diminuindo a participação da categoria 0-10 nm, e as categorias 11-20 nm e 21-30 nm passam a ter maior participação; já em S30 observa-se maior proporção de 31-40 nm. Isso pode ser explicado pela formação de agregados de NFC e MCC (HUBBE et al., 2017), também faz sentido esperar mais emaranhados entre as fibras especialmente quando estão em médio aquoso, então as partículas alongadas são forçadas a colidir aumentando o grau de aglomeração, devido a isso pode se esperar que o contato celulose - celulose em um composto preparado em condições úmidas possa contribuir para as fragilidades estruturais pois ligações de hidrogênio contribuem para a ligação entre as fibras.

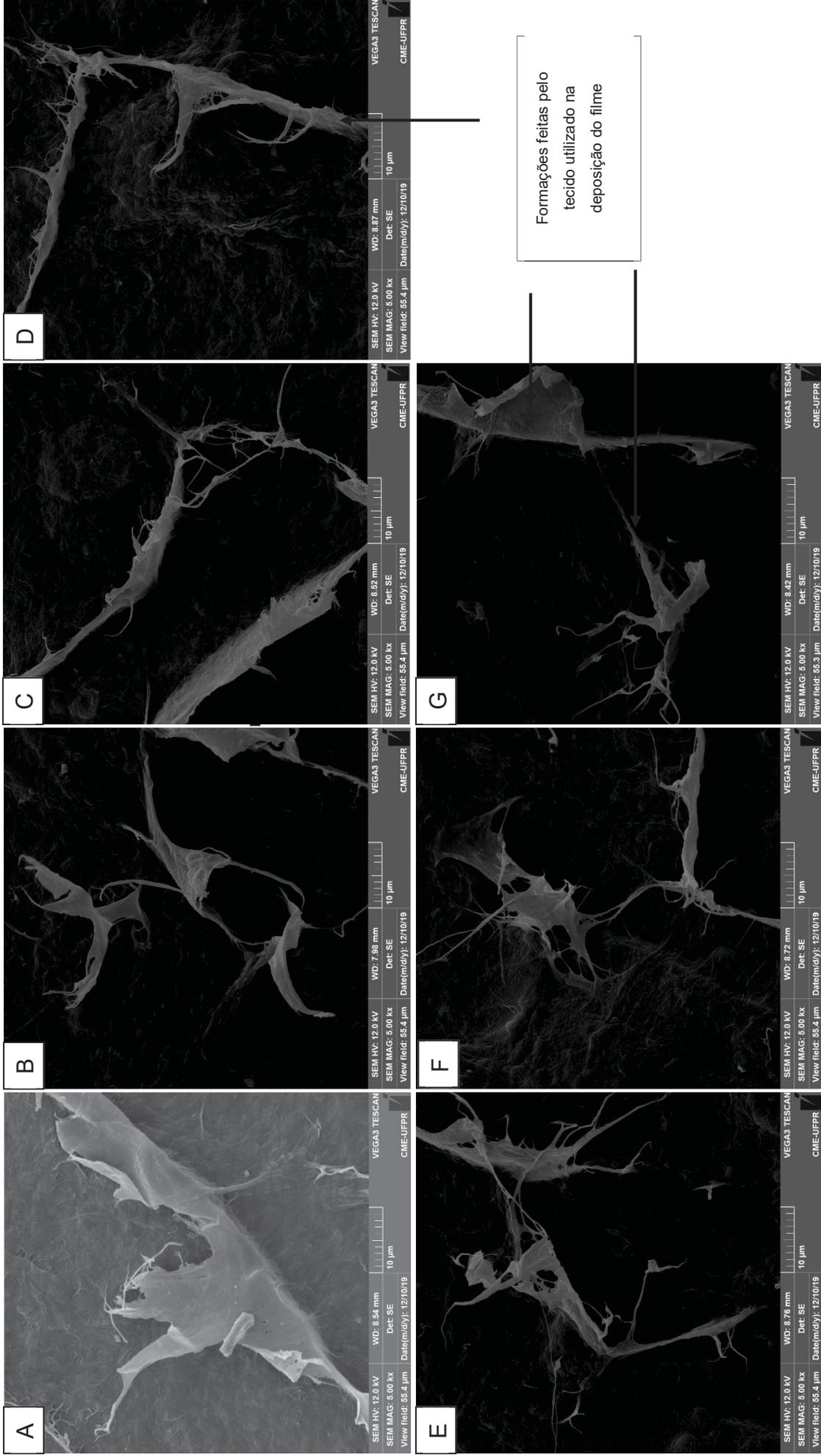
FIGURA 27 - DISTRIBUIÇÃO DIAMÉTRICA DAS ESTRUTURAS DE CNF/CMC



FONTE – O autor (2022).

Na FIGURA 28 são apresentadas parte das micrografias MEV feitas aos filmes, onde é possível observar uma superfície com a impressão do tecido utilizado. Evidenciou-se para os diferentes tratamentos, um material apresentando matriz-reforço de estrutura compactada onde não foi possível observar as microestruturas.

FIGURA 28 - MEV DOS FILMES. A) S0; B) S5; C) S10; D) S15; E) S20; F) S25; G) S30



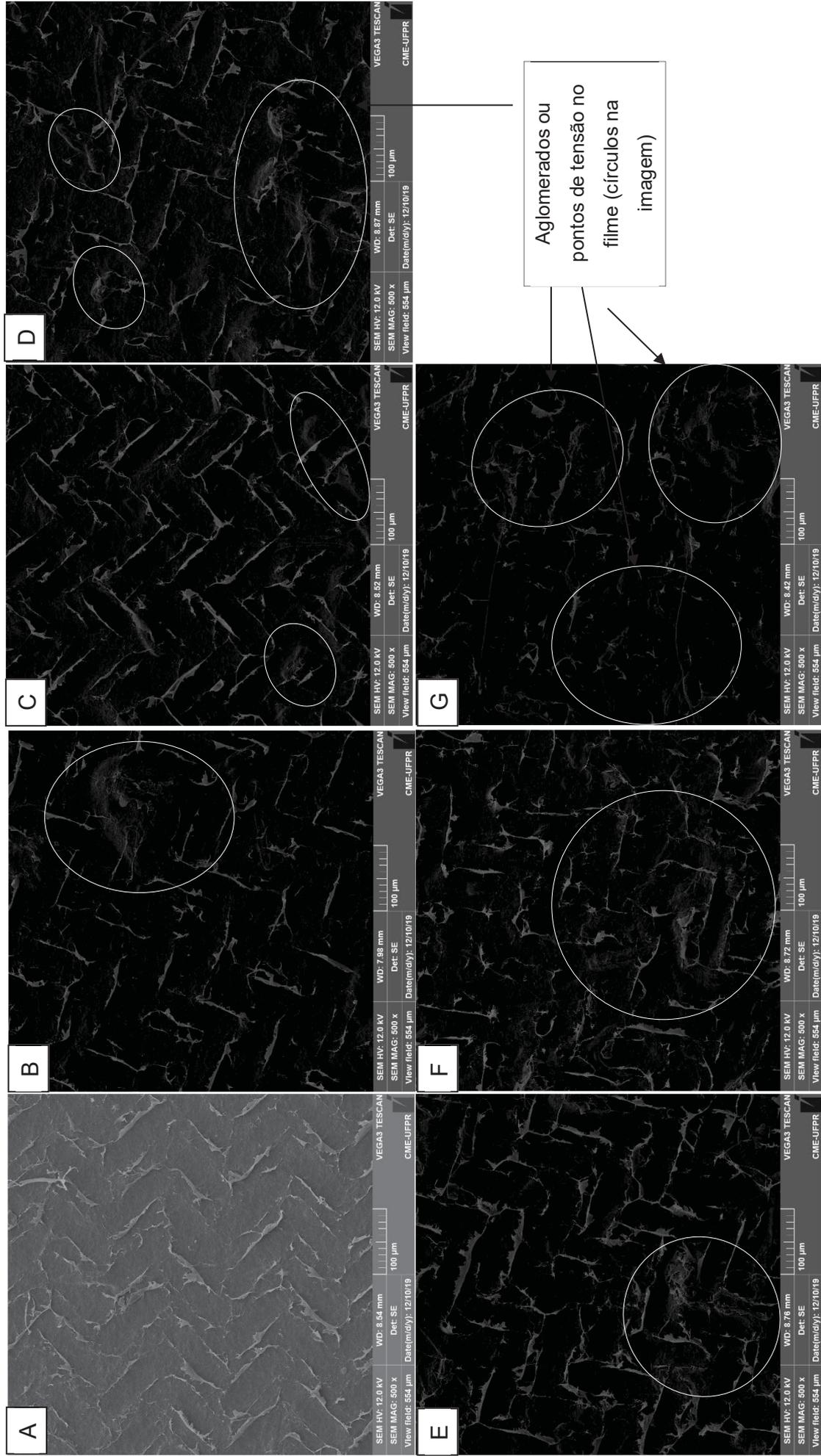
FONTE: O autor (2022).

Na FIGURA 29 são apresentadas também imagens MEV da superfície dos filmes, onde se observou a partir da FIGURA 29B (quando começou a se-adicionar CMC) pontos de tensões ou aglomerados (*clusters*) que ocorrem quando partículas em excesso são adicionadas nas composições (ESPITIA et al., 2013; HUBBE et al., 2017).

De acordo com Hubbe et al. (2017) as nanoceluloses quando usadas como reforço em uma matriz polimérica, apresentam resistência máxima em um certo grau de reforço mas uma diminuição na resistência em altas concentrações, assim, a deterioração dos níveis de reforço mais elevados é por vezes atribuída à aglomerados produzidos, e dizer, um grupo de partículas ou fibras de celulose em uma estrutura pode criar pontos fracos, principalmente se houver ar ou contato direto entre as partículas de celulose sem uma matriz polimérica intermediária, explicado na análise diamétrica das estruturas CNF/CMC (FIGURA 27). Pode se esperar que o contato celulose - celulose em um composto preparado em condições úmidas possa contribuir para as fragilidades estruturais devido as ligações de hidrogênio que contribuem para a ligação entre as fibras.

Pereira (2015) afirma que esses pontos de tensão são áreas propensas à fratura, levando a uma diminuição das propriedades mecânicas do nanofilme que será observado nas propriedades mecânicas que serão explicadas mais adiante.

FIGURA 29 - MEV DAS SUPERFÍCIES DOS FILMES INDICANDO AGLOMERADOS. A) S0; B) S5; C) S10; D) S15; E) S20; F) S25; G) S30



FONTE: O autor (2022).

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

4.2.1 Umidade, gramatura, espessura, densidade aparente e permeância a passagem do ar

A TABELA 4 mostra os valores referidos com os resultados dos ensaios de gramatura, espessura, densidade aparente e permeância a passagem do ar realizados nos filmes. A umidade e a gramatura foram propriedades controladas no laboratório, a gramatura como observado na TABELA 4 não teve diferenças significativas entre as amostras e a umidade média dos filmes se manteve em 9% aproximadamente.

TABELA 4 - PROPRIEDADES FÍSICAS DOS FILMES: GRAMATURA, ESPESSURA, DENSIDADE APARENTE E PERMEÂNCIA A PASSAGEM DO AR

Amostra	Gramatura (g.m ⁻²)	Espessura (µm)	Densidade aparente (g.cm ⁻³)	Permeância a passagem do ar (s/100cm ³)
S ₀	16,69 a ^(10,9)	21,60 a ⁽¹³⁾	0,79 a ^(17,7)	1800 (*)
S ₅	19,33 a ^(7,3)	43,00 e ^(5,1)	0,45 b ^(8,8)	1800 (*)
S ₁₀	20,34 a ^(8,0)	52,40 b ^(9,3)	0,39 bc ^(12,8)	1800 (*)
S ₁₅	19,14 a ^(9,0)	54,60 b ^(5,5)	0,35 c ^(11,4)	1800 (*)
S ₂₀	17,66 a ^(15,12)	57,70 bc ^(7,2)	0,31 c ^(19,4)	1800 (*)
S ₂₅	18,42 a ^(11,1)	61,30 cd ^(7,7)	0,30 c ^(13,3)	1800 (*)
S ₃₀	20,3 a ^(14,8)	63,60 d ^(7,2)	0,32 c ^(15,6)	1800 (*)

FONTE: O autor (2022).

LEGENDA: Letras iguais (colunas) representam medias estatisticamente similares (Tukey). Valores entre parentes são os coeficientes de variação percentual das amostras.

(*) Valor máximo estabelecido pela norma TAPPI T460om-02 para papeis impermeáveis.

Na espessura, observa-se um valor máximo para o filme com maior percentagem de adição de CMC (S30) e um valor mínimo para a amostra testemunha (S0) com uma tendência crescente de acordo com o polinômio de interpolação e o coeficiente de correlação $R^2=80\%$ (FIGURA 30). De acordo com o teste de hipóteses (ANOVA), foram observadas diferenças estatísticas significativas com nível de confiança de 95%.

A espessura dos filmes formados com as menores proporções de CMC foi consideravelmente menor que dos filmes com quantidades maiores, pela coalescência com as partículas de CMC que produz um filme menos uniforme e compacto. Conforme aumenta a incorporação de CMC nos filmes, a taxa das espessuras é maior do que a taxa de aumento da gramatura, devido à maior dimensão da CMC em relação à material matriz de CNF.

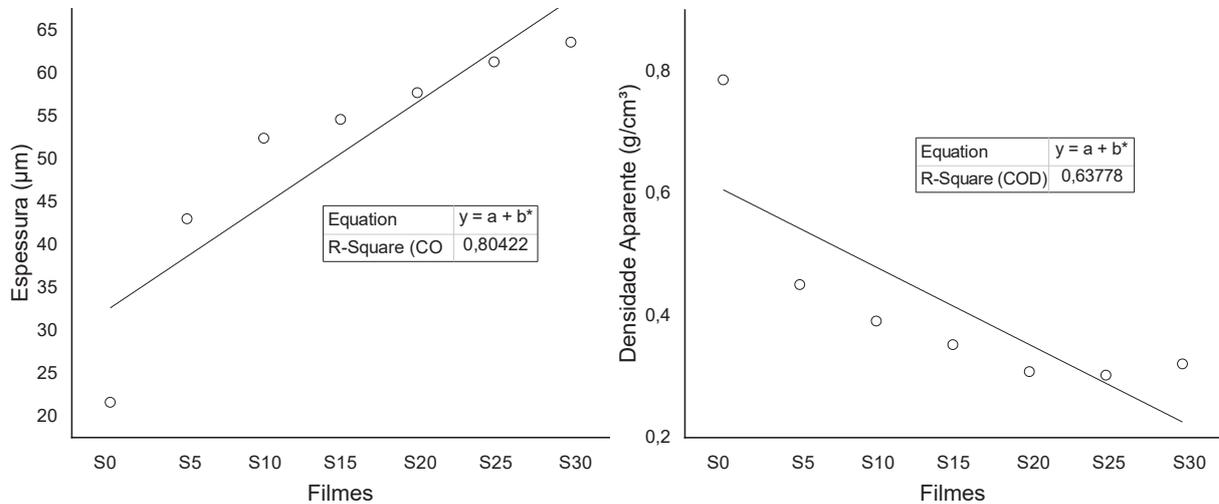
Estudos anteriores já evidenciaram valores de espessura de entre 8 μ - 45 μ para nanofilmes de polpa *Kraft* branqueada (CLARO, 2017).

Caso contrário às espessuras, a densidade possui o valor máximo na amostra testemunha (S0) e o mínimo para o tratamento S30, com uma tendência inversamente proporcional à incorporação de CMC nos filmes de acordo com o polinômio de interpolação e o coeficiente de correlação $R^2=63\%$ (FIGURA 30). Se observaram diferenças estatísticas significativas com nível de confiança de 95%.

A densidade está relacionada com a porosidade do material, quanto mais compactadas as estruturas, o número de ligações de hidrogênio é maior e o filme mais denso, possui influência positiva nas propriedades mecânicas dos filmes quando são mais densos (CLARO, 2017; VIANA et al., 2019).

Através de vários estudos se deram a conhecer valores de densidade aparente de entre 0,29 g.cm^{-3} e 1,08 g.cm^{-3} em nanofilmes de CMF industrial e amido (LENGOWSKI, 2016); valores entre 0,33 g.cm^{-3} e 1,16 g.cm^{-3} para filmes nanoestruturados de polpa *Kraft* (VIANA, 2019) e de 1,21 g.cm^{-3} e 1,26 g.cm^{-3} em filmes nanocelulosicos de açaí (GONZAGA, 2019).

FIGURA 30: MÉDIA DAS PROPRIEDADES ESPESSURA E DENSIDADE APARENTE DOS FILMES



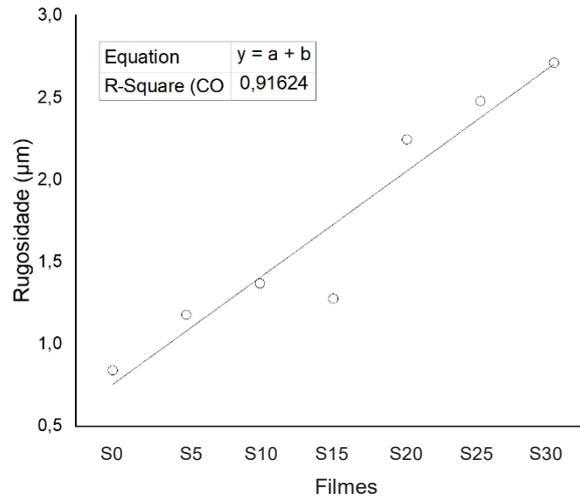
FONTE: O autor (2022).

valor que de acordo com a norma TAPPI T460OM16 caracteriza o material como impermeável, fato que pode ser explicado pela morfologia do material (FIGURA 28), foi observado um filme visivelmente compacto, uniforme e não poroso, a permeabilidade está diretamente relacionada com a porosidade do material, uma morfologia compacta e pouco porosa gera resistência à passagem de ar. Outro fato a ser considerado é a cristalinidade, Hubbe et al. (2017) relatam que alguns pesquisadores mostraram que a adição de reforços de nanoceluloses em filmes poliméricos também é capaz de reduzir a permeabilidade ao oxigênio devido em parte à cristalinidade das nanoceluloses.

4.2.2 Rugosidade

Para a rugosidade média (R_a) dos filmes se observou um incremento de acordo à incorporação da CMC, com valores desde 0,84 µm (S0); 1,18 µm (S5); 1,37 µm (S10); 1,28 µm (S15); 2,25 µm (S20); 2,48 µm (S25) e 2,71 µm (S30). O menor valor foi obtido na amostra testemunha, e o maior, no filme com maior quantidade de CMC (S30), com uma tendência crescente de acordo com o polinômio de interpolação e o coeficiente de correlação $R^2=80\%$ (FIGURA 32).

FIGURA 31: RUGOSIDADE MÉDIA DOS FILMES



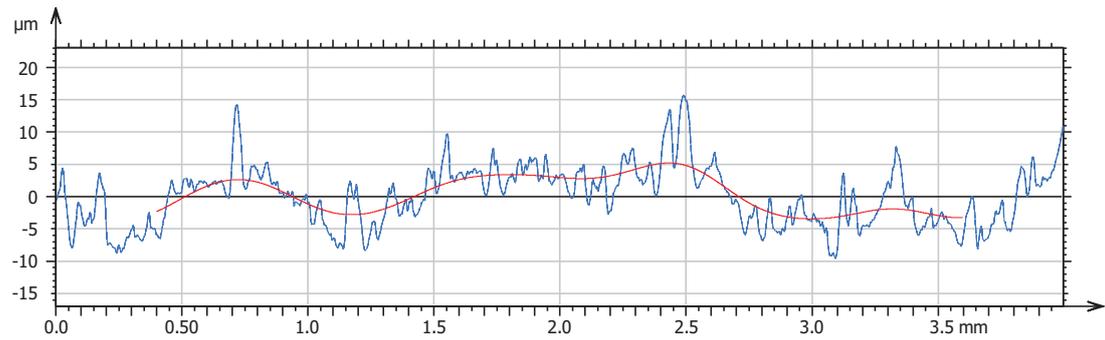
FONTE: O autor (2022).

Pode-se observar como a rugosidade média aumenta notavelmente com o acréscimo das concentrações de CMC nos filmes, atingindo a um valor de mais do triplo (3,23 vezes) no caso das amostras com maior quantidade de CMC (S30) comparado com o valor da rugosidade dos filmes isentos de CMC.

Existe também uma relação com o tamanho das partículas que compõem os filmes, sendo o tamanho das CMC maiores em relação às CNF, diâmetro de 10 - 100 µm e comprimento de 500 - 10000 µm para as CMC versus diâmetro de 2 - 10 µm e comprimento > 10.000 µm para as CNF (OSONG et al., 2016). Portanto, ao aumentar sua participação proporcional na concentração gerou excesso de materiais de maiores dimensões causando aumentos significativos nos valores referenciais para os picos da rugosidade da superfície.

O resultado de rugosidade obtido sequencialmente em cada filme, rendeu um perfil de rugosidade afetado pelas ondulações dos filmes como observado na FIGURA 32.

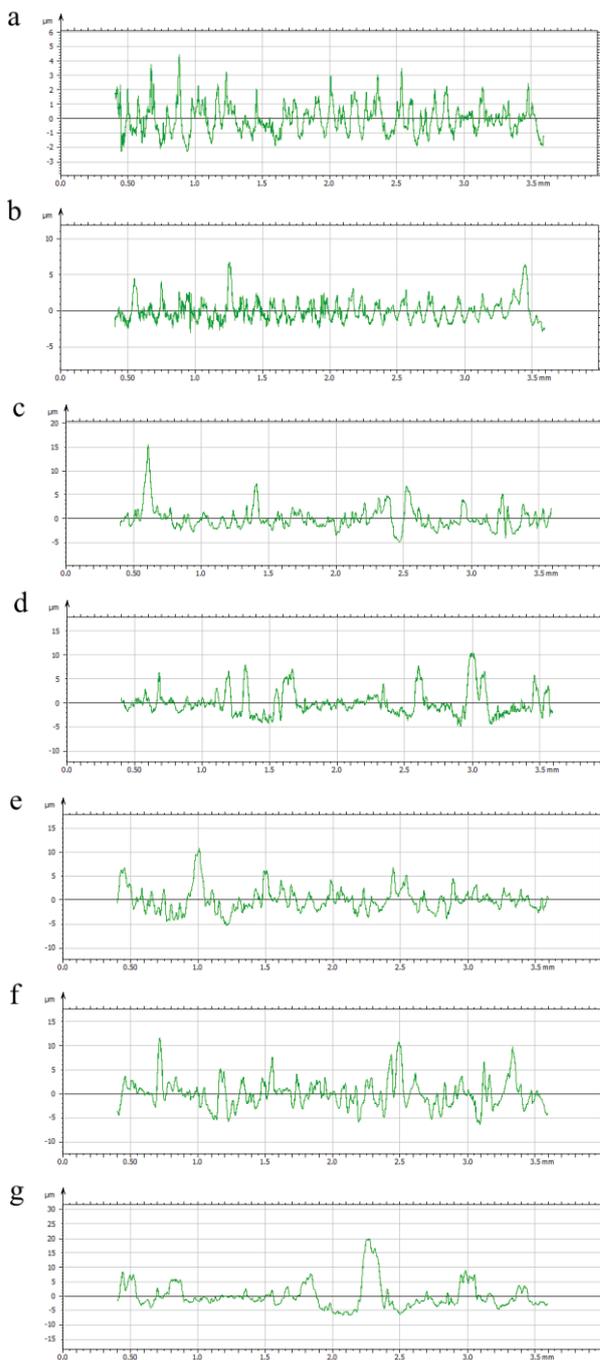
FIGURA 32 – PERFIL DE RUGOSIDADE COM ONDULAÇÕES DOS FILMES



FONTE: O autor (2022).

O resultado da correção feita através de um filtro gaussiano (*cut-off* 0,800 mm, curva vermelha na FIGURA 32) foi eliminar o efeito das ondulações dos filmes e assim, um perfil de rugosidade corrigido foi obtido para cada filme (FIGURA 33).

FIGURA 33: PERFIS DE RUGOSIDADE CORRIGIDOS PARA CADA FILME: A) S0; B) S5; C) S10; D) s15; E) S20; F) S25; G) S30



FONTE: O autor (2022).

4.2.3 Ângulo de contato Aparente

Foi mensurada a molhabilidade à solvente água nos filmes através da análise de ângulo de contato aparente, os resultados são apresentados na TABELA 5.

TABELA 5 - CINÉTICA DE ÂNGULO DE CONTATO PARA ÁGUA EM FILMES

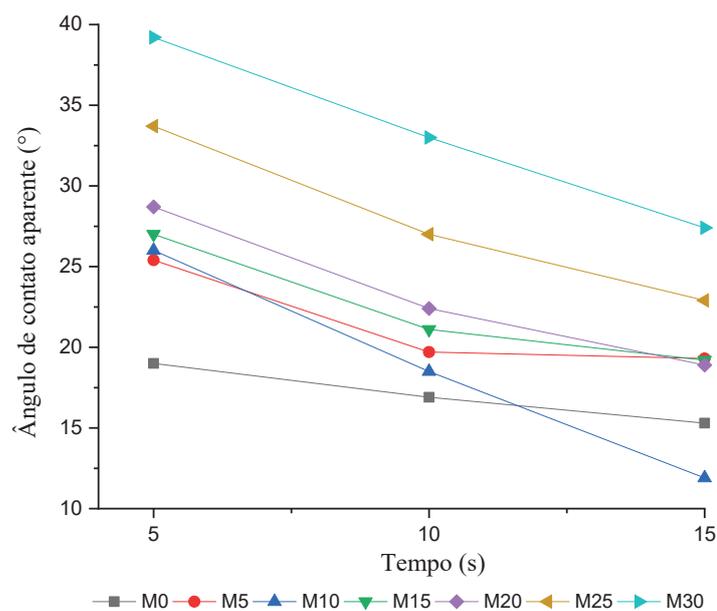
Amostras	5 s	10 s	15 s
S0	19,02 a ^(24,7)	16,91 a ^(10,8)	15,26 ab ^(32,6)
S5	25,43 b ^(30,4)	19,67 a ^(35,9)	19,29 b ^(23,4)
S10	26,00 b ^(26,2)	18,46 a ^(34,6)	11,89 a ^(27,4)
S15	26,96 b ^(23,2)	21,12 ab ^(29,3)	19,24 b ^(29,2)
S20	28,74 bc ^(25,6)	22,41 ab ^(34,7)	18,88 b ^(45,7)
S25	33,69 c ^(16,6)	27,00 bc ^(27,5)	22,90 bc ^(31,8)
S30	39,17 c ^(14,5)	33,03 c ^(24,1)	27,39 c ⁽³⁶⁾

FONTE: O autor (2022).

LEGENDA: Letras iguais (colunas) representam medias estatisticamente similares (Tukey). Valores entre parentes são os coeficientes de variação percentual das amostras.

Através do ângulo de contato, consegue-se examinar as mudanças de energia superficial dos materiais estudados, observando a afinidade com a água, conforme apreciado na FIGURA 34 para os tempos de 5 s, 10 s e 15 s depois da deposição da gota de água para cada filme.

FIGURA 34 - CINÉTICA DE ÂNGULO DE CONTATO APARENTE EM FILMES



FONTE: O autor (2022).

O ângulo de contato é comumente utilizado para descrever a molhabilidade da superfície dos sólidos. Consideram-se hidrofílicos os materiais com ângulo de contato menor que 90° e hidrofóbicos os que são maiores a 90° (POTENCIANO, 2019). As amostras evidenciaram ângulos inferiores a 90 graus, confirmando o caráter hidrofílico do material. Nesse sentido, observando o comportamento do ângulo de contato nos diferentes tratamentos, aparentemente a incorporação da CMC diminuiu a afinidade com a água nas superfícies dos filmes, observando que durante os primeiros 5 segundos o ângulo de contato da amostra S30 foi o maior.

Borsoi et al. (2014) expõem que a CMC não é totalmente hidrofílica, outro autor Steele et al. (2008) descrevem dez tipos de celulose microcristalina, mediante estudo da energia de superfície e as caracterizou como predominantemente não hidrofílicas.

O ângulo de contato é associado diretamente a rugosidade dos filmes e a rugosidade esteve influenciada pela cristalinidade aumentada nos filmes por a adição da CMC. Este fato teve a ver diretamente no comportamento da histerese.

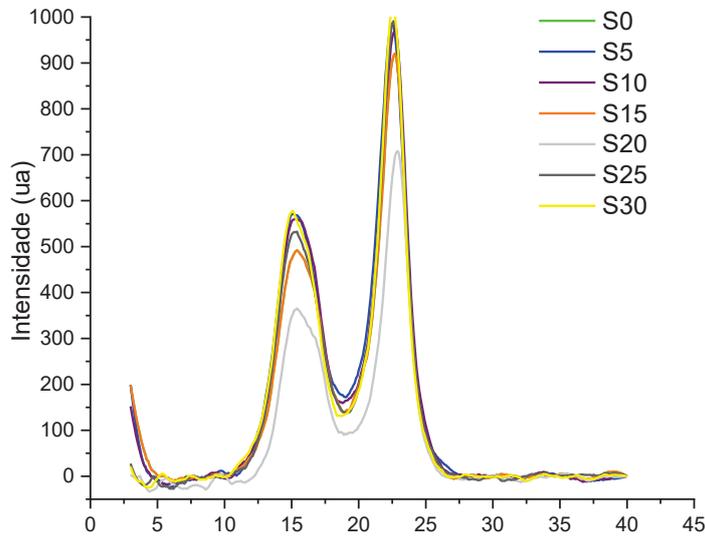
Rodionova et al. (2011) observaram que níveis de rugosidade tem influência nos ângulos de contato de água quando medições são feitas em materiais nanocelulósicos como filmes. De acordo com Hubbe et al. (2017) uma baixa extensão dos efeitos de histerese é atribuível a valores baixos de rugosidade. De acordo a evidências encontradas por Hubbe et al. (2017) entre os anos 2002 e 2011 diversos autores descobriram que medições do ângulo de contato em filmes com nanocristais de celulose mostraram níveis baixos não normais de histerese conforme definido por diferença dos ângulos de avanço e recuo.

4.2.4 Difração de Raios X

Na FIGURA 35 se apresentam os picos cristalinos para os diferentes tratamentos. Todas as amostras exibiram picos 002 $22^\circ \leq \theta \leq 23^\circ$ e 1_{AM} entre $18^\circ \leq \theta \leq 19^\circ$ que é característico da celulose tipo I, também conhecida como celulose nativa, a qual forma sua estrutura por unidades repetidas de β (1-4) D glucopiranososa (ROL et al., 2019). A partir do método de cálculo do índice de cristalinidade desenvolvido por Segal

et al. (1959) se calculou o percentual de celulose cristalina nas amostras, estimando a diferença entre a intensidade do pico cristalino maior (plano 002) e a intensidade mínima entre os dois picos.

FIGURA 35 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA OS FILMES



FONTES: O autor (2022).

Na TABELA 6 são apresentados os respectivos índices de Segal que indicam a cristalinidade para os filmes, calculados a partir dos difratogramas.

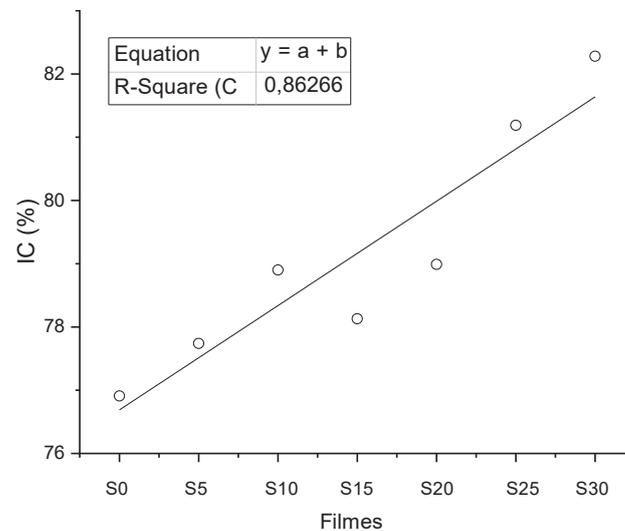
TABELA 6 - ÍNDICE DE SEGAL PARA OS FILMES

Amostra	S ₀	S ₅	S ₁₀	S ₁₅	S ₂₀	S ₂₅	S ₃₀
IC (%)	76,91	77,74	78,90	78,13	78,99	81,19	82,28

FONTES: O autor (2022).

Se observou um valor máximo de 82,28% para o filme S30 (amostra com maior incorporação de CMC) e um valor mínimo de 76,91% para a amostra testemunha (S0), com uma tendência crescente de acordo com o polinômio de interpolação e o coeficiente de correlação $R^2=86\%$ (FIGURA 36).

FIGURA 36 – ÍNDICE DE CRISTALINIDADE CALCULADO PARA OS FILMES



FONTE: O autor (2022).

Como esperado, a adição da CMC em suas diferentes proporções na CNF incrementou o índice de cristalinidade das amostras, comprovando a presença de regiões amorfas na estrutura da CNF, diferente da CMC, que é produzida utilizando mecanismos de hidrólise com ácidos fortes para remover as regiões amorfas e preservar as cristalinas, dessa forma esperou-se que o índice de cristalinidade fosse sempre maior para a CMC. A cristalinidade da celulose microcristalina pode variar entre 65 % e 83 % (MANALS; PENEDO, 2011; TERINTE, 2011).

O aumento do índice de cristalinidade nos filmes, proporcional às quantidades de CMC adicionadas produz um conseqüente aumento nos domínios cristalinos e favorece o desempenho das diferentes propriedades dos materiais avaliados neste estudo.

De acordo com Miranda (2015), quanto mais celulose presente no material, este será mais resistente, no entanto, estudos realizados para correlacionar a estrutura e as propriedades mecânicas das fibras naturais mostraram que o desempenho mecânico das fibras naturais também depende de outros parâmetros estruturais, como número, comprimento e largura das células unitárias, e entre outras o teor de lignina presente. Pereira (2015) afirma que quanto mais elevado o índice de

cristalinidade nos materiais, são mais resistentes à degradação térmica enquanto as regiões cristalinas são menos susceptíveis a ação do calor.

Pode se afirmar que a celulose microcristalina possui grande potencial de aplicações pela sua elevada cristalinidade devido a suas características estruturais e natureza. A influência do índice de cristalinidade nas propriedades avaliadas é observada no decorrer deste estudo, apresentando uma análise de correlação entre o índice de cristalinidade e as propriedades relacionadas posteriormente.

Hubbe (2017) apresenta uma colheita de informações de diversos autores que encontraram que a CNF pode apresentar um índice de cristalinidade entre 60 % e 70 %. No entanto, outras pesquisas apresentaram resultados semelhantes aos deste estudo, Parize et al., (2017) e Lengowski et al. (2018) em estudos realizados a celulose branqueada de *Eucalyptus spp* com índice de cristalinidade reportado de 61 % e 79,22 % respectivamente.

4.2.5 Condutividade elétrica

Na TABELA 7 podem ser visualizados os valores médios da condutividade elétrica para suspensões e filmes de acordo a cada tratamento específico. Observa-se que todas as amostras apresentaram diferenças estatísticas entre suas médias, de forma independente à incorporação de CMC.

Os valores de condutividade dos filmes encontram-se na faixa de materiais isolantes. Isso os torna muito atraentes em materiais nanoestruturados devido à facilidade de incorporação de aditivos, que podem gerar regiões condutoras em filmes isolantes flexíveis.

Maiores valores de condutividade são observados nas suspensões em relação aos filmes, isto se deve à presença de água na suspensão versus filmes anidros. Bem como a natureza das substâncias líquidas que, devido à sua maior distância atômica, apresentam uma maior quantidade de elétrons livres em relação aos sólidos.

TABELA 7: CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM SUSPENSÕES E FILMES (S.m⁻¹)

Amostras	Condutividade elétrica - Suspensões (S.m ⁻¹)	Condutividade elétrica - filmes (S.m ⁻¹)
S0	2,69E-12 a ⁽¹⁵⁾	4,96E-06 a ⁽²⁾
S5	3,96E-12 b ⁽¹⁰⁾	9,61E-06 b ⁽²⁾
S10	1,72E-11 c ⁽⁸⁾	1,24E-05 c ⁽³⁾
S15	1,84E-11 d ⁽⁸⁾	7,85E-06 d ⁽³⁾
S20	4,63E-12 e ⁽¹⁰⁾	6,95E-06 e ⁽³⁾
S25	6,81E-12 f ⁽⁷⁾	8,51E-06 f ⁽³⁾
S30	1,02E-11 g ⁽⁵⁾	5,00E-06 g ⁽³⁾

FONTE: O autor (2022).

LEGENDA: Letras iguais (coluna) representam medias estatisticamente similares (Tukey). Valores entre parentes são os coeficientes de variação percentual das amostras.

Os valores obtidos para a condutividade elétrica dos filmes quanto para as suspensões encontram-se dentro do grupo dos isolantes, já que no caso dos filmes foram encontrados valores homólogos à condutividade elétrica dos vidros (10^{-10} - 10^{-16}) e para as suspensões os valores foram homólogos aos valores de condutividade da água deionizada (10^{-4} - 10^{-6}) (HELMENSTINE, 2021).

Abdel-karim et al. (2018), destaca que o estudo das propriedades elétricas dos nanocompósitos de celulose está em ebulição dentro da comunidade científica, entretanto, não devem ser descartadas diversas abordagens na busca por novas aplicações. Yoon et al. (2006), prepararam membranas poliméricas eletricamente condutoras incorporando nanotubos de carbono de paredes múltiplas em filmes de celulose bacteriana, obtendo uma condutividade medida de $1,4 \times 10^{-1}$ S.m⁻¹, através da dopagem do filme de celulose.

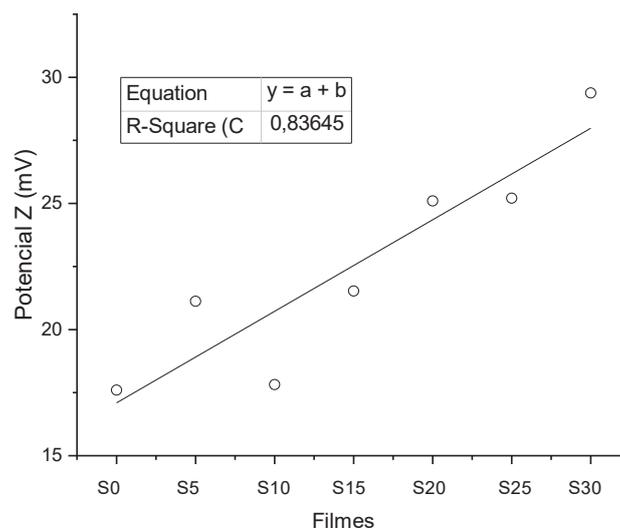
Tao et al. (2021) e Tao et al. (2020), afirmam a celulose, nanocelulose e seus derivados são um substituto promissor para as matrizes dielétricas poliméricas tradicionais. Suas excelentes propriedades mecânicas, propriedades térmicas, transparência e ricas ligações de hidroxila fornecem grande potencial para serem usadas como uma matriz para materiais de alto dielétrico por meio de dopagem. Além disso, sua compatibilidade inerente com polímero orgânico e fácil modificação de processamento também os tornam excelentes aditivos para substratos dielétricos. A tendência das pesquisas é melhorar tanto sua estabilidade térmica, quanto sua resistência à água e às interações interfaciais entre o aditivo e a matriz.

4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

4.3.1 Potencial Zeta

Observou-se um valor máximo de 29,38 para o filme S30 (amostra com maior percentagem de adição de CMC) e um valor mínimo de 17,60 para o filme sem CMC (amostra testemunha - S0), com uma tendência crescente de acordo com o polinômio de interpolação e o coeficiente de correlação $R^2=83\%$ (FIGURA 37). Observa-se que as amostras apresentam valores com dispersão reduzida (entra as amostras) que são evidenciados em CV (%) menores que 10%, o que é característico de amostras homogêneas.

FIGURA 37 - POTENCIAL ZETA (MV) DAS SUSPENSÕES PARA CADA TRATAMENTO



FONTE: O autor (2022).

O aumento do potencial Zeta nas amostras ocorre devido a que as CMC são produzidas por hidrólise ácida de alfa celulose (β -alomorfo) no caso específico da CMC deste estudo com ácido clorídrico, resultando em altas cargas negativas que contribuem com uma dispersão mais homogênea das CMC produzindo uma menor tendência a aglomeração e uma maior estabilidade da suspensão (HINDI, 2017; PEREIRA, 2015).

Outro aspecto importante é a diferença de tamanhos entre nanofibrilas e microcristais de celulose que provavelmente influenciou os diferentes resultados obtidos para potencial Zeta devido aos possíveis entrelaçamentos das estruturas (PALACIOS HINESTROZA et al., 2019; SIQUEIRA et al., 2009).

Na TABELA 8 podem se detalhar os valores médios de potencial Zeta obtidos.

TABELA 8 - POTENCIAL ZETA (MV) DAS SUSPENSÕES PARA CADA TRATAMENTO.

Amostra	S₀	S₅	S₁₀	S₁₅	S₂₀	S₂₅	S₃₀
Média	-17,60a (4,5)	-21,12b (7,3)	-17,82a (2,3)	-21,53b (6,0)	-25,10c (3,2)	-25,21c (5,2)	-29,38d (4,2)

FONTE: O autor (2022).

LEGENDA: Letras iguais representam medias estatisticamente similares (Tukey). Valores entre parenteses são os coeficientes de variação percentual das amostras.

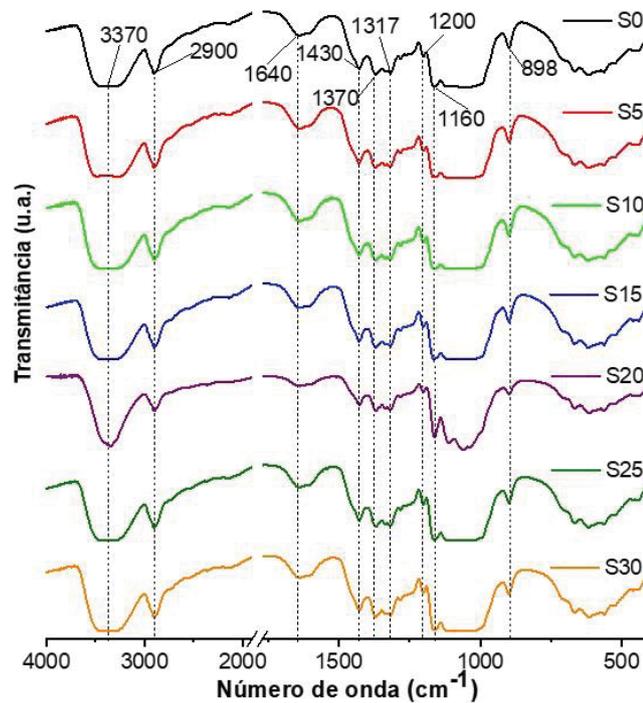
Uma boa estabilidade da suspensão é atribuída a valores entre -30 a +30 mV de potencial zeta (JASMANI; ADNAN, 2017). As amostras S20, S25 e S30 podem ser consideradas moderadamente estáveis devido a que seu potencial Zeta em valor absoluto é maior a 25 mV, quanto as amostras S0, S5, S10 e S15 por apresentar potencial Zeta em valor absoluto menor a 25 mV podem ter tendência a flocular.

O entendimento das cargas superficiais nas formulações é muito importante porque está relacionada com uma boa dispersão das partículas. As amostras que apresentam um baixo potencial Zeta apresentam facilidade a se aglomerar, devido à presença dos grupos OH.

4.3.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os filmes obtidos das suspensões foram submetidos à análise de FTIR com a finalidade de conferir a presença de grupos funcionais. Pode ser observado que o espectro de todos os filmes é muito similar e apresenta bandas características da celulose (FIGURA 38).

FIGURA 38 - FTIR DOS FILMES PRODUZIDOS PARA CADA TRATAMENTO



FONTE: O autor (2022).

Entre as bandas mais significativas encontradas, a banda de 3370 cm^{-1} , que se refere às vibrações de O-H, indica a presença de celulose (DEWES et al., 2018). Ciolacu et al., (2011) observaram que esse pico, característico das ligações de hidrogênio, quando é mais agudo e menos intenso pode ocorrer por às divisões das ligações de hidrogênio “intra” e intermolecular. Em relação a esses eventos, podem se explicar devido à desintegração da celulose em fibras menores (TOZLUOGLU et al., 2017).

A banda de absorção localizada em 2900 cm^{-1} refere-se a vibrações de alongamento do C-H nos grupos funcionais C-H, C-H2 e C-H3. A banda localizada em 1640 cm^{-1} refere-se à adsorção de água.

Em 1430 cm^{-1} foi observado observada uma banda indicando vibrações em C-H2, conhecida como a banda da cristalinidade (LENGOWSKI, 2016).

As bandas encontradas em 1370 cm^{-1} e 1317 cm^{-1} se referem a deformações nos grupos funcionais O-H, CH e CH2, referido à celulose.

A banda observada em 1317 refere-se à torção C-H e é responsável da cristalinidade. O pico observado em 1200 cm^{-1} oferece informações semelhantes às da banda em 3400 cm^{-1} (TOZLOUOGLU et al., 2017).

A banda observada em 1160 cm^{-1} refere-se a vibrações assimétricas e alongamentos nas ligações C-O, C-C e C-O-C.

O pico observado em 898 cm^{-1} fornece informações sobre a vibração do grupo de carbono anomérico de carboidrato C1-H (MANALS; PENEDO, 2011).

Não foram observadas bandas de 1740 cm^{-1} , 1509 cm^{-1} e 1463 cm^{-1} , que oferecem informações sobre a presença de lignina, indicando que os tratamentos aplicados foram eficazes na sua remoção (FREIRE et al., 1998).

4.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

4.4.1 TGA

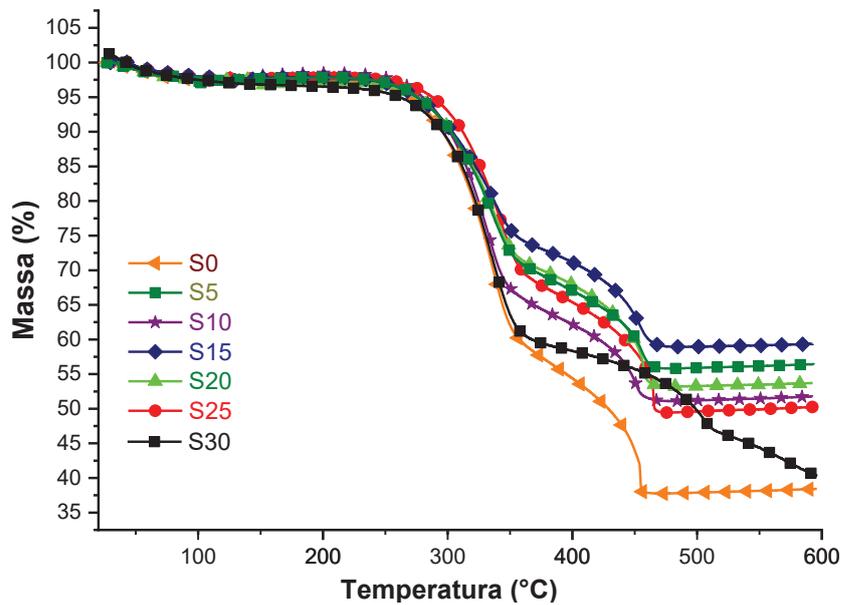
Na FIGURA 39 é apresentado o comportamento térmico das amostras estudadas. Se observou um incremento da temperatura inicial de acordo ao incremento da CMC nas composições, desde 226 °C (S0); 230 °C (S5); 232 °C (S10); 234 °C (S15); 235 °C (S20); 235 °C (S25) e 237 °C (S30), evidenciando maior estabilidade térmica dos filmes de acordo com uma maior concentração de CMC.

Como observado anteriormente, o aumento do índice de cristalinidade nos filmes, proporcional às quantidades de CMC incorporadas produz um consequente aumento nos domínios cristalinos e favorece o desempenho das diferentes propriedades dos materiais. Já outros autores observaram que quanto mais elevado o índice de cristalinidade nos materiais, são mais resistentes à degradação térmica devido a que as regiões cristalinas são menos susceptíveis a ação do calor (PEREIRA, 2015; LENGOWSKI, 2016)

A estabilidade térmica é considerada uma característica relevante para que filmes nanoestruturados sejam considerados como materiais de reforço eficazes em diferentes aplicações.

A temperatura típica de processamento de materiais termoplásticos é superior a 200°C, portanto, os materiais nanoestruturados cada vez mais utilizadas como reforços devem ser avaliadas quanto essa propriedade (PEREIRA, 2015). Temperatura superior aos 220 °C é um valor referencial requerido para embalagens principalmente para produtos alimentícios (MANALS; PENEDO, 2011).

FIGURA 39 - CURVA TGA DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS FILMES



FONTE: O autor (2022).

Como observado na TABELA 9, o primeiro evento térmico ocorre a maior perda de massa que ocorreu entre as temperaturas 226 °C (S0) e 400 °C (S30), assim como a degradação da celulose que inicia em torno aos 220° (ANDRADE et al., 2019). Entre as faixas de temperatura 378 °C (S10) e 525 °C (S30) ocorreu o segundo evento de degradação, observando uma redução da perda de massa de acordo com a incorporação de CMC, passando de uma perda de massa de 62 % para S0 até 21 % para S30.

TABELA 9 - TEMPERATURAS DOS INTERVALOS DE DEGRADAÇÃO DOS FILMES

Intervalos de degradação térmica (°C)						
Amostra	Primeira degradação			Segunda degradação		
	T onset	T max	T min	T onset	T max	T min
S0	226	337	385	385	454	485
S5	230	337	382	394	455	494
S10	232	336	378	378	455	506
S15	234	332	383	395	451	504
S20	235	336	375	383	456	486
S25	235	344	385	396	463,1	483,5
S30	237	335	400	417	506	525

FONTE: O autor (2022).

4.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

4.5.1 Resistência a tração, alongamento e arrebentamento

Observa-se na TABELA 10 valores referentes aos resultados dos ensaios de tração, alongamento e arrebentamento realizados nos filmes em função da variação das concentrações de CNF - CMC. Em todos os casos, os valores máximos achados foram para as amostras isentas de CMC.

TABELA 10 - TRAÇÃO, ALONGAMENTO E ARREBENTAMENTO NOS FILMES

Amostra	Tração (MPa)	Alongamento (mm)	Arrebentamento (kPa)
S0	20,88 a ^(16,3)	2,46 a ^(16,5)	97,51 a ^(32,7)
S5	17,97 ab ^(19,2)	1,39 b ^(38,8)	102,76 a ^(9,1)
S10	17,46 ab ^(23,5)	1,16 b ^(34,1)	103,09 a ^(10,2)
S15	18,46 ab ^(26,1)	1,18 b ^(34,9)	81,64 b ^(18,5)
S20	14,54 b ⁽²⁸⁾	1,04 b ^(26,5)	63,99 c ^(18,8)
S25	16,06 b ^(33,2)	1,33 b ^(32,5)	44,81 d ^(29,3)
S30	16,25 b ^(27,4)	1,22 b ⁽³⁰⁾	43,99 d ^(18,8)

FONTE: O autor (2022).

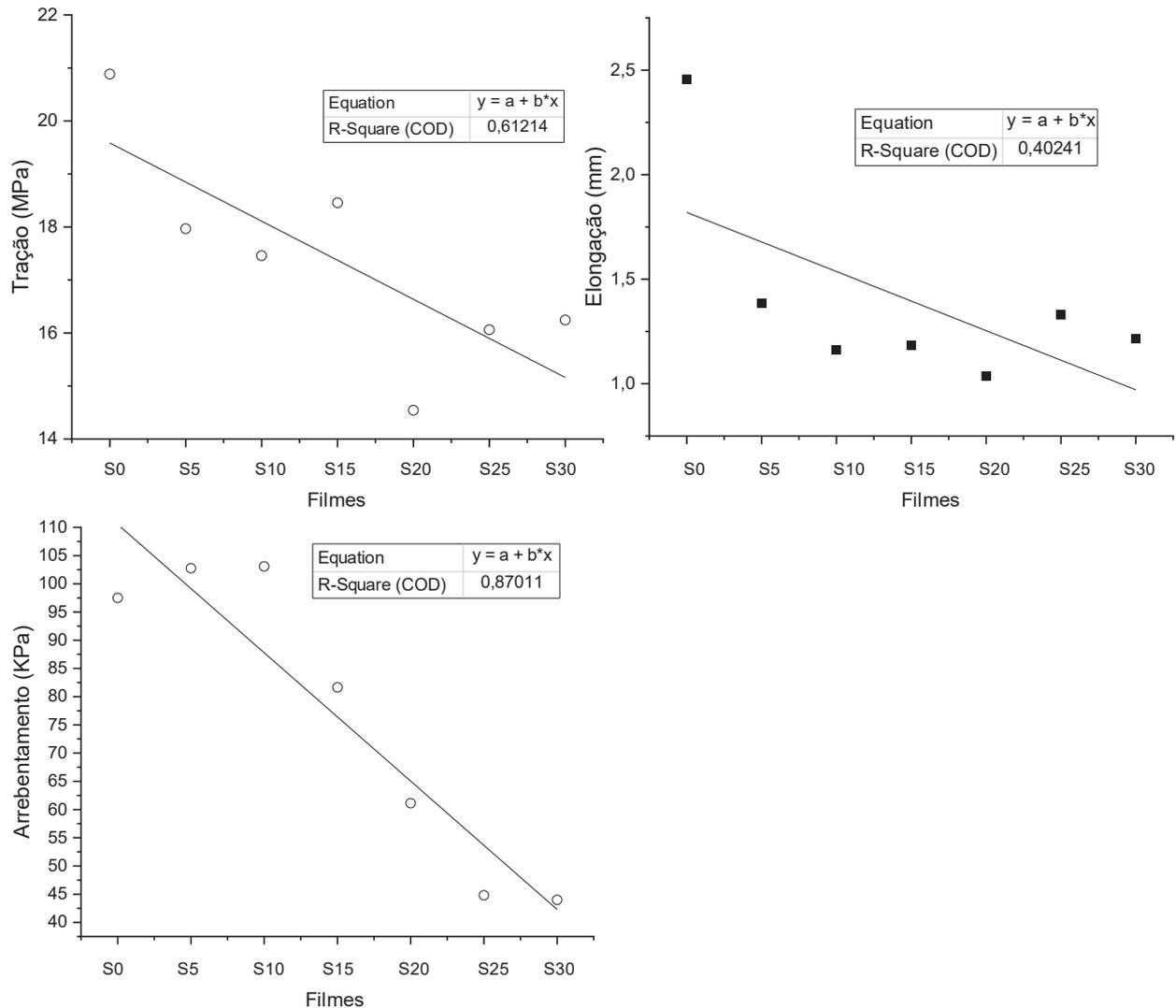
LEGENDA: Letras iguais (colunas) representam medias estatisticamente similares (Tukey). Valores entre parentes são os coeficientes de variação percentual das amostras.

A FIGURA 40 mostra que a resistência à tração apresentou uma tendência inversamente proporcional à concentração de CMC de acordo com um coeficiente de correlação $R^2=0,61$. De acordo com o teste de hipóteses (ANOVA), foram observadas diferenças estatísticas significativas com nível de confiança de 95%, e através do teste de Tukey observou-se que se formaram 2 grupos de amostras estatisticamente semelhantes. Isso nos permite afirmar que quando a CMC é incorporada até um valor de 15%, não há evidência estatística suficiente para rejeitar a hipótese nula de médias iguais, portanto, assume-se média igual entre os tratamentos.

Para os ensaios de resistência ao alongamento, observou-se uma notável redução nos resultados obtidos nas amostras com adição de CMC em relação à amostra testemunha (isenta de CMC) (FIGURA 40). O alongamento apresentou uma tendência inversamente proporcional à concentração de CMC com um coeficiente de correlação $R^2=0,40$. Observou-se uma queda nos resultados entre S0 e S5, para depois mostrar uma aparente estabilização da tendência. Isso pode ser corroborado com o teste de Tukey, onde foram formados dois grupos com variâncias semelhantes, o que nos permitiu afirmar com um nível de confiança de 95% que incorporando 5% de CMC, o alongamento se comportou estatisticamente diferente da amostra testemunha, mas independente da concentração adicionada de CMC, ou seja, de 5% a 30%, dentro dessa faixa são consideradas médias estatisticamente semelhantes.

O arrebentamento apresentou também uma tendência inversamente proporcional à concentração de CMC com um coeficiente de correlação $R^2=0,87$. De acordo com o teste de hipóteses (ANOVA), foram observadas diferenças estatísticas significativas com nível de confiança de 95%, observou-se e através do teste de *Tukey* a formação de quatro grupos de amostras estatisticamente semelhantes.

FIGURA 40 - RESISTÊNCIA A TRAÇÃO, ALONGAMENTO E ARREBENTAMENTO NOS FILMES



FONTE: O autor (2022).

As propriedades mecânicas são parâmetros de controle da qualidade em nanomateriais. Quando um material de grande área superficial como a CMC é adicionado em outro, produz ligações na interface da matriz que permite uma melhor distribuição do estresse, respeito a este fato Pereira (2015) avaliou misturas CNF-CNC e demonstrou que à medida que aumentava as proporções CNC na matriz CNF resultou em nanocompósitos compactos, mas com queda nas propriedades de tração e alongamento na ruptura em consequência ao excesso de componentes com menor razão de aspecto.

Espera-se que devido a um índice de cristalinidade alto, as propriedades mecânicas sejam melhoradas, no entanto conforme explicado por Miranda (2015), o aumento do índice de cristalinidade favorece o desempenho mecânico dos nanomateriais, mas depende também de outros parâmetros estruturais, por exemplo o número, comprimento e largura das estruturas ou presença de outros componentes estruturais quanto a lignina e hemiceluloses.

De acordo com os resultados obtidos neste estudo, o material estudado apresentou uma dispersão relativamente boa em água e uma alta cristalinidade, essas duas características lhe conferem qualidades para apresentar um bom desempenho em propriedades de tração, alongamento ou arrebentamento, mas aparentemente o excesso de nanopartículas nos filmes ou aglomerados observados quando adicionada à CMC a partir de 5% (S5), afetaram o desempenho mecânico dos filmes formados, por esse motivo a dispersão da CMC na matriz compromete os valores das propriedades de resistência.

De modo geral ocorreram perdas nas propriedades de resistência a tração, alongação e arrebentamento.

A densidade também pode ter influenciado as propriedades mecânicas dos filmes, esta propriedade foi em decréscimo quando incorporada a CMC nas diferentes proporções, isso significa que o material com acréscimo nas concentrações de CMC provavelmente ficou mais poroso por ser menos denso, afetando de forma negativa o desempenho das propriedades mecânicas

O valor obtido neste estudo referido a tração para a amostra S0 foi similar ao conseguido por Pereira (2015) em filme de CNF. Ele adicionou três diferentes proporções de CNC a matriz de CNF e observou um decréscimo no valor referido a tração quando incorporada a CNC, similar ao acontecido com a adição de CMC neste estudo a partir de da adição de 5% (S5).

4.5.2 Microdureza e Modulo de elasticidade dos filmes

Os ensaios de microindentação foram realizados para determinar o comportamento superficial dos filmes sob cargas de penetração, representadas pela dureza superficial ou microdureza *Vicker* e o módulo de elasticidade por instrumenta o (indenta o *Knoop*). Esses parâmetros são considerados indicadores da resistência mec nica de revestimentos, filmes ou camadas finas, pois permitem obter uma aproxima o das propriedades do revestimento independentemente da matriz, base ou suporte que cont m o filme (TREJO et al. 2021).

Os resultados obtidos (Tabela 11) mostram um aumento nos valores de microdureza *Vicker* e módulo de elasticidade nos filmes com uma marcada influência da cristalinidade nos resultados obtidos, corroborado na FIGURA 41, onde se observa uma tendência linear crescente com a incorpora o da CMC.

TABELA 11 – MICRODUREZA VICKER E MODULO DE ELASTICIDADE NOS FILMES

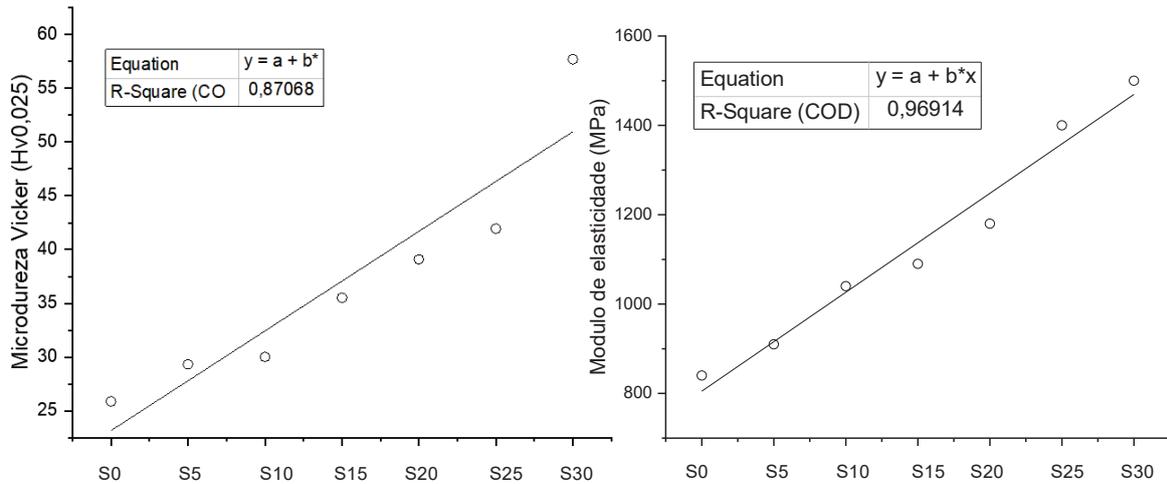
Amostra	Microdureza Vicker (MPa)	Modulo de elasticidade (MPa)
S0	25,88 a ⁽³⁾	840 a ⁽³⁾
S5	29,34 b ⁽¹⁾	910 b ⁽²⁾
S10	30,03 b ⁽¹⁾	1040 c ⁽³⁾
S15	35,52 c ⁽²⁾	1090 d ⁽²⁾
S20	39,09 d ⁽²⁾	1180 e ⁽³⁾
S25	41,94 d ⁽³⁾	1400 f ⁽²⁾
S30	57,69 e ⁽¹¹⁾	1500 g ⁽²⁾

FONTE: O autor (2022).

LEGENDA: Letras iguais (colunas) representam medias estatisticamente similares (Tukey). Valores entre parentes são os coeficientes de varia o percentual das amostras.

Ao avaliar a taxa de aumento da microdureza versus a taxa de aumento do modulo de elasticidade, observa-se uma diferença marcante entre a taxa de crescimento da microdureza *Vicker* (92,654) em rela o   taxa de crescimento de módulo de elasticidade (2,2195). Isso implica que para a mesma mudança de magnitude no eixo das abcissas, a taxa de crescimento no eixo das ordenadas será marcadamente mais rápida para a microdureza *Vicker* do que para o módulo de elasticidade.

FIGURA 41 – MICRODUREZA VICKER E MODULO DE ELASTICIDADE NOS FILMES



FONTE: O autor (2022).

Incrementos da microdureza *Vicker* em materiais, implica uma maior resistência mecânica superficial sob ações externas como a penetração por outro material, essa característica é um primer indicador da resistência ao atrito (desgaste pela abrasão), porém, também é um indicador de maior tendência a quebra pela rigidez superficial.

O modulo de elasticidade, é um indicador da capacidade que um material tem para absorver deformações não permanentes (elásticas) ante ações externas na superfície; a elevação dos valores nesta propriedade é consistente com o afirmado por Iwamoto (2007), que expõe que o modulo de elasticidade depende diretamente da cristalinidade do filme, em consequência, fazendo referência aos resultados obtidos para os filmes de composição CNF-CMC, objeto deste estudo, com teor de microcristais na composição da matriz, o torna um material com elevada cristalinidade e rigidez, o qual permitiu a confecção de filmes com valores elevados nas propriedades modulo de elasticidade e microdureza, levando a consideração a importância de entender a fragilidade dos filmes com base nos resultados obtidos para microdureza quando aumentadas as concentrações de CMC na matriz de CMF.

Os valores obtidos neste estudo são consistentes com os encontrados por Pereira (2015) no estudo de filmes CNF-CNC com variações nas porcentagens de CNC, observando um valor para o filme de CNF de 858,70 MPa referido ao módulo de elasticidade, valor que aumentou com a adição dos nanocristais, similar ao encontrado neste estudo para filme CNF - CMC de 840 MPa para S0 (amostra testemunha) com aumentos consequentes as adições de CMC. A máxima carga de CNC aplicada por Pereira (2015) foi de 12% alcançando um valor no módulo de elasticidade de 5.933,94 MPa valor que representa mais de 5 vezes o obtido para filmes CNF-CMC deste estudo (1.090 MPa) com carga de 15 %.

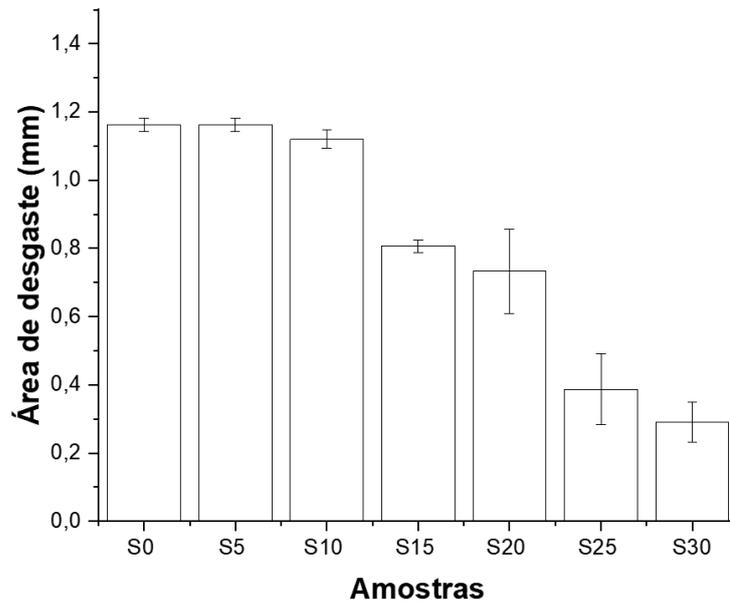
Veigel et al. (2014) avaliaram a través de nanoindentação filmes de acrilato-poliuretano com adição de dois tipos de nanocelulose (microfibrilada e nanocristal) em diferentes proporções, encontrando melhoras nos valores de dureza e de módulo de elasticidade nos filmes, destacando o efeito positivo da presença de celulose nas suspensões nas propriedades mecânicas e informaram um valor perto dos 1.700 MPa e de 75 MPa como valores máximos encontrados nos ensaios dos filmes que avaliaram para o módulo de elasticidade e nanodureza respectivamente. O valor reportado encontra-se perto do atingido pela amostra S30 (1.500 MPa e 57,69 MPa respectivamente) que contém a maior porcentagem de CMC.

4.5.3 Análise Tribológico

Foram feitas cinco repetições para cada ensaio de desgaste em cada amostra, procurando espaçar suficientemente cada réplica no filme para não afetar as áreas próximas a cada teste.

A FIGURA 42 mostra que, apesar do aumento do coeficiente de variação (CV%) nas amostras S20 e S25, em relação aos outros tratamentos, a resposta da área desgastada foi bastante homogênea entre elas.

FIGURA 42 – MÉDIA DA ÁREA DE DESGASTE EM FILMES

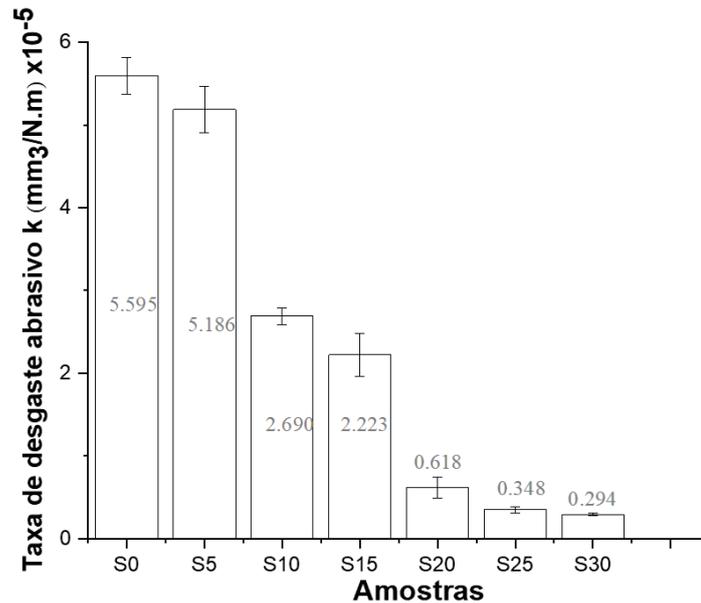


FONTE: O autor (2022).

Ao detalhar esses valores, pode-se observar que, para valores baixos de CMC (como no caso de concentrações de 5 %), a redução em a taxa de desgaste foi de apenas 7 % em relação à amostra de controle (isenta de CMC). Com a participação de 10% da CMC nos filmes, a taxa de desgaste é reduzida em 52 %. Mais drasticamente, isso ocorre ao comparar filmes isentos de CMC com relação às concentrações mais altas de CMC (30%), onde é observada uma redução na taxa de desgaste pela abrasão em 95 %. Neste último ponto, a alta rugosidade produziu uma quantidade maior de descontinuidade na superfície de contato (interface tribológica). Portanto, a área de contato específica é menor que a área de contato aparente, causando maior pressão entre os picos da rugosidade dos filmes e a esfera de aço. Como os filmes são muito mais macios que a esfera de aço, tendem a deformações predominantemente elásticas, o que resulta em uma redução do desgaste, corroborado com os incrementos de microdureza e modulo de elasticidade por instrumentação com o incremento das concentrações de CMC.

Em relação à taxa de desgaste abrasivo (FIGURA 43), pode-se ver como diminui significativamente à medida que aumenta a participação das CMC nos filmes.

FIGURA 43 – TAXA DE DESGASTE ABRASIVO NOS FILMES

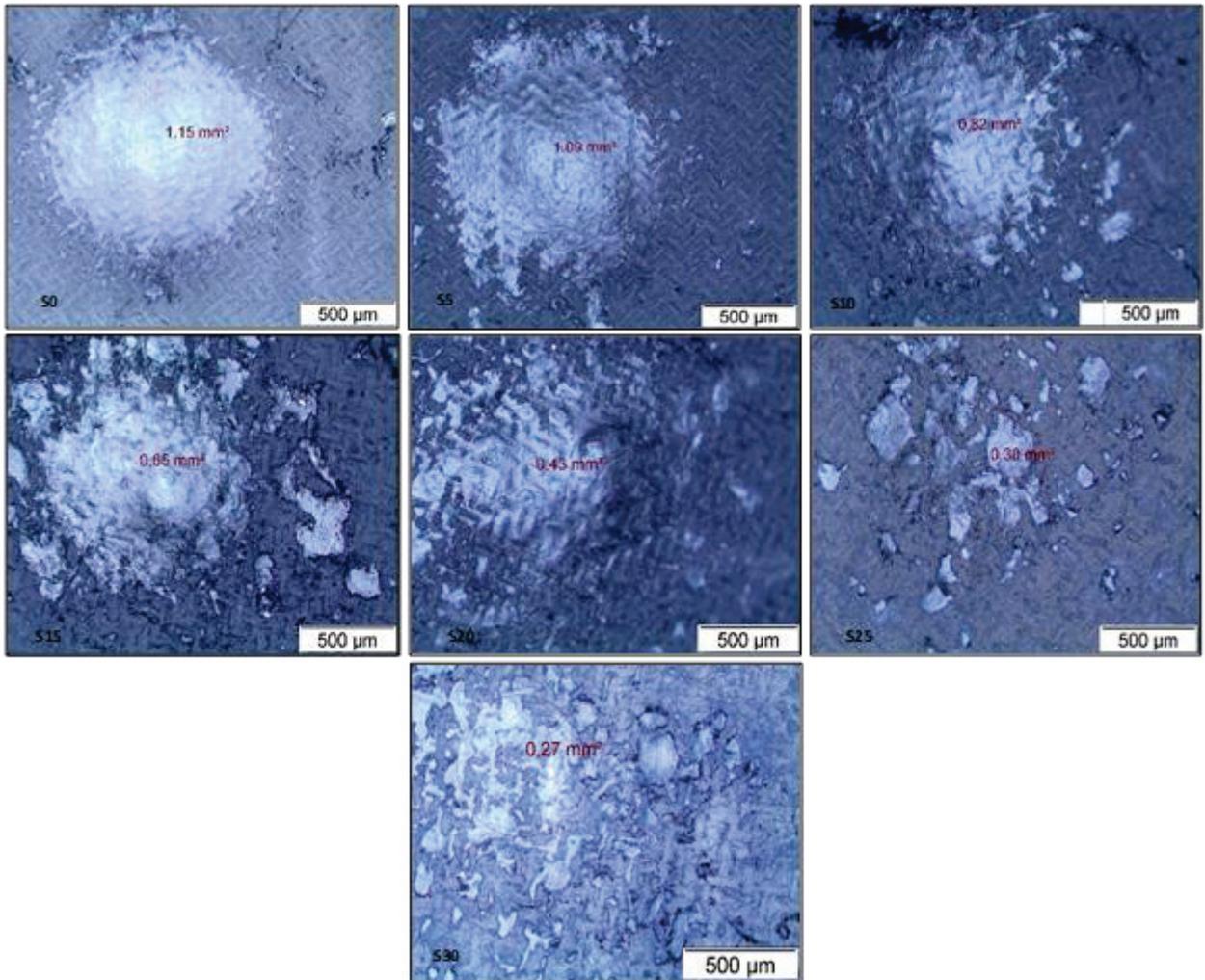


FONTE: O autor (2021).

É importante retomar o relatado por Masood et al. (2017), onde apontaram que os nanocompósitos de poliestireno de alto impacto (HIPS) reforçados com partículas de sílica em uma concentração de 50% demonstraram melhor desempenho tribológico comparado com outras concentrações de sílica ($k \cong 7 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$). No caso de filmes feitos com misturas de CNF e CMC (material orgânico, biodegradável e de fontes renováveis), comparativamente exibiram benefícios tribológicos igualmente destacados, ao apresentar valores de desgaste abrasivo mais baixos que os HIPS/sílica (menor taxa de desgaste específica) apesar de ter diferentes parâmetros operacionais em seus testes de desgaste.

Na FIGURA 44, a redução progressiva do desgaste dos filmes pode ser observada à medida que a concentração de CMC aumenta.

FIGURA 44 - AREA DE DESGASTE DOS FILMES



FONTE: O autor (2022).

4.5.4 Análise de correlação

Na TABELA 12 se apresenta uma análise de correlação estatística entre o índice de cristalinidade (Segal) e as propriedades relacionadas. Se observa uma correlação positiva entre o índice de cristalinidade com a espessura, o potencial Zeta, o TGA, o ângulo de contato, a rugosidade, a microdureza e o módulo de elasticidade; isso significa que o aumento do índice de cristalinidade tem incidência no incremento dos valores de essas propriedades.

Por sua vez evidenciou-se uma correlação negativa entre o índice de cristalinidade com a taxa de desgaste e o arrebentamento. É dizer quando o índice de cristalinidade aumenta, ambas experimentam uma redução em seus valores.

TABELA 12 - ANÁLISE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON

Propriedades relacionadas	Correlação Pearson com Índice de Cristalinidade	Sig.
Taxa de desgaste	-0,837*	0,019
Rugosidade média	0,929**	0,002
Microdureza	0,919**	0,003
Modulo Elasticidade	0,974**	0,000
Espessura	0,797*	0,032
Densidade Aparente	-0,668	0,101
Potencial Z	0,847*	0,016
TGA	0,826*	0,022
Angulo Contato	0,967**	0,000
Tração	-0,664	0,104
Elongação	-0,490	0,264
Arrebentamento	-0,844*	0,017

* Existe uma correlação entre os valores com 95% de confiabilidade.

**Existe uma alta correlação entre os valores com 99% de confiabilidade.

FONTE: O autor (2022).

A análise apresentada, ratifica e resume os resultados obtidos para cada propriedade avaliada e a estreita relação com o índice de cristalinidade de acordo a cada tratamento.

A celulose microcristalina possui grande potencial de aplicações pela sua elevada cristalinidade. A influência do índice de cristalinidade nas propriedades avaliadas neste estudo foi observada no decorrer do estudo, esteve refletida numa melhora da defloculação de partículas nas suspensões, da mesma forma, foi observado aumentos na resistência à degradação térmica dos filmes. A rugosidade esteve influenciada pela cristalinidade aumentada nos filmes por a adição da CMC e com o aumento das rugosidades, influenciou-se diretamente o comportamento da histerese nas medições de ângulo de contato nos filmes. A espessura dos filmes formados com as menores proporções de CMC foi consideravelmente menor que dos filmes com quantidades maiores, pela coalescência com as partículas de CMC.

O arrebatamento, ao diminuir paralelamente aos incrementos de CMC evidenciou uma correlação negativa, e, apesar de ter observado um comportamento inversamente proporcional as concentrações de CMC nas amostras, a análise não evidenciou correlação estatística com tração e alongação.

Se confirma a estreita relação entre a microdureza, o módulo de elasticidade e a taxa de desgaste abrasivo com a cristalinidade dos filmes, como indicadores indiretos da resistência que experimenta um material ao desgaste abrasivo, apesar de que por uma alta rugosidade tenha se produzido uma quantidade maior de descontinuidade na superfície de contato (interface tribológica). Com o incremento do módulo de elasticidade, os filmes experimentam deformações predominantemente elásticas, o que resulta em uma redução do desgaste com o incremento do índice de cristalinidade.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Em função dos resultados obtidos no estudo, foi possível concluir:

- Foi evidenciado um aumento proporcional da frequência diamétrica das estruturas nas suspensões e de acordo a cada tratamento com a incorporação da CMC.
- As espessuras mantiveram uma relação proporcional crescente conforme a incorporação da CMC nos filmes, enquanto a densidade apresentou uma relação inversamente proporcional, devido ao fato da taxa de crescimento da espessura serem muito maior do que a taxa de crescimento da gramatura, a qual foi possível controlar e estatisticamente não teve alteração.
- De acordo com o teste *Gurley*, os filmes podem ser considerados impermeáveis.
- A rugosidade média da superfície foi diretamente influenciada pela incorporação da CMC nos filmes, atingindo valores até três vezes maiores em concentrações de 30% de CMC, em comparação a filmes isentos de CMC.
- Houve uma relação diretamente proporcional entre rugosidade e ângulo de contato, pois quanto maior a rugosidade, maior o ângulo de contato.
- Um aumento no índice de *Segal* foi observado nos filmes de acordo com a incorporação da CMC nas suspensões, passando de um valor em S0 de 76,91 % a S30 de 82,98 %, equivalente a um incremento porcentual de 7 %, devido à alta quantidade de áreas cristalinas na CMC.
- Os valores obtidos tanto para a condutividade elétrica dos filmes quanto para as suspensões encontram-se dentro do grupo dos isolantes.
- Foram obtidas variações com tendência crescente nos valores do potencial Zeta (valor absoluto), atingindo desde valores característicos de suspensões instáveis - floculadas para S0 de -17,60 a valores próximos a suspensões estáveis - defloculadas para S30 de -29,38 com a incorporação da CMC.
- Os filmes, apresentaram estabilidade térmica superior aos 220 °C o que os torna uma alternativa de material nanoestruturado e orgânico para aplicações em embalagens que requerem integridade térmica.

- Os resultados relacionados a resistência mecânica de tração, alongação e arrebentamento dos filmes apresentaram redução nos valores com a adição do material de reforço CMC na matriz CNF.
- Os filmes com a adição de CMC incrementavam de forma muito mais acelerada sua microdureza superficial que o módulo de elasticidade.
- Filmes nanoestruturados podem oferecer um desempenho tribológico contra o desgaste induzido por abrasão em condições secas (sem lubrificação).
- A taxa específica de desgaste nos filmes foi inversamente proporcional as concentrações das CMC; é comparável aos filmes de origem sintética. Isso mostra que os filmes nanoestruturados, podem oferecer importantes vantagens tribológicas, como revestimentos de reforço em papeis, papelões e/ou embalagens, em condições secas.
- A análise estatística mostrou uma alta correlação positiva entre o aumento do índice de cristalinidade com a espessura, o potencial *Zeta*, o TGA, o ângulo de contato, a rugosidade, a microdureza e o módulo de elasticidade, e correlação negativa com a taxa de desgaste e o arrebentamento

Sugere-se as recomendações seguintes:

- Os filmes elaborados podem ter potencial para diversas aplicações no setor químico e de materiais como em revestimentos, embalagens e na composição de uma gama de materiais termoplásticos pela sua estabilidade térmica superior aos 200 °C, assim como na produção de dispositivos eletrônicos pela característica de material isolante além da estabilidade térmica.
- Poderiam se direcionar pesquisas futuras para investigar alternativas para melhorar as propriedades mecânicas assim como as propriedades de barreira em filmes nanoestruturados de CNF e CMC; da mesma forma testar nanopartículas naturais ou sintéticas (de amido ou grafito) que possam ser incorporados como lubrificantes sólidos e sejam capazes de atuar em filmes anidros no estudo do desgaste abrasivo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-KARIM, AM.; SALAMA, AH.; HASSAN, ML. Electrical conductivity, and dielectric properties of nanofibrillated cellulose thin films from bagasse. *J Phys Org Chem*, v. 31:e3851, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/poc.3851>. Acesso em: 05 abr. 2022.

ABRAE. Estudo ABRE macroeconômico da embalagem e cadeia de consumo. Disponível em: <https://www.abre.org.br/dados-do-setor/2020-2/>. Acesso em: 26 abr. 2021.

ADEL, A.; ABD EL-WAHAB, Z.; IBRAHIM, A.; AL-SHEMY, M. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part II: Physicochemical properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 83, n. 2, p. 676–687, 2011.

AFINKO Soluções em Polímeros. Disponível em: <https://afinkopolimeros.com.br/o-que-e-microscopia-eletronica-mev/>. Acesso em: 06 out. 2021.

ANDRADE, T.; BITENCOURT, W.; BOMTEMPO, F.; ALVES, F.; BARBOSA, R.; GUARDA, E. Enzymatic cellulose hydrolysis for glucose obtainment using ionic liquid as a solvent medium. *Revista Virtual de Química*, v. 11, n. 1, p. 310–325, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190022> Acesso em: 06 mai. 2021.

BORSOI, C. et al. FUNCIONALIZAÇÃO DA CELULOSE MICROCRISTALINA COM POLIANILINA. 21o CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 2014. Anais.

BRAVO, O. Endurecimiento superficial de una aleación base Fe-Cr-Ni: Cinética de crecimiento y caracterización mecánica de capas boruradas. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Instituto Politécnico Nacional. Unidad Profesional Zacatenco. México.

BUENO D., G; GOMES C., E. T. Princípios e aplicações de análise térmica. São Carlos: USP-Instituto de química de São Carlos, 2012. Relatório técnico.

CANEVAROLO, S. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo, 2017.

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. A vision of wood structure, composition, and biodegradation. *Química Nova*, v. 32, n. 8, p. 2191–2195, 2009. Sociedade Brasileira de Química. Disponível em: <http://www.scielo.br/j/qn/a/g9LMKTVzkCkFWHj5NJ9XGwv/abstract/?lang=en> Acesso em: 23 abr. 2021.

CHU, Y.; SUN, Y.; WU, W.; XIAO, H. Dispersion Properties of Nanocellulose: A Review. *Carbohydrate Polymers*, v. 250, 116892, 2020

CIOLACU, D., FLORIN, C. AND VALENTIN, P. Amorphous cellulose – structure and characterization. *Cellulose chemistry and technology*, v. 45, p. 606–614, 2011.

CLARO, F. C. *Elaboração e caracterização de filmes a partir de nanofibrilas de celulose vegetal*. 2017. Dissertação (Mestrado Engenharia e Ciência dos Materiais). Curitiba. Disponível em: <https://hdl.handle.net/1884/52568> Acesso em: 15 jun. 2021.

DEAQUIZ O.; YULI A.; MORENO M. Producción y biosíntesis de fibras vegetales. Una revisión. *Conexión Agropecuaria JDC*, v. 6, n. 1, p. 29–42, 2016.

DEWES, I.; SCHEFFLER, G.; PAVAN, F.; MAZZOCATO, A. Espectroscopia no infravermelho na análise da composição química de diferentes genótipos de *Trifolium repens*. 28 Congresso Brasileiro de Zootecnia. 2018. Anais.

DÍAZ, F. *Tribología: Fricción, Desgaste y Lubricación*. Monterrey, México, 2007.

DUFRESNE, A. Preparation and Properties of Cellulose Nanomaterials. *Cellulose Nanomaterials*, v. 5, n. 3, p. 1–13, 2020.

DUSASTRE, V.; MARTIRADONNA, L. Materials for sustainable energy. *Nat. Mater*, v.16, p. 15-15, 2017.

ESPITIA, P. J. P., SOARES, N. F. F., TEÓFILO, R. F., COIMBRA, J. S. R., VITOR, D. M., BATISTA, R. A., FERREIRA, S. O., ANDRADE, N. J., MEDEIROS, E. A. A. Physical–mechanical and antimicrobial properties of nanocomposite films with pediocin and ZnO nanoparticles. *Carbohyd Polym*, v. 94, p. 199-208, 2013.

FANG, Z.; HOU, G.; CHEN, C.; HU, L. Nanocellulose-based films, and their emerging applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 23, n. 4, p. 100764, 2019.

FARUK, O.; BLEDZKI, A.; FINK, H.; SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science*, v. 37, n. 11, p. 1552–1596, 2012.

FOUAD, H.; KIAN, L.; JAWAID, M.; ALOTAIBI, M.; ALOTHMAN, O.; HASHEM, M. Characterization of Microcrystalline Cellulose Isolated from *Conocarpus* Fiber. *Polymers*, v. 12, p. 2926, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym12122926> Acesso em: 26 jun. 2021.

FREIRE, M.; REYES, F.; CASTLE, L. Estabilidade térmica de embalagens de poli tereftalato de etileno (PET): determinação de Oligômeros. *Polímeros*, v. 8, p. 46–53, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0104-14281998000100007> Acesso em: 14 dez. 2021.

FRENCH, A. D. Increment in evolution of cellulose crystallinity analysis. *Cellulose*, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03172-z>. Acesso em: 14 set. 2021

GALKIN, M.; SAMEC, J. Lignin Valorization through Catalytic Lignocellulose Fractionation: A Fundamental Platform for the Future Biorefinery. *ChemSusChem*, v. 9, n. 13, p. 1544–1558, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cssc.201600237> Acesso em: 21 nov. 2021.

GÓMEZ, M. Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros. 2005. Tese (Doutorado Engenharia Mecânica). Universidade de Barcelona. Espanha.

GONZAGA B., DAYSE. Tratamentos químicos das fibras do mesocarpo de açaí para a produção de filmes de nanocelulose e nanocompósitos de quitosana. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal). Belém. Disponível em: <http://repositorio.ufra.edu.br/jspui/handle/123456789/677>. Acesso em: 15 jun. 2021.

GONZÁLEZ, A. Estudio de la influencia de las propiedades físicas y mecánicas en el comportamiento tribológico de recubrimientos duros para herramientas de corte y procesamiento de Polietileno. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade de Antioquia, Colombia.

HELMENSTINE, A. Table of Electrical Resistivity and Conductivity. *Science Notes*, Disponível em: <https://sciencenotes.org/table-of-electrical-resistivity-and-conductivity/>

HINDI, S. Microcrystalline Cellulose: The Inexhaustible Treasure for Pharmaceutical Industry. *Nanoscience and Nanotechnology Research*, v. 4, n. 1, p. 17–24, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.12691/nnr-4-1-3> Acesso em: 04 fev. 2020.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. Princípios de Análise Instrumental. 6. ed. Porto Alegre, 2009.

HUBBE, A.; FERRER, A.; TYAGI, P.; YIN, Y.; SALAS, C.; PAL, L.; ROJAS, O. Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: A review. *BioResources*, v. 12 n. 1, p. 2143–2233, 2017.

HUSSIN, M.; TRACHE, D.; CHUIN, C.T.H.; NURUL FAZITA, M.R.; MOHAMAD HAAFIZ, M.K.; HOSSAIN, M.S. Extraction of Cellulose Nanofibers and Their Eco-friendly Polymer Composites. *Sustainable Polymer Composites and Nanocomposites*, p. 653-691, 2019.

HUANG, X.; XIE, F.; XIONG, X. Surface-modified microcrystalline cellulose for reinforcement of chitosan film. *Carbohydrate Polymers*, v. 201, p. 367–373, 2018.

International Organization for Standardization (ISO) NBR NM ISO 1924-2:2012: Paper - Paper and board - Determination of tensile properties Part 2: Constant rate of elongation method (20 mm/min). Ginebra, 2012.

International Organization for Standardization (ISO) NBR NM ISO 2758:2007: Paper - Determination of bursting strength. Ginebra, 2007.

International Organization for Standardization (ISO) ISO/TS 20477:2017: Nanotechnologies — Standard terms and their definition for cellulose nanomaterial. Ginebra, 2017.

International Organization for Standardization (ISO) ISO 4287:2002: Rugosidade: Método do perfil. Termos, definições e parâmetros da rugosidade. Ginebra, 2002.

International Organization for Standardization (ISO) ISO 26424:2016: Determination of the abrasion resistance of coatings by a micro-scale abrasion test. Ginebra, 2016.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Applied Physics A*, v. 89, n. 2, p. 461-466, 2007.

JASMANI, L.; ADNAN, S. Preparation, and characterization of nanocrystalline cellulose from *Acacia mangium* and its reinforcement potential. *Carbohydrate Polymers*, v. 161, p. 166–171, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.12.061> Acesso em: 04 fev. 2021.

JIANG, F; LI, T; LI, Y; ZHANG, Y; GONG, A; DAI, J; HITS, E; LUO, W; HU, L. Wood-based nanotechnologies toward sustainability. *Adv. Mater*, v. 30, p. 1703453, 2018.

JOHN, M.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, v. 71, n. 3, p. 343–364, 2008.

JRS PHARMA. Aglutinantes de imagens SEM. JRS Pharma. Disponível em: https://www.jrspharma.com/pharma_en/resources/sem-images/binders.php. Acesso em: 02 mai. 2019.

KARGARZADEH, H.; HUANG, J.; LIN, N.; AHMAD, I.; MARIANO, M.; DUFRESNE, A.; THOMAS, S.; ANDRZEJ, G. Recent developments in nanocellulose-based biodegradable polymers, thermoplastic polymers, and porous nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, v. 87, p. 197-227, 2018.

KIM, J.; SHIM, B.; KIM, H.; LEE, Y.; MIN, S.; JANG, D.; ABAS, Z.; KIM, J. Review of nanocellulose for sustainable future materials. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing - Green Technology*, v. 2, n. 2, p. 197–213, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40684-015-0024-9>

KLEMM, D.; SCHMAUDER, H.; HEINZE, T. Cellulose, in *Biopolymers: Biology, Chemistry, Biotechnology, Applications, Polysaccharide*. Wiley-VCH, v. 6, p. 275, 2002.

KLOCK, U.; BOLZON, G.; HERNANDEZ, J.; SULATO, A. *Química da Madeira (3a. Edição revisada)*. Disponível em: <http://www.marioloureiro.net/ciencia/biomass/quimicadamadeira.pdf> Acesso em: 06 abr. 2019.

KONSTANTINOVA, S.; SEMKINA, L.; ANIKUSHIN, B.; ZUIKOV, A.; GLAGOLEVA, O.; VINOKUROV, V. Natural Polymer Additives for Strengthening Packaging Materials. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, v. 55, n. 5, p. 561–567, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10553-019-01067-9> Acesso em: 14 ago. 2020.

KRISHNA, V.; WU, K.; SU, D.; MAXIM, CH.; JIAN, W.; PEREZ, A. Nanotechnology: Review of concepts and potential application of sensing platforms in food safety. *Food Microbiology*, v. 75, p. 47–54, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fm.2018.01.025>. Acesso em: 25 jul. 2020.

LEMO, A.; MARTINS, R. Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos Poliméricos à Base de Poli (Ácido Lático) e Fibras Naturais. *Polimeros: Ciência e Tecnologia*, v. 24, p. 190–197, 2014.

LENGOWSKI, E. C. Formation and characterization of films with nanocellulose. Tese (Doutorado Engenharia Florestal), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/47372/R%20-%20T%20-%20ELAINE%20CRISTINA%20LENGOWSKI.pdf?sequence=1>

LENGOWSKI, E. C. Caracterização e predição da cristalinidade da celulose. Dissertação (Mestrado Engenharia Florestal), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/34600/R - D - ELAINE CRISTINA LENGOWSKI.pdf?sequence=1&isAllowed=y> Acesso em: 17 mai. 2019.

LENGOWSKI, E.; BONFATTI, E.; SATYANARAYANA, K. Chapter 5 Nanocellulose-Improved Food Packaging. 2020.

LENGOWSKI, E.; MUNIZ, B.; NISGOSKI, S.; MAGALHÃES, W. Cellulose acquirement evaluation methods with different degrees of crystallinity. *Scientia Forestalis/Forest Sciences*, v. 41, n. 98, p. 185–194, 2013.

LOMBARDO, C. Técnicas de Pulpificación. Mérida: Universidade de Los Andes, 2004.

MANALS, E.; PENEDO, M. Thermogravimetric and differential thermal analysis of different plant biomass. *Tecnología Química*, v. 31, n. 2, p. 180–190, 2011.

MANSUR - DOCPLAYER. Caracterização de materiais e interfaces. Disponível em: <https://docplayer.com.br/3984094-Copyright-prof-dr-herman-s-mansur-2011-caracterizacao-de-materiais-e-interfaces.html>
MASOOD M.; HEREDIA G.; CESERACCIU L.; PALAZON F.; ATHANASSIOU A.; BAYER I. Superhydrophobic high impact polystyrene (HIPS) nanocomposites with wear abrasion resistance. *Chem. Eng. J.*, v. 322, p. 10–21, 2017.

- MATA, M.; ANGLADA, M.; ALCALÁ, J. Medición in situ de propiedades mecánicas mediante microindentación instrumentada. *Anales de mecánica de la fractura*. v. 18, 2001.
- MATTEUCCI, F. et al. Deployment and exploitation of nanotechnology nanomaterials and nanomedicine. *AIP Conference Proceedings*, v. 1990, p. 20016, 2018.
- MEJÍA, M.; CUESTA, D.; GALEANO, M.; ESCOBAR, N.; GALEANO, U.; HOYOS, L.; ZAPATA, J.; ORTIZ, I.; BOTERO, L. Protocolos para caracterización de tejidos conformados por nanofibras. Universidade Pontificia Bolivariana, 2019. Disponível em: <http://doi.org/10.18566/978-958-764-753-2>
- MELO, P. Estudo das Propriedades Físico – Mecânicas do Papel a ser submetido ao 4o EETCG - Encontro de Engenharia e Tecnologia dos Campos Gerais. 4o Encontro de Engenharia e Tecnologia Dos Campos Gerais. 2008.
- MENESES, A. Modelación del comportamiento de capas duras bajo cargas de indentación. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Instituto Politécnico Nacional. México.
- MERCI, A.; URBANO, A.; GROSSMANN, M.; TISCHER, C.; MALI, S. Properties of microcrystalline cellulose extracted from soybean hulls by reactive extrusion. *Food Research International*, v. 73, p. 38–43, 2015.
- MIGRANOV, M., MIGRANOV, M., MINIGALEEV, S. Tribological properties of multilayer coatings for cutting tool. *J. Frict. Wear*, v. 39, n. 3, p. 245–250, 2018.
- MIRANDA, C. et al. Efeito dos tratamentos superficiais nas propriedades do bagaço da fibra de piaçava *Attalea funifera* Martius. *Química Nova*. v. 38, n. 2, p. 161-165, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140303> Acesso em: 7 abr. 2021.
- MOON, R. J., POHLER, T., & TAMMELIN, T. *Handbook of Green Materials: Bionanomaterials: Separation Processes, Characterization and Properties* World Scientific Publishing, 2014.
- MOUSA, M.; DONG, Y.; DAVIES, I. Recent advances in bionanocomposites: Preparation, properties, and applications, Taylor & Francis, v. 65, n. 5, p. 225–254, 2016. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00914037.2015.1103240> Acesso em: 23 jul. 2020.
- NOGI, M.; IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A.; YANO H. Optically transparent nanofiber paper. *Adv. Mater*, v. 21, p. 1595-1598, 2009.
- OSONG, S. H., NORNGREN, S., AND ENGSTRAND, P. Processing of wood- based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review. *Cellulose*, v. 23, p. 93–123, 2016.

PALACIOS, H.; HERNÁNDEZ, A.; ESQUIVEL, M.; TORIZ, G.; ROJAS, O.; SULBARÁN, B. Isolation and Characterization of Nanofibrillar Cellulose from Agave tequilana Weber Bagasse. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2019/1342547> Acesso em: 13 nov. 2020.

PARIZE, S.; OLIVEIRA, E.; WILLIAMS, T.; WOOD, D.; AVENA-BUSTILLOS, R.; KLAMCZYNSKI, P.; GLENN, M.; MARCONCINI, M.; MATTOSO, H. Solution blow spun nanocomposites of poly (lactic acid)/cellulose nanocrystals from Eucalyptus kraft pulp. *Carbohydrate Polymers*, v. 174, p. 923–932, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.07.019> Acesso em: 09 dez. 2019.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S. *Introdução à Espectroscopia*. Tradução de: Barros, Pedro. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PERESIN, S.; VARTIAINEN, J.; KUNNARI, V.; KALJUNEN, T.; TAMMELIN, T.; QVINTUS, P. Large-Scale Nanofibrillated Cellulose Film: an Overview on Its Production, Properties, and Potential Applications. *Proceeding of the 4Th International Conference on Pulping, Papermaking and Biotechnology (Icppb 12)*, v. I and II, p. 891–895, 2012.

PÉREZ, M. *Tribología Integral*. México. Editorial Limusa. 2011.

PEREIRA, R. *Caracterização e aplicações de celuloses nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC)*. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal). Viçosa. Disponível em: <https://locus.ufv.br/handle/123456789/6239>. Acesso em: 15 jun. 2021.

PINTO, C.; PIMENTA, M. *Nanociências e Nanotecnologia*. *Parcerias Estratégicas*, n. 18, p. 9–21, 2004.

POLICOM. Disponível em: <https://policom.ufsc.br/espectroscopia-de-infravermelho/>. Acesso em: 06 out. 2021.

POTENCIANO, N. *Bionanocompósito formado por polihidroxitbutirato e nanofibras de celulose de fibras do rami*. 2019. Tese (PhD. em Ciência Florestal). Curitiba. Disponível em: <https://locus.ufv.br/handle/123456789/6239>.

POTULSKI DC. *Influence of nanocellulose on the physical and mechanical properties of primary and recycled paper from Pinus and Eucalyptus*. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal). Curitiba. Disponível em: <https://locus.ufv.br/handle/123456789/6239>.

RODIONOVA, G.; LENES, M.; ERIKSEN, O.; GREGERSEN, O. Surface chemical modification of microfibrillated cellulose: improvement of barrier properties for packaging applications, *Cellulose*, v. 18, n. 1, p. 127, 2011.

ROL, F.; BELGACEM, N.; GANDINI, A.; BRAS, J. Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils. *Progress in Polymer Science*, v. 88, p. 241–264, 2019.

ROY, M. Vickers Hardness Measurements: Practices and calibration check. The University of British Columbia. Canada. 2010.

SADIKU, M.; TOLULOPE, A.; AJAYI, A.; MUSA, S. Future of Nanotechnology. *International Journal of Scientific Advances*, v. 2, 2021.

SANTOS, M.; DO AMARAL, H.; CIPRIANO, D.; FERRETI, J.; MEIRELES, C.; FREITAS, J.; DOS SANTOS, R. Aproveitamento de precursores lignocelulósicos para produção de acetato de celulose. *Química Nova*, v. 43, n. 3, p. 279–285, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170500> Acesso em: 11 out. 2021.

SEGAL, L.; CREELY, J.; MARTIN, E.; CONRAD, M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, v.29, n.10, p.786-794, 1959.

SEHAQUI, H.; ALLAIS, M.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. *Composites Science and Technology*, v. 71, n. 3, p. 382–387, 2011.

SHIBUYA DATA COUNT, S. INC. Shibuya Data Count, SDKI Inc. Disponível em: <https://www.sdki.jp/about>. Acesso em: 15 set. 2021.

SILVA FILHO, E. C. O polissacarídeo natural celulose quimicamente modificado no uso da remoção de cátions e termoquímica da interação na interface sólido/líquido. Universidade Estadual de Campinas, 2008.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. *Polymers*, v. 2, n. 4, p. 728–765, 2010.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

SOUSA, H.; RANGEL, M. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Quim. Nova*, v. 32, n. 7, p. 1860–1870, 2009.

SPADETTI, C.; DA SILVA, A.; DE SENA, L.; DE MELO, P. Propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos de Polipropileno pós-consumo reforçados com fibras de celulose. *Polymers*, v. 27, p. 84–90, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2320> Acesso em: 23 jul. 2020.

SU, Y.; ZHAO, Y.; ZHANG, H.; FENG, X.; SHI, L.; FANG, J. Polydopamine functionalized transparent conductive cellulose nanopaper with long-term durability. *J. Mater. Chem. C*, v. 5, p. 573-581, 2017.

TAHA M.; HASSAN M.; DEWIDARE M. et al. Evaluation of eco-friendly cellulose and lignocellulose nanofibers from rice straw using multiple quality index. *Egyptian Journal of Chemistry*, v. 64, n. 8, p. 4707-4717, 2021.

TAO, J.; JIAO, L.; DENG, Y. Chapter 4 - Cellulose- and nanocellulose-based dielectric materials. Editor(s): Sabu Thomas, Yasir Beeran Pottathara, In *Micro and Nano Technologies, Nanocellulose Based Composites for Electronics*, Elsevier, p. 73-100, 2021, ISBN 9780128223505, Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822350-5.00004-7> Acesso em: 13 nov. 2021.

TAO, J.; CAO, SH.; FENGB, R.; DENG, Y. High dielectric thin films based on barium titanate and cellulose nanofibrils. *RSC Advances*. v. 10, 2020, Issue in Progress.

Technical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI) TAPPI T 402 sp-13: standard conditioning and testing atmospheres for paper, board, pulp handsheets, and related products. Atlanta. 2013.

Technical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI) TAPPI T 220 sp-16: physical testing of pulp handsheets. Atlanta. 2016.

Technical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI) TAPPI T 412 om-16: Moisture in Pulp, Paper, and Paperboard. Atlanta. 2016.

Technical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI) TAPPI T 410 om-19: Grammage of Paper and Paperboard (Weight per Unit Area). Atlanta. 2019.

Technical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI) TAPPI T 441 om-20: Water Absorptiveness of Sized (Non-bibulous) Paper, Paperboard, and Corrugated Fiberboard (Cobb Test). Atlanta.2020.

Technical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI) TAPPI T 460 om-16: Air Resistance of Paper (Gurley Method). Atlanta. 2016.

TECK KIM, Y.; MIN, B.; WON KIM, K. General Characteristics of Packaging Materials for Food System. *Innovations in Food Packaging: Second Edition*. p.13–35, 2013.

TERINTE, N.; IBBETT, R. & SCHUSTER, K. C. - *Lenzinger Berichte*, 89, p.118 (2011).

TOZLUOĞLU, A., POYRAZ, B., CANDAN, Z., YAVUZ, M. AND ARSLAN, R. Biofilms from micro/nanocellulose of NaBH₄-modified kraft pulp. *Bulletin of Materials Science*, v.40, n.4, p.699–710, 2017.

TRACHE, D.; TARCHOUN, F.; DERRADJI, M.; TUAN, H.; NANAHG, M.; BROSSE, N.; HAZWAN, H. Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications. *Frontiers in Chemistry*, v. 0, p. 392, 2020. Disponível em: <http://doi.org/10.3389/FCHEM.2020.00392> Acesso em: 04 nov. 2021.

TREJO, J.; TOLOSA, R.; RUIZ, N.; NININ, P.; FUENMAYOR, C.; ZAMBRANO, M.; PALMA, O.; NUÑEZ, Y. Comparative study of the main properties associated with thin layers of coatings with the cobalt-chromium-tungsten alloy (stellite) and hard chromium plating used as reinforcements for wood sawing. *Mechanics of Materials*, v. 152, p. 103637, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2020.103637> Acesso em: 28 set. 2021.

TROVATTI, E. The future of Bacterial Cellulose and other microbial polysaccharides. *Journal of Renewable Materials*, v. 1, n. 1, p. 28–41, 2013.

TURBAK, F.; SNYDER, W. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. *Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential*, v. 37, p. 815–827, 1983.

UFOP - Laboratório de Microscopia e Microanálises – LMIC. Disponível em: <https://lmic.degeo.ufop.br/microscopia-eletr%C3%B4nica>. Acesso em: 25 jul. 2021.

ULLAH, M; MANAN, S; UL-ISLAM, M; VASILYEVICH, V; THOMAS, S; YANG, W. *Nanocellulose*, 2021.

VANDAN, E.; GORSHKOVA, A. Cell Walls and Fibers / Fiber Formation. *Encyclopedia of Applied Plant Sciences*, 2003.

VENTURA-CRUZ, S.; TECANTE, A. Nanocellulose and microcrystalline cellulose from agricultural waste: Review on isolation and application as reinforcement in polymeric matrices. *Food Hydrocolloids*, v. 118, p. 106771, 2021.

VIANA, C.; GRACIELA, M.; ESTEVES, L. Propriedades físicas e mecânicas de filmes nanoestruturados obtidos a partir de polpa Kraft de Pinus sp. não branqueada. *Scientia Forestalis*, v. 45, n. 116, p. 653–662, 2017.

VEIGEL, S.; GRÜLL, G.; PINKL, S.; OBERSRIEBNIG, M.; MÜLLER, U.; GINDL-ALTMUTTER, W. Improving the mechanical resistance of waterborne wood coatings by adding cellulose nanofibres. *Reactive and Functional Polymers*, v. 85, p. 214–220, 2014.

WAJID, M.; MANAN S.; UL-ISLAM, M.; VASILYEVICH, V.; THOMAS S.; YANG, G. *Introduction to Nanocellulose*. *Nanocellulose*, p. 1-50, 2021.

WANG, H., & WANG, L. Developing a bio-based packaging film from soya by-products incorporated with valonea tannin. *Journal of Cleaner Production*, 143, 624–633, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.064> Acesso em: 18 nov. 2019.

YOON, S.; JIN, H.; KOOK, M.; PYUN, Y. Electrically Conductive Bacterial Cellulose by Incorporation of Carbon Nanotubes. *Biomacromolecules* v. 7, n. 4, 1280-1284, 2006. Disponível em: DOI: 10.1021/bm050597g Acesso em: 10 fev. 2020.

ZHU, H.; FANG, Z.; PRESTON, C.; LI, Y.; HU, L. Transparent paper: Fabrications, properties, and device applications. *Energy and Environmental Science*, v. 7, n. 1, p. 269–287, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3ee43024c> Acesso em: 11 fev. 2020.

ZUGENMAIER, P. Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. *Progress in Polymer Science*, v. 26, n. 9, p. 1341–1417, 2001.

ANEXO 1 – ARTIGO DERIVADO DA PESQUISA

Tribological behavior of cellulose nanostructured films

To cite this article: Carmen Fuenmayor *et al* 2022 *Surf. Topogr.: Metrol. Prop.* **10** 034001

View the [article online](#) for updates and enhancements.

You may also like

- [The effect of microcrystalline cellulose on poly\(propylene\) crystallization. An investigation of nonisothermal crystallization kinetics](#)

Tamiris R Silva, Ingridy D S Silva, Querem A F Andrade *et al.*

- [An effective determination of the minimum circumscribed circle and maximum inscribed circle using the subzone division approach](#)

Jingzhi Huang, Runze Yang, Haiqiao Ge *et al.*

- [Effect of empty fruit bunches microcrystalline cellulose \(MCC\) on the thermal, mechanical and morphological properties of biodegradable poly \(lactic acid\) \(PLA\) and polybutylene adipate terephthalate \(PBAT\) composites](#)

A Nor Amira Izzati, W C John, M R Nurul Fazita *et al.*



IOP ebooks™

Bringing together innovative digital publishing with leading authors from the global scientific community.

Start exploring the collection—download the first chapter of every title for free.

Surface Topography: Metrology and Properties



PAPER

Tribological behavior of cellulose nanostructured films

RECEIVED

23 April 2022

REVISED

24 June 2022

ACCEPTED FOR PUBLICATION

8 July 2022

PUBLISHED

21 July 2022

Carmen Fuenmayor¹ , Dimas A da Silva^{1,2} , Umberto Klock^{1,2} , Elaine C Lengowski³ , Alan S de Andrade² , Eraldo A Bonfatti² , Jhonattan Trejo⁴ , Yamid Nuñez⁴ , Oriana Palma⁴ , Pedro Henrique G de Cademartori^{1,2,5} and Graziela Ines B de Muniz^{1,2}

¹ Forest Engineering Graduate Program, Federal University of Paraná (UFPR), Curitiba 80210-170, Brazil

² Department of Forestry Engineering and Technology (DETF), Federal University of Paraná (UFPR), Curitiba 80210-170, Brazil

³ Forest Engineering Graduate Program, Federal University of Mato Grosso, Cuiabá 78060-900, Brazil

⁴ Mechanical and Materials Engineering Graduate Program, Federal Technological University of Paraná (UTFPR), Curitiba 81280-340, Brazil

⁵ Integrated Program for Engineering & Materials Science (PIPE), Federal University of Paraná (UFPR), Polytechnic Center, Curitiba 81531-990, Brazil

E-mail: carmenfve@gmail.com

Keywords: microcrystalline cellulose (MCC), nanocomposites, wear resistance, roughness, Cellulose nanofibrils (NFC)

Supplementary material for this article is available [online](#)

Abstract

This work aimed to study the tribological behavior of films composed of mixtures of nanofibrillated cellulose (NFC) and microcrystalline cellulose (MCC) at different concentrations. A micro-abrasive wear resistance analysis is presented as part of the tribological properties. Tribological behavior was observed against wear and tear in dry conditions. Mean surface roughness (Ra) was directly influenced by MCC concentrations in films, reaching values up to three times higher at concentrations of 30% MCC compared to films without MCC. The specific wear rate (k) of the films was inversely proportional to the MCC concentrations, observing that for low concentrations of MCC (5%), the wear reduction was only 7% for films without MCC. In concentrations of 10% MCC, the wear rate reduced by 52%, but in concentrations of 30% MCC, the reduction was up to 95%. The specific wear rate obtained was favorable and comparable to films of synthetic origin. This shows that NFC/MCC composites may offer tribological advantages such as reinforcement coatings on different materials.