

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - UFABC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIA E MATERIAIS
AVANÇADOS

Aline Tiemi Sugano Segura Ramos

**EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE CELULOSE
MICROFIBRILADA (CMF) E NANOFIBRILADA (CNF) NAS
PROPRIEDADES DE ADESIVOS DE TPU DISPERSOS EM
ÁGUA**

Tese de Doutorado

Santo André – SP

2022

Aline Tiemi Sugano Segura Ramos

EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE CELULOSE MICROFIBRILADA
(CMF) E NANOFIBRILADA (CNF) NAS PROPRIEDADES DE
ADESIVOS DE TPU DISPERSOS EM ÁGUA

Tese apresentada ao programa de pós-graduação da Universidade Federal do ABC como requisito à obtenção do título de Doutor em Nanociências e Materiais Avançados.

Orientador:

Prof. Dr. Danilo Justino Carastan

Coorientadora:

Profª Drª Márcia Aparecida da Silva Spinacé

Santo André - SP

2022

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Ramos, Aline Tiemi Sugano Segura

Efeitos da incorporação de celulose microfibrilada (CMF) e nanofibrilada (CNF) nas propriedades de adesivos de TPU dispersos em água. / Aline Tiemi Sugano Segura Ramos. — 2022.

119 fls. : il.

Orientador: Danilo Justino Carastan

Coorientadora: Márcia Aparecida da Silva Spinacé

Tese (Doutorado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2022.

1. Estruturas isoladas de celulose. 2. Poliuretano termoplástico. 3. Dispersão aquosa. 4. celulose fibrilada. 5. adesivo a base de água. I. Carastan, Danilo Justino. II. Spinacé, Márcia Aparecida da Silva. III. Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2022. IV. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca examinadora no dia da defesa, sob responsabilidade única da autora e com a anuência do orientador.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

Fundação Universidade Federal do ABC

Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP

CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata, ALINE TIEMI SUGANO SEGURA RAMOS realizada em 25 de Novembro de 2022:

Prof.(a) ADRIANA MARTINELLI CATELLI DE SOUZA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI

Prof.(a) RENATO ALTOBELLI ANTUNES
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) ROGERIO RAMOS DE SOUSA JUNIOR
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) SUEL ERIC VIDOTTI
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) ANA PAULA LEMES

Prof.(a) BALTUS CORNELIUS BONSE
CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI

Prof.(a) FABIO FURLAN FERREIRA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) JULIANA MARCHI
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) DANILO JUSTINO CARASTAN
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Presidente

* Por ausência do membro titular, foi substituído pelo membro suplente descrito acima: nome completo, instituição e assinatura

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

Dedico este trabalho à minha ba, Kazuko Sugano, que faz muita falta, e sempre foi luz na vida das pessoas.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por todas as benções da minha vida e da minha família.

Aos meus orientadores Danilo Carastan e Márcia Spinacé pela orientação e exemplo como pesquisadores e docentes.

Aos meus pais, Celso e Suely, por sempre terem me dado força e segurança para eu ser o que eu quisesse ser.

Ao meu irmão e cunhada, Cinho e Ká, por toda a torcida e por sempre me fazerem acreditar que eu sou capaz de realizar qualquer sonho.

Aos meus sogros, Edvaldo e Ana Marcia, por todo o suporte.

Ao meu melhor amigo, esposo e inspirador pesquisador, Diogo, por esta jornada de 20 anos, por sempre estar ao meu lado e pela nossa melhor criação, Júlia.

Aos meus colegas de laboratório pelas discussões e generosidade tanto no compartilhamento de ideias quanto de insumos.

Aos docentes e técnicos da UFABC pelos ensinamentos, parceria e inspiração em vários momentos do trabalho.

À Artecologia Indústrias Químicas pela confiança e parceria.

Ao CNPq e DAI pela bolsa concedida e oportunidade incrível.

A todas as cientistas e mulheres que lutaram e lutam pela nossa liberdade.

Às crianças da família, Júlia e João, que alegram a minha vida e me inspiram a pesquisar e trabalhar por um mundo mais sustentável.

Resumo

A busca por alternativas menos poluentes aos solventes orgânicos presentes em adesivos de poliuretano (PU) impulsionou a utilização de dispersões aquosas desse polímero. Porém, o principal desafio no desenvolvimento de adesivos de PU dispersos em água é manter as propriedades térmicas, mecânicas, reológicas e adesivas semelhantes às obtidas pelos adesivos à base de solventes, como tolueno e hexano. Uma forma possível de manutenção dessas propriedades é a adição de reforços, principalmente nanométricos. Neste trabalho propõe-se a utilização de celulose fibrilada (CF) para o aperfeiçoamento desses adesivos, com o objetivo de demonstrar que a incorporação da CF (microfibrilada e nanofibrilada) aumenta a resistência mecânica do filme adesivo e o poder de adesão dos compósitos formados quando comparados ao polímero puro e relacionar o grau de fibrilação da CF com o seu poder de reforço nos adesivos aquosos de PU. A matriz utilizada é uma dispersão aquosa de poliuretano termoplástico (TPU) e como reforço a CF com graus diferentes de fibrilação. As CFs foram incorporadas à dispersão de TPU nas concentrações de 1%, 2% e 3% em massa. A caracterização das CFs foi realizada pelos ensaios de MEV, FTIR e TGA. A cinética de cristalização da matriz e dos compósitos foi avaliada pela calorimetria exploratória diferencial (DSC). Para a avaliação da coesão e adesão do adesivo foram realizados testes dinâmicos-mecânicos sob tração dos filmes produzidos e o teste de descascamento (T-Peel test). A caracterização das CFs mostrou as diferenças na morfologia, estabilidade térmica e composição das fibras e ajudou na avaliação dos compósitos produzidos com elas. Os resultados da avaliação dos compósitos mostraram que a CF tem potencial para ser utilizada como reforço para o adesivo de TPU.

Palavras-chave: estruturas isoladas de celulose, poliuretano termoplástico, celulose microfibrilada, celulose nanofibrilada, dispersão aquosa de TPU, adesivo

Abstract

The search for less polluting alternatives to the organic solvents present in polyurethane (PU) adhesives promoted the use of aqueous dispersions of this polymer. However, the main challenge to develop water-dispersed PU adhesives is to maintain the thermal, mechanical, rheological and adhesive properties similar to the ones obtained by solvent-based adhesives, like toluene and hexane. A possible way to maintain these properties is to add reinforcements, chiefly nano-reinforcements. In this work, fibrillated cellulose (FC) was added to these adhesives in the attempt to improve their properties, hence, the objective of this study is to demonstrate that the incorporation of FC (microfibrillated and nanofibrillated) increases the mechanical strength of the adhesive film and the adhesive power of the composites formed when compared to pure PU and to verify the relation between the degree of CF defibrillation with its efficiency in reinforcing aqueous PU adhesives. The matrix used is an aqueous dispersion of thermoplastic polyurethane (TPU), and the reinforcement is CF with different degrees of defibrillation. The CFs were incorporated to the TPU dispersion, at concentrations of 1 wt%, 2 wt% and 3 wt%. The characterization of CF was performed by SEM, FTIR, and TGA tests. The matrix and composites crystallization kinetics were evaluated by differential scanning calorimetry (DSC). To evaluate the adhesive's cohesion and adherence the produced films were tested by dynamic-mechanical analysis (DMA) and by T-peel test. The characterization of CF showed the differences of morphology, thermal stability, and composition of the fibers and helped evaluate the quality of the composites produced with them. Composite evaluation showed that the CF has the potential to be used as reinforcement for the TPU adhesive.

Keywords: cellulose, thermoplastic polyurethane, microfibrillated cellulose, nanofibrillated cellulose, aqueous dispersion of thermoplastic polyurethane, adhesive.

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1: CLASSIFICAÇÃO DE UM ADESIVO À BASE DE TPU DISPERSO EM ÁGUA.....	24
TABELA 5.1: PROPRIEDADES TÍPICAS DA DISPERSÃO AQUOSA DE TPU APRESENTADAS PELO FORNECEDOR.	45
TABELA 5.2: NOMENCLATURA E DESCRIÇÃO DOS TRÊS DIFERENTES TIPOS DE CF UTILIZADOS.....	46
TABELA 5.3. PROPRIEDADES DO BORCHI® GEL L75N APRESENTADAS EM SUA ESPECIFICAÇÃO.	46
TABELA 5.3: NOMENCLATURA E COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS.	52
TABELA 5.4: NOMENCLATURA E COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS.	59
TABELA 6.1: MÉDIA DAS CINCO MEDIDAS DE VISCOSIDADE A 30 RPM OBTIDOS PELO VISCOSÍMETRO BROOKFIELD E AUMENTO DOS VALORES DE VISCOSIDADE EM RELAÇÃO AO VALOR DA VISCOSIDADE DO DPU.	70
TABELA 6.2: VALORES DE TEMPERATURA DO INÍCIO DE PERDA DE MASSA (VALOR DE T_{ONSET}), TEMPERATURA ONDE A VELOCIDADE DE PERDA DE MASSA É MÁXIMA (T_{MAX}) E TEMPERATURA FINAL DE PERDA DE MASSA (VALOR DE T_{ENDSET}).	72
TABELA 6.3: VALORES DAS TRANSIÇÕES TÉRMICAS DO TPU E DOS COMPÓSITOS TPU / CNF.	74
TABELA 6.4: VALORES DE RESISTÊNCIA AO DESCASCAMENTO, ENTRE OS DESLOCAMENTOS DE 70 MM A 340 MM, DAS TRÊS CURVAS DE CADA DISPERSÕES.	77
TABELA 6.5: VALORES DE TEMPERATURA DO INÍCIO DE PERDA DE MASSA (VALOR DE T_{ONSET}), TEMPERATURA ONDE A VELOCIDADE DE PERDA DE MASSA É MÁXIMA (T_{MAX}) E TEMPERATURA FINAL DE PERDA DE MASSA (VALOR DE T_{ENDSET}) E O RESÍDUO A 800 °C.	83
TABELA 6.6: DISTRIBUIÇÃO DAS DIMENSÕES DAS CF-L, CF-M E CF-H.....	87
TABELA 6.7: VALORES DAS TRANSIÇÕES TÉRMICAS DO TPU E DOS COMPÓSITOS TPU / CNF.	88
TABELA 6.8: VALORES DO PICO DO VETOR Q DA CURVA DE SAXS E OS VALORES CALCULADOS DE D.	90
TABELA 6.10: VALORES DE T_g OBTIDOS DO PICO DA CURVA DE TAN DELTA (E''/E').	95
TABELA 6.11: VALORES DE RESISTÊNCIA AO DESCASCAMENTO EM ATÉ 10 MINUTOS APÓS A ADESÃO DOS SUBSTRATOS E APÓS 72 HORAS.	98
TABELA 7.1: VALORES CALCULADOS DE PSEUDOPLASTICIDADE DAS SOLUÇÕES.	102

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 4.1: A. ILUSTRAÇÃO DE COMO SE OBTÉM O ÂNGULO DE CONTATO, θ , FORMADO PELO ADESIVO E SUBSTRATO DEPOIS DO EQUILÍBRIO. B. REPRESENTAÇÃO DE TRÊS ADESIVOS COM DIFERENTES TENSÕES SUPERFICIAIS, AO ENTRAR EM CONTATO COM UM MESMO SUBSTRATO. O ADESIVO AZUL POSSUI A MENOR TENSÃO SUPERFICIAL, O VERDE A MAIOR E O ROSA UM VALOR INTERMEDIÁRIO, RESULTANDO EM DIFERENTES AFINIDADES COM O SUBSTRATO E POSTERIOR, MOLHABILIDADE.	26
FIGURA 4.2: REPRESENTAÇÃO DAS FORÇAS ADESIVAS E COESIVAS PRESENTES EM UMA JUNTA ADESIVA COM DOIS SUBSTRATOS UNIDOS POR UM ADESIVO.	27
FIGURA 4.3: ESQUEMA DA REAÇÃO QUÍMICA DE FORMAÇÃO DO GRUPO URETANO.	27
FIGURA 4.4: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA SEGMENTADA DO TPU [19].	29
FIGURA 4.5: ILUSTRAÇÃO DAS FASES PRESENTES EM UM POLIURETANO SEGMENTADO [4].	30
FIGURA 4.6: ILUSTRAÇÃO DAS ETAPAS DURANTE A FORMAÇÃO DE UM FILME A PARTIR DE UMA DISPERSÃO DE TPU.	35
FIGURA 4.7: REPRESENTAÇÃO DE UNIDADE DE REPETIÇÃO DA CELULOSE, MOSTRANDO A LIGAÇÃO DO OXIGÊNIO ENTRE OS DOIS ANÉIS E A LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO ENTRE A HIDROXILA E O OXIGÊNIO DE CADA ANEL [12].	36
FIGURA 4.8: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DE UMA MICROFIBRILA DE CELULOSE [12].	38
FIGURA 4.9: MICROSCOPIA DE VÁRIOS TIPOS DE ESTRUTURAS DE CELULOSE: A. MEV DA POLPA BRANQUEADA; B. MEV DA CMC; C. MET DA CMF; D. MET DA CNF; E. MET DE NCC. [11].	39
FIGURA 5.1: FLUXOGRAMA DA FASE 1.	48
FIGURA 5.2: FLUXOGRAMA DAS FASES 2 E 3.	56
FIGURA 6.1: FOTOGRAFIA DA SUSPENSÃO DE CNF.	63
FIGURA 6.2: VALORES DA CONCENTRAÇÃO DE FIBRA NA SUSPENSÃO DE CNF CALCULADOS PELA MASSA DA SUSPENSÃO ANTES E DEPOIS DO PROCESSO DE SECAGEM EM ESTUFA A 105 °C POR 12 HORAS.	64
FIGURA 6.3: ESPECTRO DE FTIR DA CNF.	65
FIGURA 6.4: CURVAS DE TG E DTG DA CNF EM UMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 50 A 800 °C.	66
FIGURA 6.5: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA CNF.	67
FIGURA 6.6: MICROGRAFIAS DE MEV DA CNF.	68
FIGURA 6.7: HISTOGRAMA DA DISTRIBUIÇÃO DA LARGURA DA CNF OBTIDA DAS IMAGENS DE MEV.	69
FIGURA 6.8: IMAGENS EM 3D DA CNF OBTIDAS POR AFM: A. ÁREA DE (5 X 5) μm , B. ÁREA DE (1,8 X 1,8) μm	69
FIGURA 6.9: CURVAS DE DTG DO TPU E DOS COMPÓSITOS TPU/CNF.	71
FIGURA 6.10: CURVA DE DSC DO TPU SECO UTILIZADO NESSE ESTUDO.	73
FIGURA 6.11: TEMPO DE CRISTALIZAÇÃO A 25 °C DO TPU E DE SEUS COMPÓSITOS.	74
FIGURA 6.12: MÓDULO ELÁSTICO SOB TRAÇÃO DO TPU PURO E DE SEUS COMPÓSITOS.	75

FIGURA 6.13: TENSÃO NA RUPTURA DO TPU PURO E DE SEUS COMPÓSITOS.	76
FIGURA 6.14: RESISTÊNCIA AO DESCASCAMENTO DO DPU PURO E DOS COMPÓSITOS DPU / CNF.	77
FIGURA 6.15: VALORES DA CONCENTRAÇÃO DE FIBRA NAS SUSPENSÕES DE CF-L, CF-M E CF-H CALCULADOS PELA MASSA DA SUSPENSÃO ANTES E APÓS O PROCESSO DE SECAGEM EM ESTUFA A 105 °C POR 12 HORAS.	80
FIGURA 6.16: FOTOGRAFIA DAS SUSPENSÕES: (A) CF-L, (B) CF-M E (C) CF-H.	80
FIGURA 6.17: ESPECTROS DE FTIR DA CF-L (CURVA VERMELHA), DA CF-M (CURVA VERDE) E CF-H (CURVA AZUL). 81	
FIGURA 6.18: CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVADA DA CF-L, CF-M E CF-H EM UMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 25 °C ATÉ 800 °C.	82
FIGURA 6.19: IMAGENS DE MEV: A. E D. CF-L, B. E E. CF-M, C. E F. CF-H.....	84
FIGURA 6.20: IMAGENS DE MEV COM AUMENTO DE 10000X: A. CF-M E B. CF-H.....	85
FIGURA 6.21: HISTOGRAMAS DA DISTRIBUIÇÃO DE LARGURA: A. CF-L, B. CF-M E C. CF-H.	86
FIGURA 6.22: IMAGENS DE AFM: A. CF-L, B. CF-M E C. CF-H.	87
FIGURA 6.23: CURVA DA INTENSIDADE DE ESPALHAMENTO (I(Q)) EM FUNÇÃO DO VETOR ESPALHAMENTO (Q) DO TPU PURO E DOS COMPÓSITOS DE TPU/CF.	89
FIGURA 6.24: PADRÃO DE ESPALHAMENTO BIDIMENSIONAL DO TPU PURO E DOS COMPÓSITOS TPU/CF.	91
FIGURA 6.25: MÓDULO DE ARMAZENAMENTO (E') EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (-100 °C ATÉ 100 °C): A. 1%, 2% E 3% DE CF-L, B. 1%, 2% E 3% DE CF-M, C. 1%, 2% E 3% DE CF-H, D. 1% DE (CF-L, CF-M E CF-H), E. 2% DE (CF-L, CF-M E CF-H) E F. 3% DE (CF-L, CF-M E CF-H).....	94
FIGURA 6.26: RESISTÊNCIA AO DESCASCAMENTO DO DPU PURO E DOS COMPÓSITOS DPU/CF ATÉ 10 MINUTOS APÓS SEREM ADERIDOS.....	96
FIGURA 6.27: RESISTÊNCIA AO DESCASCAMENTO DO DPU PURO E DOS COMPÓSITOS DPU/CF APÓS 72 HORAS QUE FORAM ADERIDOS.	97
FIGURA 7.1: CURVAS DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TAXA DE CISALHAMENTO DAS SOLUÇÕES DOS COMPÓSITOS COM CF-L E DPU COM E SEM ESPESSANTE.....	100
FIGURA 7.2: CURVAS DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TAXA DE CISALHAMENTO DAS SOLUÇÕES DOS COMPÓSITOS COM CF-M E DPU COM E SEM ESPESSANTE.	101
FIGURA 7.3: CURVAS DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TAXA DE CISALHAMENTO DAS SOLUÇÕES DOS COMPÓSITOS COM CF-H E DPU COM E SEM ESPESSANTE.	101
FIGURA 7.4: CURVAS DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TAXA DE CISALHAMENTO DAS SOLUÇÕES DOS COMPÓSITOS 1% DAS CFS E DPU COM E SEM ESPESSANTE.....	103

FIGURA 7.5: CURVAS DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TAXA DE CISALHAMENTO DAS SOLUÇÕES DOS COMPÓSITOS 2% DAS CFS E DPU COM E SEM ESPESSANTE.....	103
FIGURA 7.6: CURVAS DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TAXA DE CISALHAMENTO DAS SOLUÇÕES DOS COMPÓSITOS 3% DAS CFS E DPU COM E SEM ESPESSANTE.....	104
FIGURA 7.7: CURVAS DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TAXA DE CISALHAMENTO DAS SOLUÇÕES DOS COMPÓSITOS COM CF-L E DPU COM E SEM ESPESSANTE AO LONGO DE 32 SEMANAS.....	105
FIGURA 7.8: CURVAS DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TAXA DE CISALHAMENTO DAS SOLUÇÕES DOS COMPÓSITOS COM CF-M E DPU COM E SEM ESPESSANTE AO LONGO DE 32 SEMANAS.	105
FIGURA 7.9: CURVAS DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TAXA DE CISALHAMENTO DAS SOLUÇÕES DOS COMPÓSITOS COM CF-H E DPU COM E SEM ESPESSANTE AO LONGO DE 32 SEMANAS.	106
FIGURA 7.10: COMPARATIVO ENTRE A RESISTÊNCIA AO DESCASCAMENTO INICIAL NA PRIMEIRA SEMANA DE PRODUÇÃO DO COMPÓSITO E APÓS 32 SEMANAS.	107
FIGURA 7.11: COMPARATIVO ENTRE A RESISTÊNCIA AO DESCASCAMENTO FINAL NA PRIMEIRA SEMANA DE PRODUÇÃO DO COMPÓSITO E APÓS 32 SEMANAS.	107

Sumário

1. INTRODUÇÃO	17
2. DOUTORADO ACADÊMICO INDUSTRIAL	20
3. OBJETIVO	22
4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
4.1. ADESIVOS	23
4.1.1. CLASSIFICAÇÃO DE ADESIVOS.....	23
4.1.2. FORMAÇÃO DE UMA JUNTA ADESIVA	25
4.2. POLIURETANO TERMOPLÁSTICO (TPU).....	27
4.2.1. SEGMENTOS RÍGIDOS E SEGMENTOS FLEXÍVEIS.....	28
4.2.2. CRISTALIZAÇÃO DO TPU	30
4.2.2. ADESIVOS DE TPU	31
4.2.3. TPUs DISPERSOS EM ÁGUA.....	32
4.3. CELULOSE	36
4.3.1. ESTRUTURAS DE CELULOSE.....	38
4.3.2. PROCESSO MECÂNICO PARA ISOLAMENTO DE ESTRUTURAS DE CELULOSE.....	41
4.3.3. COMPÓSITOS DE ESTRUTURAS ISOLADAS DE CELULOSE EM MATRIZ POLIMÉRICA	42
5. MATERIAIS E MÉTODOS	45
5.1. MATERIAIS.....	45
5.1.1. TPU.....	45
5.1.2. CELULOSE FIBRILADA (CF)	45
5.1.3. ESPESSANTE	46
5.2. MÉTODOS.....	47
5.2.1. PRIMEIRA FASE	47
5.2.2. Segunda fase.....	56
5.2.2. TERCEIRA FASE	62
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
6.1. PRIMEIRA FASE	63
6.1.1. CARACTERIZAÇÃO DA CNF.....	63
6.1.2. AVALIAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	70
6.1.3. CONCLUSÕES DA PRIMEIRA FASE	78
6.2. SEGUNDA PARTE	79

6.2.1. CARACTERIZAÇÃO DAS CF-L, CF-M e CF-H.....	79
6.2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	87
7.2. TERCEIRA PARTE.....	98
7.2.1. COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS SOLUÇÕES.....	100
7.3. CONCLUSÃO	108

1. INTRODUÇÃO

A crescente busca por alternativas mais sustentáveis que ajudem a contornar os problemas ambientais que enfrentamos incentivou um novo olhar para a economia e engenharia. Problemas ambientais que antes pareciam distantes agora estão próximos e há um maior incentivo com metas e compromissos lançados para serem resolvidos pelos profissionais das indústrias, por governos e pesquisadores. O excessivo uso de recursos como fontes inesgotáveis de matéria-prima está dando lugar para um desenvolvimento mais consciente e que busca alternativas de fonte renovável, biodegradável, reciclável e/ou menos agressivos tanto para a natureza quanto para a saúde dos seres vivos. Esse novo olhar para os desenvolvimentos influencia os mais diversos campos da indústria, tecnologia e serviços, mesmos os mais consolidados e tradicionais.

Há milhares de anos, as substâncias pegajosas naturais - provenientes de ossos, peixes, peles e plantas - já eram utilizadas para unir objetos e assim construir ferramentas úteis aos seres humanos [1]. Hoje, essas substâncias, chamadas de adesivos, fazem parte de um campo da ciência e engenharia de materiais largamente estudados.

De acordo com a norma D-907 da American Society for Testing and Materials (ASTM), o termo adesivo se refere a uma substância capaz de manter outros materiais juntos pela fixação de suas superfícies [2]. Os adesivos são formados por uma ou mais bases poliméricas, que definem suas principais propriedades, e aditivos ou agentes modificadores usados para ajustar essas propriedades e influenciar o seu comportamento antes e depois da formação do filme.

Em particular, uma família de polímeros de grande importância para aplicações em adesivos são os poliuretanos (PUs). A produção de adesivos à base de PU é um dos segmentos industriais que mais cresceu nos últimos 20 anos devido às propriedades químicas únicas desse tipo de material quando comparadas aos outros tipos de adesivos [1, 3]. Um exemplo a se destacar são os poliuretanos termoplásticos (TPUs), cujas cadeias são sintetizadas na forma de copolímeros em bloco sem reticulações, com unidades repetitivas de segmentos rígidos e flexíveis [4]. A utilização

de TPU como adesivo é possível devido à formação de ligações de hidrogênio com o substrato e a reduzida massa molar de seus monômeros, o que permite a permeação nos poros do substrato [5].

A busca por alternativas menos poluentes aos solventes de compostos orgânicos voláteis (VOCs) presentes em alguns adesivos de PU impulsionou a utilização de dispersões aquosas desse polímero. Porém, o desenvolvimento de adesivos de PU dispersos em água apresenta uma série de desafios, como manter as propriedades térmicas, mecânicas, reológicas e adesivas semelhantes às obtidas pelos adesivos à base de solventes como tolueno e hexano [6-8]. Uma forma possível de manutenção dessas propriedades é a incorporação de reforços, como por exemplo, nanoestruturas à base de celulose. Esses nanomateriais são biodegradáveis e provenientes de uma fonte renovável, a celulose (biopolímero mais abundante da Terra), apresentam boa adesão interfacial em matrizes polares e possuem grupos hidroxílicos (OH-) presentes em sua estrutura, o que induz a cristalização dos segmentos rígidos e flexíveis do TPU, e, como consequência, melhora as propriedades mecânicas e estabilidade térmica do filme adesivo formado [9,10].

As nanoestruturas de celulose, nanocristais de celulose (NCC) e celulose nanofibrilada (CNF), são isoladas a partir da microfibrila. As microfibrilas de celulose apresentam-se na forma de fitas achatadas formadas por cadeias paralelas de celulose unidas por ligações de hidrogênio e interações de van der Waals, contendo regiões cristalinas e amorfas, helicoidalmente orientadas na direção de crescimento da planta, imersas em uma matriz de lignina e hemicelulose [11, 12, 13].

Os NCCs são obtidos por um processo químico de extração dos domínios cristalinos da microfibrila de celulose. Diversos autores estudam essas estruturas de 1,5 a 3,5 nm de diâmetro e já provaram seus benefícios na melhoria das propriedades mecânicas, térmicas e influência na cristalização agindo como agente nucleante para diversas bases poliméricas, porém a limitação em se obter esses cristais em escala industrial, a alta concentração de resíduo produzido em sua produção e a maior dificuldade em dispersá-los na matriz polimérica limita seu uso [14, 15]. Estes pontos a serem considerados na produção e utilização dos NCCs incentivaram a pesquisa e desenvolvimento da estrutura fibrilada de celulose. Essas estruturas possuem uma

estrutura química muito similar à dos NCCs, porém diferem quanto a suas características físicas.

A celulose fibrilada (CF), tanto na escala nanométrica quanto na escala micrométrica, é obtida via processo mecânico, no qual as fibras são desintegradas pelo alto cisalhamento mecânico aplicado às microfibrilas. Essa desintegração faz com que a fibra sofra uma leve degradação e se abra expondo as microfibrilas e fibrilas, que estão altamente emaranhadas, conectadas em uma rede fortemente entrelaçada [16]. A celulose microfibrilada (CMF) e a CNF possuem múltiplas fibrilas elementares entrelaçadas com regiões amorfas e cristalinas. Quanto maior for o cisalhamento mecânico aplicado a essas estruturas, maior será a abertura da fibra e menor será o diâmetro das fibras expostas, podendo resultar em diâmetros de 20 a 400 nm [11].

A motivação deste trabalho é investigar a ação da celulose fibrilada como agente nucleante de um poliuretano termoplástico disperso em água e também a influência da morfologia das CFs obtidas por três diferentes graus de cisalhamento mecânico nas propriedades térmicas, viscoelásticas, mecânicas e adesivas dos compósitos formados com diferentes concentrações delas.

2. DOUTORADO ACADÊMICO INDUSTRIAL

Este doutorado faz parte de um programa pioneiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) chamado “Doutorado Acadêmico Industrial” (DAI). O programa DAI, que teve início na Universidade Federal do ABC (UFABC), é uma modalidade de ingresso aos cursos de doutorado *stricto sensu* no qual o futuro doutorando trabalha em conjunto com uma empresa privada ou pública e formula um projeto de doutorado que ajuda no desenvolvimento da empresa. Passado esse período, chamado de pré-doutorado, que tem duração de 6 meses, o candidato a doutorando é avaliado e pode ser aprovado para ingressar no programa de pós-graduação previamente escolhido. Após o ingresso o doutorando deve seguir todas as regras do programa no qual ingressou [12].

A empresa parceira deste doutorado é a Arteccla Indústrias Químicas, empresa brasileira que desenvolve e produz, entre outros produtos, adesivos à base de poliuretano dispersos em água. Os produtos com poliuretano dispersos em água representam uma parcela significativa do faturamento da empresa, que pode ser comprometido caso esses não tenham suas propriedades mantidas com a utilização de água como meio de dispersão.

Durante a fase de pré-doutorado, a Arteccla nos relatou dois principais desafios ao utilizar adesivos de TPU dispersos em água. O primeiro é quanto ao tempo para iniciar a adesão, ou seja, ao aplicar o adesivo o operador deve manter uma força aplicada no calçado (cabedal e sola) por muito tempo até que ocorra uma adesão mínima e o calçado possa ser prensado sem erros no processo (colagem torta). O segundo é quanto à menor resistência da adesão dos calçados quando comparada a dos calçados com adesivos à base de solventes orgânicos, sendo que ocorre o descolamento precoce de alguns calçados que utilizam adesivos aquosos.

Depois do acompanhamento e entendimento dos processos envolvidos para produção do adesivo, de ensaios funcionais e análises do produto em laboratório sugerimos que o tempo para iniciar a adesão pode ser alterado tanto pela variação da cinética de cristalização (com o uso de agentes nucleantes), como pelo aumento da aderência do adesivo na superfície do substrato, e que a resistência da adesão pode

ser melhorada tanto pela formação de um filme adesivo mais reforçado, quanto pela melhor adesão do adesivo com o substrato.

Baseado nessas necessidades e em uma vasta revisão bibliográfica sobre possíveis soluções definimos que o projeto avaliaria o potencial da utilização de CF como reforço e agente nucleante para o TPU utilizado nas formulações de adesivos aquosos para a indústria de calçados.

A CF utilizada foi proveniente de um processo de produção em escala industrial pela Suzano Papel e Celulose, outra empresa da indústria brasileira. Foram avaliadas CFs com diferentes números de passagens pelo homogeneizador Masuko, sendo que quanto maior o número de passagens maior será o cisalhamento mecânico sofrido pela fibra, e como resultado espera-se que menor será o diâmetro das fibras obtidas.

3. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo geral investigar a viabilidade da incorporação de CF, com diferentes graus de fibrilamento, em TPU disperso em água utilizado como adesivo visando à obtenção de uma suspensão estável com a CF bem dispersa na matriz de DPU (dispersão de poliuretano), melhoria das propriedades mecânicas como módulo elástico, alongamento até a ruptura e resistência mecânica além de diminuição do tempo para cristalização e aumento do poder de adesão do filme formado.

Para este estudo temos como objetivos específicos:

- Caracterizar as CFs com diferentes graus de fibrilação;
- Avaliar e relacionar as propriedades dos compósitos TPU/CF em função da morfologia da CF;
- Avaliar o potencial da CF como agente nucleante e reforço para o TPU disperso em água.

4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será feita uma revisão sobre os conceitos necessários para o estudo e desenvolvimento de adesivos de TPU dispersos em água reforçados com estruturas isoladas de celulose.

4.1. ADESIVOS

Adesivo é o termo atribuído às substâncias que têm a capacidade de unir dois ou mais objetos e incluem, entre outros, cimentos, colas, pastas e selantes [2]. Esses objetos, chamados de substratos, podem ser de diversos tipos, como polímeros, madeiras, tecidos, fitas, materiais abrasivos e materiais de construção [5].

Para que ocorra a adesão, o adesivo deve ser capaz de realizar três etapas que resultam na junção dos substratos. Primeiro, deve ser capaz de ser aplicado ao substrato; segundo, deve molhar a superfície dos substratos; terceiro, deve atingir um estado sólido pela evaporação do solvente, remoção da pressão, diminuição da temperatura ou a realização de uma reação química, sendo que essas etapas dependem da forma física e do tipo do adesivo [18].

Para estudar e definir o adesivo a ser utilizado para determinados substratos e aplicação é necessário conhecer as propriedades da superfície do substrato (como topografia, molhabilidade, funcionalidade química e dureza), as características de adesivos (como massa molar, reologia, características de cura, transições térmicas e viscosidade) e os requisitos do conjunto colado (como as propriedades mecânicas, durabilidade e comportamento à fluência) [1]. Nas seções seguintes será apresentado um breve resumo de conceitos importantes para o estudo de adesivos.

4.1.1. CLASSIFICAÇÃO DE ADESIVOS

Os adesivos podem ser classificados de diferentes maneiras, como por exemplo, a classe química, origem, mercado, forma física, desempenho mecânico do produto final e método de aplicação [5, 18].

A Tabela 4.1 apresenta os grupos aos quais o adesivo estudado neste trabalho pertence, segundo as principais classificações.

Tabela 4.1: Classificação de um adesivo à base de TPU disperso em água.

Tipo de classificação	Classificação	Motivo
Classe química	TPU	De acordo com a matriz polimérica.
Origem	Sintético	Pela TPU ser produzido a partir de uma reação de polimerização por etapas entre um diisocianato e um diol.
Tipo de colagem	Contato	Por aderir à superfície do substrato por contato após seu tempo de secagem e sua consequente solidificação.
Aplicação	Mercado calçadista	Adesivo utilizado para a união da sola ao cabedal (parte superior do calçado).
Forma física	Líquida	Adesivo com TPU disperso em água, sendo que após a aplicação a água deve ser eliminada para que o adesivo adquira a forma sólida.
Tipo de Solvente	Base água	Pela dispersão de TPU ser aquosa.
Ativação do filme adesivo	Tempo e temperatura	Para a ativação das propriedades adesivas do produto deve-se evaporar a água e atingir a temperatura de fusão, o que é alcançado por meio do tempo e temperatura. Não há necessidade de cura ou radiação para que ocorra a ativação.

Essas classificações trazem diversas informações sobre o adesivo, sendo que os desenvolvedores consideram as classificações pela forma física e aplicação as mais úteis para diferenciar os tipos de adesivos, pois trazem dados sobre a condição de como o adesivo deve ser apresentado e os requisitos que precisa ter [18].

Quando o adesivo se apresenta na forma física líquida, é necessário que ocorra a solidificação. No caso das dispersões poliméricas deve-se ocorrer a perda do líquido, solvente ou água, e a formação de um filme adesivo (ativação), que por meio de ligações químicas ou mecânicas irá unir o substrato. A ativação do filme adesivo ocorre pela evaporação do solvente e fusão do polímero (como resultado da aplicação de

pressão ou temperatura). O processo de fundir o adesivo a partir do aquecimento é o mais comum, pois além de fundi-lo ajuda na evaporação do solvente [1].

4.1.2. FORMAÇÃO DE UMA JUNTA ADESIVA

Uma junta adesiva é formada pela união de dois substratos aderidos por meio de um adesivo [2]. Para que ela seja formada, primeiro o adesivo deve molhar completamente o substrato, ou seja, o adesivo deve se espalhar sobre a superfície do substrato, resultando em um íntimo contato entre ambos. Uma medida da afinidade entre o adesivo e o substrato é o ângulo de contato de equilíbrio (θ) formado entre eles, que é resultado da tensão superficial do adesivo e a tensão interfacial entre substrato e adesivo, conforme equação de Young (Equação 4.1) [5].

A Figura 4.1 apresenta em a. uma ilustração de como é obtido o ângulo de contato (θ) e em b. o exemplo da interação de três diferentes adesivos em um mesmo substrato.

A adesão ocorre pela interação altamente localizada das forças entre o substrato e o adesivo, portanto, quanto maior for a superfície do substrato com contato íntimo com o adesivo, maior será a força da ligação adesiva. Para que ocorra uma boa molhabilidade, a tensão superficial do adesivo deve ser menor do que a tensão superficial do substrato, ou seja, as moléculas do adesivo devem ter uma atração às moléculas do substrato maior do que a atração entre elas. Essa atração entre as moléculas do adesivo é chamada de coesão, que é o resultado das forças internas que agem para manter as partículas juntas. A Figura 4.2 mostra as forças de adesão e de coesão agindo em uma junta adesiva, com dois substratos unidos por um adesivo.

Resumindo, para que ocorra a boa molhabilidade do adesivo no substrato é interessante que o primeiro tenha uma afinidade com o segundo maior do que com ele mesmo. Depois que ocorre a formação do filme adesivo (pela evaporação do solvente), ambas as forças são responsáveis por manter a junta adesiva unida, pois, pode ocorrer tanto falha adesiva (quando as ligações responsáveis pela adesão são quebradas) como falha coesiva (quando as ligações internas do próprio filme adesivo se rompem).

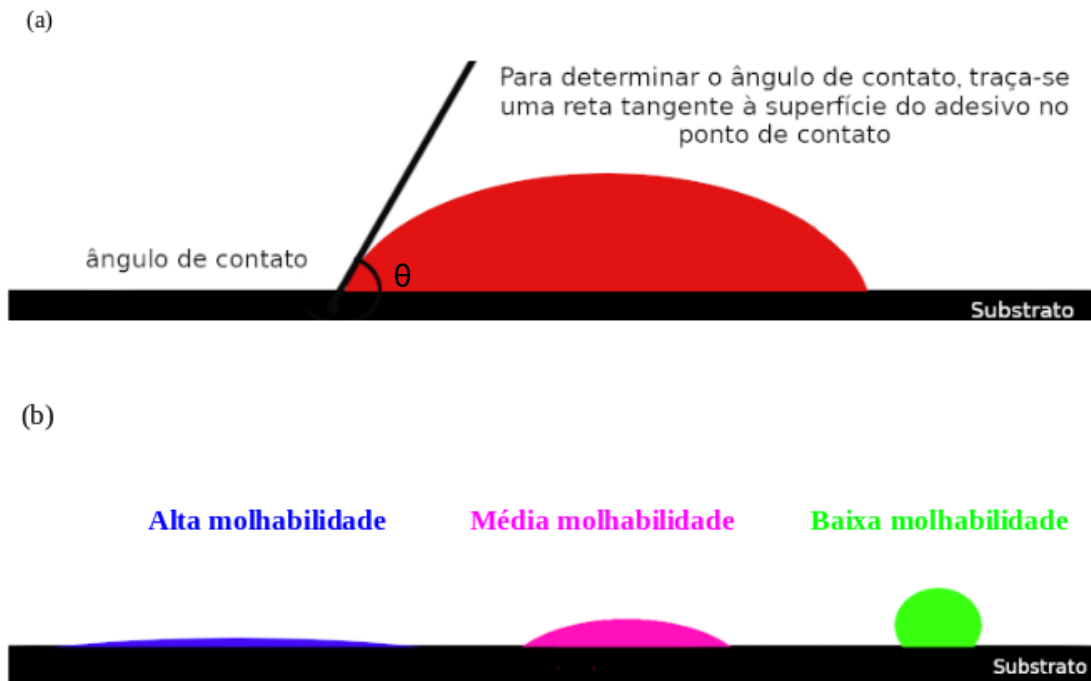


Figura 4.1: a. Ilustração de como se obter o ângulo de contato, θ , formado pelo adesivo e substrato depois do equilíbrio. b. Representação de três adesivos com diferentes tensões superficiais, ao entrar em contato com um mesmo substrato. O adesivo azul possui a menor tensão superficial, o verde a maior e o rosa um valor intermediário, resultando em diferentes afinidades com o substrato e posterior, molhabilidade.

Equação 4.1:

$$\gamma_{LV} * \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

Sendo:

- γ_{LV} : tensão superficial do material fluido (adesivo) em equilíbrio com seu vapor;
- γ_{SV} : tensão interfacial do material sólido (substrato) com o vapor do adesivo;
- γ_{SL} : tensão interfacial entre o substrato e o adesivo.

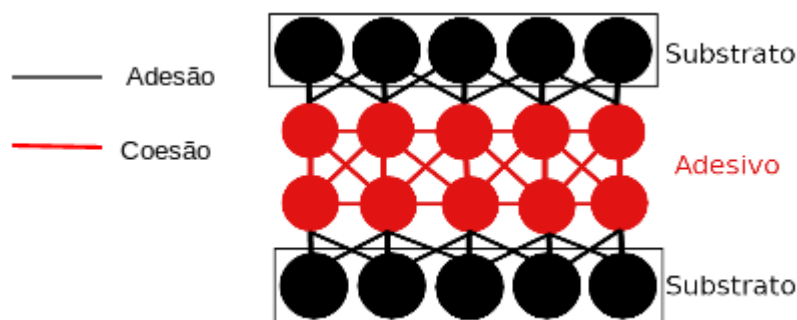


Figura 4.2: Representação das forças adesivas e coesivas presentes em uma junta adesiva com dois substratos unidos por um adesivo.

4.2. POLIURETANO TERMOPLÁSTICO (TPU)

Os poliuretanos (PUs) são definidos como polímeros que contêm um número significativo de grupos uretano (-HN-COO-) em sua composição, sendo geralmente sintetizados a partir da reação entre um isocianato (-N=C=O) com um grupo hidroxila (-OH) presente em diferentes polióis [19]. A Figura 4.3 apresenta a formação do grupo uretano pela reação de uma hidroxila com um isocianato.

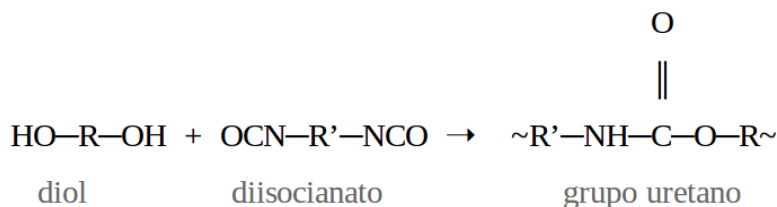


Figura 4.3. Esquema da reação química de formação do grupo uretano.

A maioria dos PUs podem ser descritos como copolímeros em bloco contendo domínios rígidos provenientes da reação de um isocianato com um extensor de cadeia (que são moléculas de baixa massa molar contendo ao menos dois grupos hidroxila em sua estrutura) e domínios flexíveis formados pelas longas cadeias do polioli, alternados ao longo da sua estrutura [4, 19]. A regularidade em termos de tamanho desses domínios depende intrinsecamente da combinação de reagentes utilizados na síntese. Dessa forma, dependendo do tipo de aplicação desejada, é possível modificar

as propriedades do produto final com um maior número de domínios rígidos que conferem maior resistência mecânica ao polímero ou então um maior número de domínios flexíveis que proporcionam ao material maior flexibilidade e resistência ao impacto [20, 21, 22]. De acordo com a razão e distribuição entre esses domínios, os PUs podem apresentar a estrutura polimérica tanto de um termoplástico quanto de um termofixo, com características físicas de um sólido rígido, um elastômero flexível ou uma espuma [4]. As diferentes estruturas químicas e físicas possíveis na formação do PU tornam-no um polímero extremamente versátil e largamente empregado em diferentes aplicações. Neste projeto utilizamos os poliuretanos termoplásticos (TPU).

Os TPUs são copolímeros lineares segmentados e sem reticulação, tendo seus grupos uretano formados pela reação entre um diol e um diisocianato, sendo que suas propriedades físicas e mecânicas dependem primordialmente da composição dos segmentos rígidos e flexíveis, de seus comprimentos, distribuição e massa molar. Sua morfologia é determinada pela fração volumétrica e estrutura química dos segmentos rígidos e flexíveis e a existência de ligações de hidrogênio [23].

A maioria dos isocianatos utilizados na obtenção de TPU é derivada do diisocianato de tolueno (TDI) e do diisocianato de difenilmetano (MDI) e os dióis são à base de poliésteres e poliéteres [23]. O TPU deste projeto é à base de um diol de poliéster.

4.2.1. SEGMENTOS RÍGIDOS E SEGMENTOS FLEXÍVEIS

Os segmentos rígidos possuem um caráter muito menos polar do que os segmentos flexíveis, e são formados pela união de isocianatos com extensores de cadeia (moléculas de baixa massa molar e com grupos hidroxila em sua estrutura) ou oligômeros de uretano. Já os segmentos flexíveis são compostos por longas cadeias de polióis alifáticos e tornam o poliuretano linear ainda mais flexível [4, 19]. A Figura 4.4 apresenta uma ilustração esquemática desses segmentos [23].

Os segmentos rígidos interagem uns com os outros por meio de ligações de hidrogênio, o que contribui para a aglomeração desses grupos, resultando em uma aglomeração e formação de uma fase rígida e compacta. Essa fase é dificilmente miscível com a fase flexível, sendo que quando são completamente imiscíveis (o que

depende dos tipos de polióis e isocianatos utilizados), duas fases separadas são observadas.

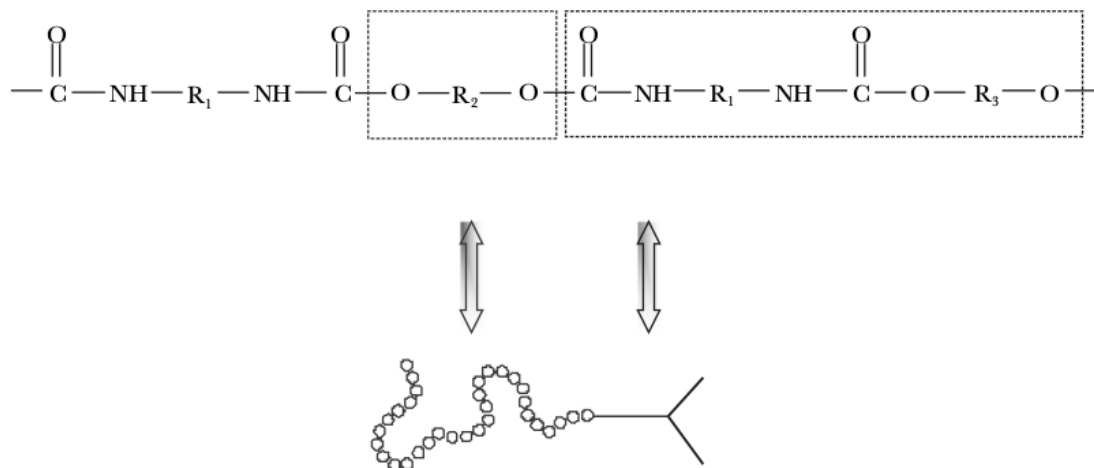


Figura 4.4: Representação esquemática da estrutura segmentada do TPU [19].

As ligações de hidrogênio podem criar domínios rígidos dispersos na fase rígida ou domínios flexíveis dispersos na fase rígida, dependendo da quantidade de cada domínio.

As ligações polares dos grupos uretânicos, que são formados pela junção entre os segmentos rígidos e segmentos flexíveis, são agrupadas e podem ser chamadas de interfase [4]. A separação de fase não é tão eficiente e precisa, portanto, formam-se segmentos rígidos dispersos entre domínios flexíveis e vice-versa. A Figura 4.5 ilustra as fases rígidas, fases flexíveis e formação do grupo uretânico (interfase) de um poliuretano segmentado.

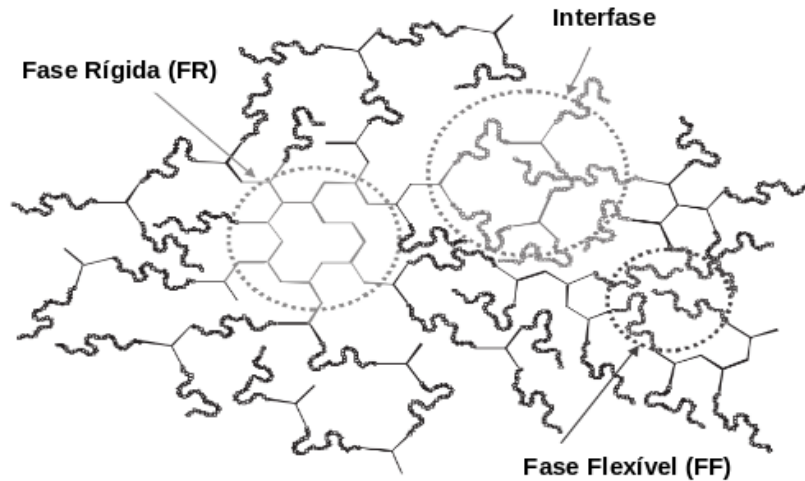


Figura 4.5: Ilustração das fases presentes em um poliuretano segmentado [4].

O grau de separação de fase nos TPUs é determinado pela estrutura química da cadeia, polaridade e tamanho dos segmentos, massa molar média e distribuição de massa molar de suas cadeias. Do ponto de vista termodinâmico, a separação de fase resulta das diferenças nas estruturas dos segmentos rígidos e segmentos flexíveis e pelo fator cinético que promove a separação dos segmentos alifáticos, devido à sua alta mobilidade aliada à baixa viscosidade encontrada logo após a polimerização [23].

4.2.2. CRISTALIZAÇÃO DO TPU

Para que ocorra a cristalização em polímeros deve existir uma regularidade entre a estrutura das cadeias e as forças intermoleculares. Em casos em que os polímeros atendem aos requisitos para a cristalização, pode-se desenvolver uma ordenação estrutural se submetidos a condições adequadas (resfriamento lento ou tempo prolongado em determinada temperatura).

Alguns estudos sobre a cristalização de PU foram realizados. Yang et al. [24] investigaram a cristalização dinâmica dos TPUs e observaram que a massa molar e as ligações de hidrogênio são fatores determinantes na cinética de cristalização desses materiais. O tamanho da cadeia é de uma ordem de magnitude maior do que

a espessura da lamela, o que indica o dobramento da cadeia polimérica durante sua cristalização, como já é sabido. Segundo Yang, a introdução de unidades com ligações de hidrogênio, isto é, amida (-C(O)-NH-) ou uretano (-O-C(O)-NH-) em um polímero alifático influencia as propriedades do poliuretano. A presença dessas unidades no polímero pode afetar não somente a estrutura do cristal, mas também a morfologia do polímero e a cinética de cristalização. O processo de cristalização de um polímero com ligações de hidrogênio pode ser controlado pela interação das forças de van der Waals e ligações de hidrogênio extras.

Sánchez-Adsuar diz que a cristalinidade dos TPUs ocorre nos segmentos flexíveis, e que devido ao fato de terem maior polaridade, os segmentos rígidos interagem mais rapidamente uns com os outros do que com os segmentos flexíveis. Desta forma, não há tempo suficiente para os segmentos rígidos se cristalizarem. Essa cristalização da fase rígida pode ser favorecida por um tratamento térmico, que impede a imediata aproximação desses segmentos. Os autores observaram uma redução decrescente da cristalinidade em função do aumento de teor de segmentos rígidos [25].

Voda et al. [26] afirmam que a cristalinidade dos TPUs ocorre nos segmentos rígidos, sendo apenas influenciada pelos segmentos flexíveis. Embora alguns artigos descrevam a cristalização como determinada pelos segmentos rígidos, a maioria diz que ela ocorre nos segmentos flexíveis. A verdade é que as duas formas podem acontecer, dependendo do tipo de isocianato e poliol utilizados, suas proporções e como eles estão apresentados ao longo da cadeia.

4.2.2. ADESIVOS DE TPU

Os adesivos de PU estão presentes no mercado desde a década de 40, quando Otto Bayer e colaboradores descobriram que a reação do poliol poliéster com o diisocianato ou poliisocianato produzia excelentes adesivos capazes de unir elastômeros, fibras e metais [5]. Com o tempo novos produtos e tecnologias foram sendo desenvolvidos para utilizar os adesivos de PU em outros substratos. Em 1950 começou-se a utilizar os pré-polímeros de uretano para possibilitar a união de couro,

madeira, compósitos de borracha e tecido. Os pré-polímeros são produzidos pela reação de policondensação não estequiométrica entre um poliol e um diisocianato, resultando em material com radicais livres de NCO (devido ao excesso de diisocianato) [5, 27].

Os PUs resultam em bons adesivos pela sua facilidade em molhar a superfície de grande parte dos substratos, facilidade em formar ligação de hidrogênio com outros materiais, a facilidade de penetrar em substratos porosos devido ao tamanho de sua molécula e a possibilidade de formar ligações covalentes com substrato que possuem hidrogênios ativos [28].

Os primeiros adesivos de TPU a serem desenvolvidos foram do tipo *hot-melt* (fitas adesivas termofundíveis) no início da década de 60, no qual, poliésteres com terminações hidroxílicas e diisocianatos são reagidos e formam cadeias lineares altamente pegajosas. Na década de 80 surgiram os primeiros adesivos de TPU dispersos em água, sendo que nos últimos anos o número desses adesivos passou o de adesivos de TPU à base de solventes orgânicos, principalmente para a indústria de calçados e embalagens laminadas [5, 25]. Os TPUs utilizados para adesivos base água estão totalmente reagidos e são produzidos pela inserção de hidrofiliicidade a cadeia principal do TPU com grupos catiônicos, aniônicos ou longos segmentos de poliol hidrofílicos [5, 18].

As grandes vantagens desses adesivos são a ausência de emissão de conteúdo volátil orgânico (VOC), não inflamabilidade e sua característica ambientalmente correta e suas desvantagens estão na baixa viscosidade, pegajosidade e molhabilidade, reduzida estabilidade mecânica e térmica quando comparados aos adesivos de TPU à base de solvente orgânico como tolueno e hexano [29, 30 e 31].

4.2.3. TPUs DISPERSOS EM ÁGUA

Dispersões aquosas de TPU são formadas por um sistema binário contendo as cadeias de TPU dispersas como partículas sólidas discretas na fase contínua aquosa. As partículas de TPU tornam-se estáveis por um processo de emulsificação que pode

ocorrer com a presença de aditivos hidrofílicos, como agentes externos ou monômeros aniônicos, catiônicos ou não iônicos internos a cadeia do polímero, resultando em um balanço entre hidrofilicidade e hidrofobicidade [32].

Apesar das grandes vantagens ao se utilizar a água como solvente para adesivos e vernizes, essas dispersões de TPU apresentam algumas desvantagens como valores inferiores de viscosidade, pegajosidade, molhabilidade, estabilidade térmica, propriedades mecânicas e estabilidade eletrolítica. A reologia desses produtos é importante, pois influencia o manuseio, armazenamento e aplicabilidade do produto, sendo que a viscosidade deve ser alta durante o armazenamento para evitar que ocorra sedimentação do produto e baixa o suficiente durante a aplicação para permitir que o produto seja aplicado.

A viscosidade da dispersão não é determinada pela massa molar das cadeias, mas sim pelo teor de sólidos da solução e tamanho das partículas, que por sua vez é determinado pelo número de grupos hidrofílicos presentes, sendo que quanto maior for a quantidade desses grupos, menor será a viscosidade. Diferentes tipos de modificadores reológicos ou espessantes são utilizados em dispersões aquosas de TPU, como por exemplo, poli(óxido de etileno) (PEO).

Orgile's-Calpena et al. estudaram a adição de 1 a 3 % de copolímeros não iônicos de uretano etoxilado hidrofobicamente modificados como espessantes associados a adesivos de TPU dispersos em água para indústria de calçados. O estudo mostrou que quanto maior a adição do espessante maior foi a viscosidade e pseudoplasticidade da dispersão final, tendo sido associada à existência de interações entre o DPU e o espessante, e à formação de uma estrutura reticulada. A presença do espessante aumentou a adesão inicial de corpos de prova de PVC/PVC e couro/couro corroborando os resultados de DSC que indicam que o espessante acelera a cinética de cristalização dos segmentos flexíveis do TPU; Já a adesão final é aumentada para os corpos de prova de PVC/PVC e diminuída para os corpos de prova couro/couro, o que associaram à alta viscosidade e reticulação do DPU com espessante, que dificultaria a penetração nos poros do couro, que é menor do que dos poros presentes no PVC [29, 31].

Feresin estudou a incorporação de 2 a 12% de CNF em uma dispersão aquosa de PU utilizada como verniz e observou que quanto maior a concentração de CNF maior foi a região não linear da curva de viscosidade, o que ele atribuiu ao elevado número de grupos hidroxílicos presentes nas fibrilas de celulose e consequentes ligações de hidrogênio que elas fazem com a água, com o TPU, com as unidades vizinhas da mesma molécula e com as cadeias adjacentes. Acima de 8% a viscosidade atingiu valores muito maiores do que das concentrações anteriores corroborando o limite de percolação teórico para a celulose nanofibrilada [33]. Seu estudo indica a possibilidade de se produzir vernizes de TPU dispersos em água com um teor de sólidos menor adicionando-se a CNF.

Yuan et al. estudaram a incorporação da CNF em PU disperso em água para tinta para impressão 3D tanto durante o processo in situ de emulsificação, reduzindo o tamanho das partículas de TPU dispersas em água e aumentando sua viscosidade, quanto como modificador reológico após a dispersão pronta. Os autores observaram que as propriedades reológicas como viscosidade a baixas taxas de cisalhamento, pseudoplasticidade e módulo de perda e armazenamento são alterados, de modo a permitir uma melhor impressão sem perdas nas formas impressas [34].

Outro ponto de atenção para a produção de adesivos de TPU dispersos em água é quanto à formação do filme adesivo, que ocorre em três etapas e é um processo mais complexo do que o que ocorre para a formação de um filme adesivo à base de solventes orgânicos, devido à menor taxa de evaporação da água quando comparada à dos solventes orgânicos e à presença de duas fases (discreta e contínua). No caso dos adesivos à base de VOCs, a formação do filme ocorre em uma única etapa, sendo que com a evaporação do solvente as cadeias do polímero já sofrem interdifusão imediata [1, 5].

Lin et al. foram os primeiros a demonstrar a formação de um filme a partir de uma dispersão aquosa com partículas de polímeros utilizando um microscópio de força atômica (AFM) e propuseram o modelo que define esse processo em três etapas [37 e 38], sendo seguidos por diversos outros autores [34, 36, 39]. A Figura 4.6 apresenta um esquema para demonstrar a formação do filme de TPU a partir de uma dispersão aquosa, representando as seguintes etapas:

1. Com a evaporação de parte da água ocorre a aproximação das partículas do polímero;
2. Com o avanço da evaporação da água e na condição da temperatura do sistema ser maior que a mínima para formação do filme (TMFF) ocorre a deformação das partículas do polímero. A TMFF ocorre em temperaturas um pouco acima da T_g ;
3. Com a total evaporação da água ocorre o processo de interdifusão das cadeias poliméricas, resultando em um filme contínuo e sem defeitos.

Essas etapas podem ocorrer de forma simultânea, principalmente durante a deformação e interdifusão das cadeias do polímero.

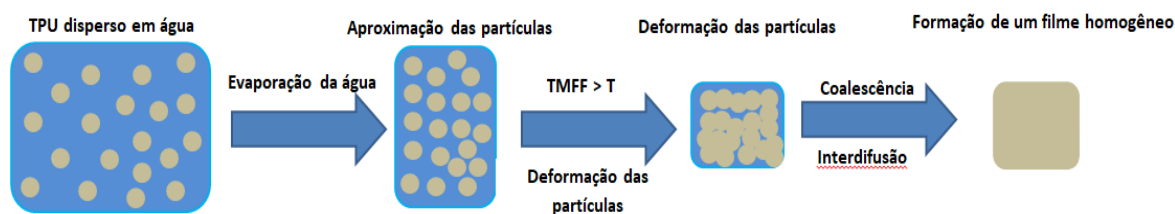


Figura 4.6: Ilustração das etapas durante a formação de um filme a partir de uma dispersão de TPU.

Partículas micro e nanoestruturadas são incorporadas ao DPU para adicionar propriedades e funcionalidade para adesivos e vernizes, sendo fundamental conhecer muito bem os seguintes fatores e parâmetros: tamanho, carga (tipos e concentração do grupo funcional), distribuição e concentração da partícula, método de incorporação, superfície do substrato ou substratos a serem aplicados, presença de outras partículas ou solventes, viscosidade e natureza (catiônica, aniônica ou não-iônica) da dispersão e comportamento da formação do filme. Todos esses fatores e parâmetros devem ser levados em conta, sendo o ponto crítico para o desenvolvimento da dispersão final a tendência das partículas com alta área superficial (razão entre a área superficial e tamanho da partícula) de se aglomerarem em meio aquoso [32].

4.3. CELULOSE

A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n é o material orgânico natural mais abundante na Terra e tem chamado bastante atenção devido às suas excelentes propriedades mecânica, químicas e estabilidade térmicas aliadas à sua biodegradabilidade, não toxicidade e renovabilidade [28,41]. As matérias vegetais e as madeiras são as principais fontes de celulose, porém, os tunicados (animais marinhos), várias algas marinhas e algumas bactérias também produzem microfibrilas de celulose [11, 44, 46].

A unidade de repetição da celulose (Figura 4.7) é constituída por dois anéis de anidroglicose unidos por um átomo de oxigênio covalentemente ligado a eles pelos carbonos um e quatro. Uma ligação de hidrogênio entre um grupo hidroxílico (-OH) e um oxigênio (-O) de cada anel é responsável por estabilizar a ligação e resultar em uma configuração linear da cadeia. O número de repetições dessas unidades depende da sua fonte de obtenção [11, 44].

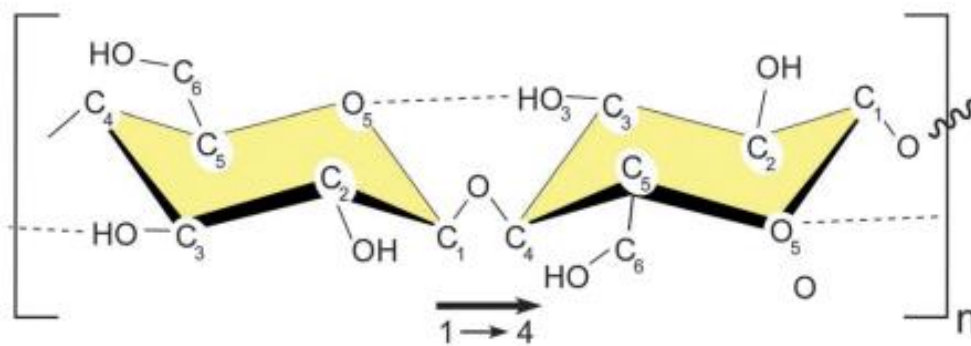


Figura 4.7: Representação de unidade de repetição da celulose, mostrando a ligação do oxigênio entre os dois anéis e a ligação de hidrogênio entre a hidroxila e o oxigênio de cada anel [12].

Durante o processo de produção da celulose ocorre o empilhamento paralelo de várias moléculas devido às interações de van der Waals e ligações de hidrogênio entre moléculas adjacentes resultando na formação da fibrila elementar (com dimensões laterais de 1,5 nm a 3,5 nm e comprimento de 100 nm) e posteriormente

das microfibrilas de celulose (com dimensões laterais de 3 nm a 100 nm e comprimento de centenas de nanômetros) [11, 41, 42].

As fibras lignocelulósicas, que formam a madeira (principal fonte de celulose), quando secas possuem cerca de 40% a 50% de seu peso composto por celulose, 20% a 40% por hemicelulose, 10% a 25% por lignina, e o resto possui pequenas quantidades de componentes poliméricos, moléculas orgânicas de menor massa molar e íons inorgânicos [11, 42, 44]. Este projeto trabalha com a CMF e CNF obtidas da madeira de eucalipto, portanto, a partir deste momento será mencionada apenas a celulose de fonte lignocelulósica.

Essas fibras possuem uma estrutura hierárquica complexa com uma fina parede externa (primária) cobrindo uma parede interna (secundária), que possui três camadas (S1, S2 e S3). A camada S2 é a que possui a maior quantidade de celulose e é a responsável pela resistência mecânica da fibra. Nela, as microfibrilas de celulose paralelas umas às outras se orientam helicoidalmente em direção ao comprimento da fibra, imersas em uma matriz de lignina e hemicelulose. O ângulo helicoidal médio que as microfibrilas formam com o eixo da fibra é chamado de ângulo da microfibrila e é inversamente proporcional à resistência à tração das fibras [11, 12]. A microfibrila tem a forma de uma fita achatada com pequenas regiões amorfas entre os domínios cristalinos das cadeias empilhadas, conforme a Figura 4.8 [12, 13, 42].

A hemicelulose é ligada à celulose por ligações de hidrogênio e está presente entre as microfibrilas de celulose formando uma rede celulose-hemicelulose-celulose. Ela é formada por uma combinação de polissacarídeos ramificados e não ramificados, que são facilmente atacados por hidrólise enzimática ou química, facilitando sua separação da celulose [42, 44].

A lignina, substância hidrofóbica, possui um arranjo estrutural complexo, volumoso e irregular e, portanto, amorfo. É um polímero altamente ramificado formado por unidades de fenilpropano ligados por grupos hidroxílicos (-OH) ou grupos metoxila (-CH₂OH), que formam ligações covalentes com a hemicelulose tendo a função de agentes de acoplamento entre as redes celulose-hemicelulose e funcionam como uma espécie de suporte mecânico e proteção da fibra [42, 44].

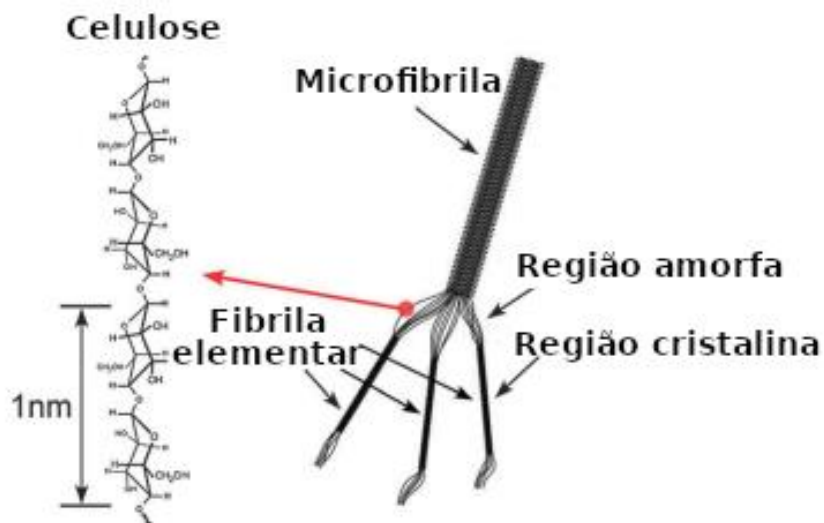


Figura 4.8: Representação da estrutura de uma microfibrila de celulose [12].

4.3.1. ESTRUTURAS DE CELULOSE

O isolamento das estruturas de celulose a partir das fibras lignocelulósicas ocorre em dois estágios.

No primeiro ocorre a purificação e pré-tratamento de homogeneização, onde a madeira é seca, moída e submetida a tratamentos alcalinos e de branqueamento com a função de eliminar parte da hemicelulose e lignina. Os tratamentos alcalino e de branqueamento podem ser realizados diversas vezes (com um processo de neutralização, lavagem e secagem entre cada tratamento) até se eliminar a quantidade desejada de lignina e hemicelulose sem comprometer a integridade da fibra [11, 40, 45, 46]. O produto obtido desse estágio é a polpa de celulose branqueada e possui fibras com um diâmetro de dezenas de micrometros a milímetros de comprimento, alta porcentagem de celulose e uma baixa cristalinidade (43% a 65%) [44].

No segundo estágio ocorre o isolamento propriamente dito, ou seja, a separação da polpa branqueada em seus componentes micro e nanofibrilares ou cristalinos por diferentes processos, como hidrólise ácida, hidrólise enzimática ou processo mecânico (alto cisalhamento, alta pressão ou explosão a vapor ou ultrassom de alta intensidade). A morfologia da estrutura de celulose depende da sua fonte de

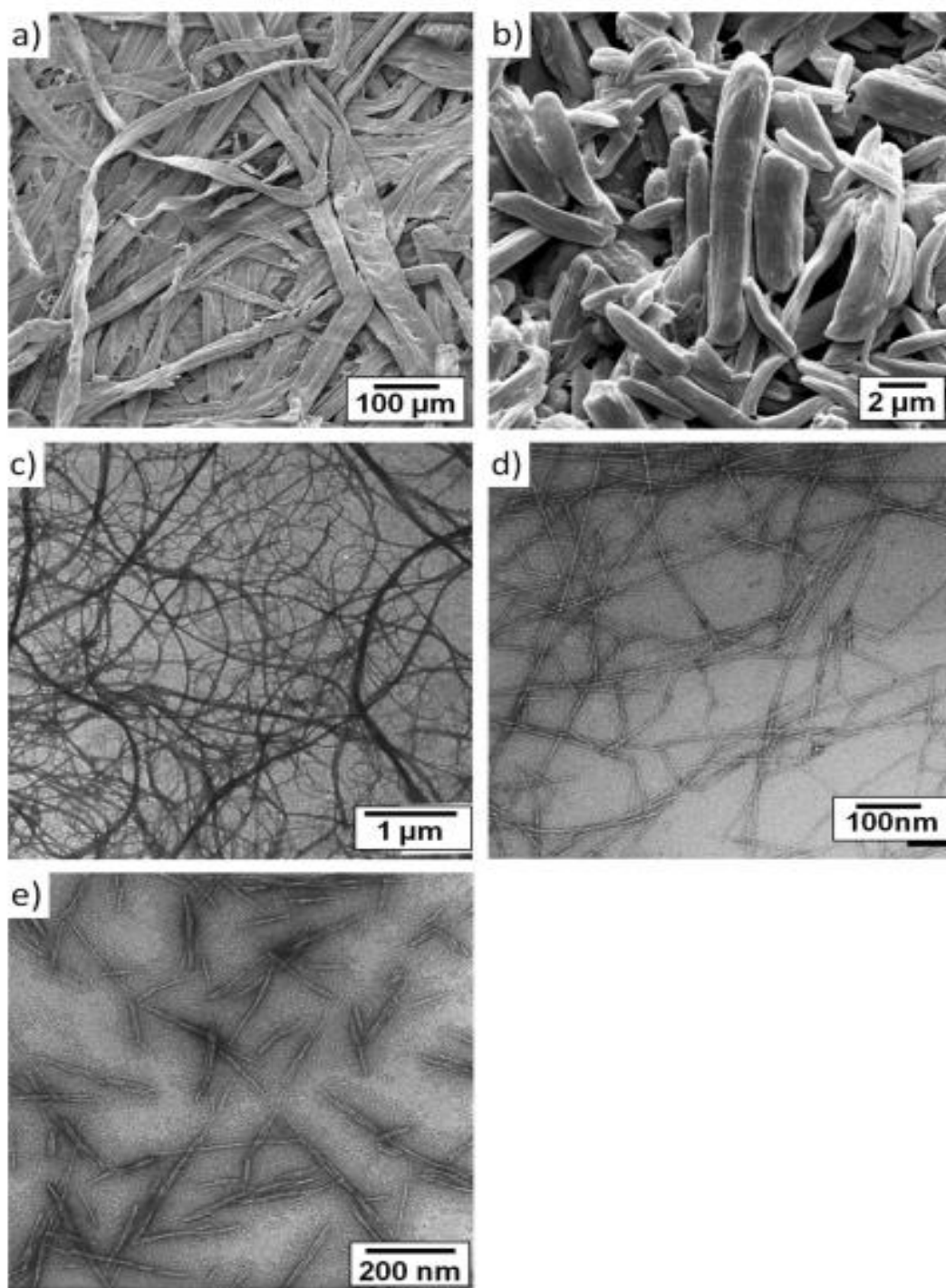


Figura 4.9: Microscopia de vários tipos de estruturas de celulose: a. MEV da polpa branqueada; b. MEV da CMC; c. MET da CMF; d. MET da CNF; e. MET de NCC. [11].

obtenção e do tipo de técnica de isolamento utilizado [11, 44, 45]. Os processos de isolamento utilizados nas fibras lignocelulósicas por diferentes métodos resultam em quatro tipos de estruturas de celulose, CMC, CNF, CMF e NCC, tendo cada uma diferente morfologia, dimensões, razão de aspecto, cristalinidade, estrutura cristalina e propriedades [44]. A Figura 4.9 mostra imagens de microscopia da polpa branqueada e de cada uma dessas quatro estruturas. A celulose microcristalina (CMC) é obtida por hidrólise ácida da polpa branqueada. Essa hidrólise ataca preferencialmente a região amorfa da celulose, resultando em uma partícula porosa, composta por pedaços dos agregados de microfibrilas de diferentes tamanhos que são fortemente unidos por ligações de hidrogênio. As partículas finais possuem um diâmetro de 10 μm a 50 μm e alta cristalinidade [11, 44].

A celulose microfibrilada (CMF) é produzida via processo mecânico, onde as fibras são desintegradas pelo alto cisalhamento aplicado à polpa branqueada. Essa desintegração faz com que a fibra sofra uma leve degradação e se abra expondo as microfibrilas e fibrilas, que estão altamente emaranhadas, conectadas em uma rede fortemente entrelaçada [11]. A estrutura CMF possui múltiplas fibrilas elementares entrelaçadas com regiões amorfas e cristalinas. Possui diâmetros entre 20 e 400 nm e comprimento de 0,5 mm a dezenas de milímetro [42].

A celulose nanofibrilada (CNF) é produzida pelo mesmo processo da CMF, sendo a diferença entre elas o processo de fibrilação mais acentuado, resultando em dimensões menores para a CNF. O diâmetro apresentado pelas CNF varia de 4 a 100 nm e o comprimento de 500 a 2000 nm [41, 42, 47]. Muitos autores utilizam o termo CNF como sinônimo da CMF.

Os nanocristais de celulose são obtidos, principalmente, por uma intensa hidrólise ácida sob constante agitação da polpa branqueada, CMC ou celulose fibrilada (CMF ou CNF), resultando em nanocristais (na forma de bastões ou whiskers) com diâmetro de 3 nm a 10 nm e comprimento de centenas de nanômetros. Nesse processo os segmentos desordenados (região amorfa da microfibrila) são solubilizados mais rapidamente pelo ácido por estarem mais expostos, enquanto a fase cristalina (região altamente ordenada e compactada da microfibrila) resiste, resultando em uma fibra com um alto grau de cristalinidade [11, 41].

Os NCCs possuem diversas propriedades fascinantes, como alta resistência, alto módulo, alta flexibilidade e boas propriedades mecânicas, porém como desvantagem está o fato da sua produção necessitar de uma quantidade enorme de água para remover as moléculas residuais do ácido residual, e o grande número de produtos com glucose e açúcar (das regiões amorfas dos NCCs) que não é aproveitada e principalmente, o ácido que não pode ser reciclado ou recuperado. Esse processo vai na contramão dos desenvolvimentos que visam ao aproveitamento completo das matérias-primas e o baixo consumo de energia e água.

Damasio, em seu trabalho, caracterizou e comparou nanocristais e nanofibrilas de celulose, ambas obtidas de uma mistura de madeiras de coníferas. Ele observou que a NCC apresenta uma morfologia similar a pequenos cilindros ou bastonetes com diâmetro e comprimento na escala nanométrica e a CNF se apresenta na forma de uma nanorede onde ocorre o entrelaçamento das unidades alongadas das nanofibrilas, que possuem diâmetro nanométrico e comprimento na escala micrométrica, com uma maior variação na topologia da superfície. O índice de cristalinidade dos NCCs e da CNF foi de 96,2% e 78,3, respectivamente. Essa maior cristalinidade da NCC resulta em uma maior resistência à degradação térmica, que foi observada na análise termogravimétrica (TGA) tendo como resultado um aumento de 45 °C na temperatura de início e pico de degradação [48].

4.3.2. PROCESSO MECÂNICO PARA ISOLAMENTO DE ESTRUTURAS DE CELULOSE

O processo mecânico é utilizado para se obter a CMF e a CNF, e pode ser realizado com homogeneizadores de alta pressão, microfluidizadores, ultrassonificadores de alta intensidade ou homogeneizadores Masuko (micromoagem). Durante o processo mecânico é gerado um alto cisalhamento mecânico, fazendo com que as cadeias empilhadas da microfibrila sejam abertas e algumas vezes extraídas pela clivagem que ocorre na direção transversal ao seu comprimento. Com a fibrilação ocorre a diminuição do diâmetro das fibras e um aumento de sua área específica. Nesse processo, diferentemente da hidrólise ácida

ou enzimática (responsável por produzir os NCC), as regiões amorfas continuam presentes e coexistindo com as regiões cristalinas [11, 13, 46].

Os homogeneizadores Masuko, equipamentos utilizados pela Suzano Papel e Celulose para se obtenção das CF deste projeto, possuem dois discos, um rotatório e um fixo, e pedras que pela ação mecânica do contato entre eles abrem as fibras pela força do cisalhamento. A polpa celulósica pode passar por esse processo diversas vezes, sendo que entre cada passagem ocorre uma etapa de filtração para retirar a fração de fibra não fibrilada. A intensidade da fibrilação é determinada pela distância entre os discos e o número de passagens, sendo que quanto maior for o número de passagens, maior será a abertura e exposição das fibras que antes estavam no interior da fibra, porém aumenta-se o dano mecânico das regiões cristalinas resultando em uma diminuição da cristalinidade da CF [49, 50, 51, 52].

4.3.3. COMPÓSITOS DE ESTRUTURAS ISOLADAS DE CELULOSE EM MATRIZ POLIMÉRICA

Material compósito é uma substância constituída por dois ou mais materiais que são combinados para formar um material de engenharia útil que possui propriedades diferentes das de seus constituintes isolados [53]. Esses materiais são insolúveis entre si, portanto, são multifásicos e diferem quanto a composição química e/ou forma. A fase contínua formada pela matriz envolve a fase dispersa sendo que as propriedades do compósito dependem das propriedades das fases, suas proporções, além da morfologia da fase dispersa e da interação entre essas fases.

Quando o material resultante tem uma fase dispersa constituída por fibras ou partículas com pelo menos uma dimensão na escala nanométrica são chamados de nanocompósitos. Este tipo de carga tem uma alta razão de aspecto (L/d) e conferem melhores reforços em baixas concentrações quando bem incorporada devido à influência da alta área superficial que permite uma transferência de carga por uma ampla interface entre as fases [13,17].

As nanoestruturas de celulose obtidas de fontes vegetais, NFC e NCC, vêm sendo amplamente estudadas como reforço polimérico em diversas áreas, devido às

suas vantagens como por exemplo, alta abundância, biodegradabilidade, serem provenientes de fonte renovável, além de terem excelentes propriedades mecânicas como alta rigidez e tenacidade [28], alto grau de cristalinidade e possibilidade de obtenção em escala industrial como o caso da nanocelulose fibrilada. E embora possuam semelhanças quanto à estrutura química, devido à forma como cada uma é isolada, possuem diferenças em suas características físicas como a presença ou não de região amorfa e também sua morfologia em formato de pequenos bastões cristalinos ou em uma rede tridimensional formada por fitas achatadas com regiões amorfas e cristalinas, o que impacta nas propriedades dos compósitos formados por elas.

Salaregi et al., Rueda et al., Fortunati et al., e Santamaria-Echart et al. estudaram a incorporação de NCCs por sonificação em matriz de poliuretano em solução. Os compósitos obtidos pelo processo de casting apresentaram uma boa dispersão dos NCC em um filme sem agregados e as propriedades mecânicas obtidas indicam a boa adesão entre o reforço e matriz. Fortunati et al. ainda observaram que, embora a presença dos NCC não tenha alterado a entalpia das transições térmicas observadas pelo DSC, aumentou a temperatura de cristalização em pelo menos 20 °C devido às interações das hidroxilas da celulose com os segmentos rígidos do TPU. Santamaria-Echart et al. também observaram a influência dos NCCs na cristalização do TPU, sendo que em uma concentração de 0,5 % em massa ocorre o aumento do grau de cristalinidade dos segmentos flexíveis do TPU e em maiores concentrações esses valores começam a diminuir até chegar a valores iguais ao do TPU puro com uma concentração de 5% em massa [6, 10, 54, 55, 56].

Kim et al. estudaram a incorporação de CNF em matriz de poliuretano termoplástico em solução. Os compósitos com 1 a 50% em massa de CNF foram dispersos na matriz de TPU por sonicação e os filmes obtidos pelo processo de casting. O ensaio de DSC mostrou que a incorporação das CNF diminui os valores de T_g dos segmentos flexíveis do TPU, o que foi atribuído à ligação que os grupos hidroxílicos da CNF realizam com os segmentos rígidos do TPU provocando uma maior separação de fase entre os segmentos rígidos e flexíveis (corroborando os ensaios de espectroscopia por infravermelho dos compósitos). Os resultados de DMA

mostram o aumento do módulo de armazenamento com o aumento do teor de CNF até 7% em massa. Para os compósitos com 10 a 50% em massa de CNF os valores de módulo de armazenamento foram menores do que os do TPU puro, indicando que ocorreu uma aglomeração da fibra (resultado que pode ser observado também nas análises de microscopia ótica) [57].

Kamboj et al. estudaram a influência de nanoestruturas de celulose (NCCs e CNF) incorporadas por agitação mecânica e sonicação em matriz de poliuretano utilizados como adesivos monocomponente. As soluções formadas com 0,5, 1 e 2% em massa com NCCs e NFCs foram utilizadas para unir corpos de prova de madeira. Os compósitos com 0,5 % em massa de NCC e CNF apresentaram aumento do módulo elástico das juntas de madeira (medida da tensão/deformação dos corpos de prova unidos), sendo seus valores 12% e 8% maiores que o do poliuretano puro, respectivamente, indicando a maior rigidez dos NCCs. Os valores de módulo das juntas com 1 e 2 % em massa apresentaram uma queda nos valores medidos, indicando uma aglomeração da nanocelulose que pode estar influenciando no contato do adesivo como os corpos de prova e consequentemente a penetração do adesivo nos poros da madeira para uma melhor adesão dos corpos de prova. Além disso, comentam que devido à maior viscosidade das soluções com maiores teores de nanocelulose a penetração ainda é mais afetada. O ensaio de DSC mostrou uma redução dos valores de transição vítrea (T_g) dos compósitos com CNF e NCC quando comparados ao do TPU puro, o que foi atribuído tanto a presença das ligações de hidrogênio na área interfacial que pode provocar uma redução de mobilidade das cadeias de PU quanto a separação de fase entre os segmentos flexíveis e rígidos pela CNF [58].

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. MATERIAIS

5.1.1. TPU

Neste trabalho o polímero utilizado como matriz foi um TPU base poliéster disperso em água, fornecido pela Artecologia Indústrias Químicas. Esse material é indicado para ser utilizado em formulações de adesivos termicamente ativados para as indústrias: moveleira, automotiva, calçadista e de construção, principalmente em aplicações em substratos de PVC contendo plastificantes. As propriedades típicas dessa dispersão de TPU estão apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Propriedades típicas da dispersão aquosa de TPU apresentadas pelo fornecedor.

Propriedades	Dispersão de TPU
Teor de sólidos - 1h a 125 °C - (% em massa)	49 - 51
Densidade a 20 °C (g/cm ³)	~1,1
Viscosidade a 23 °C - spindle L 2 / 30 rpm (mPa·s)	40 - 600
pH a 25 °C	6 - 9
Temperatura mínima necessária para formação do filme (°C)	5

5.1.2. CELULOSE FIBRILADA (CF)

As CFs utilizadas para a produção dos compósitos foram produzidas e fornecidas pela Suzano Papel e Celulose na forma de suspensões aquosas com concentração de 3 a 30% de sólidos. Em uma primeira fase do projeto utilizou-se uma suspensão de CNF com 3% de sólidos. Na segunda fase foram utilizados três tipos de CF que se diferem pelo número de passagens pelo homogeneizador mecânico de disco de pedra (homogeneizador Masuko). A nomenclatura e descrição de cada tipo de fibra utilizada neste estudo estão apresentadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Nomenclatura e descrição dos três diferentes tipos de CF utilizados.

Nomenclatura	Descrição
CNF	Celulose nanofibrilada.
CF-L	Celulose fibrilada com 5 passagens pelo homogeneizador Masuko
CF-M	Celulose fibrilada com 25 passagens pelo homogeneizador Masuko
CF-H	Celulose fibrilada com 50 passagens pelo homogeneizador Masuko

5.1.3. ESPESSANTE

Para avaliação do comportamento reológico e comparação de soluções com CF, DPU puro e com espessante comumente utilizado para produção de adesivos dispersos em água à base de TPU foi utilizado o espessante comercial de base uretânica, Borch® Gel L75N da Borchers GmbH. O Borch® Gel L75N é um espessante associativo e sua estrutura consiste em uma cadeia principal hidrofílica modificada com grupos terminais hidrofóbicos, cujas propriedades estão apresentadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Propriedades do Borch® Gel L75N apresentadas em sua especificação.

Propriedades	Dispersão de TPU
Teor de sólidos (% em massa)	49 - 51
Densidade a 20 °C (g/cm³)	1,04 - 1,11
Viscosidade Brookfield a 23 °C (mPa·s)	7000
pH a 25 °C	8 – 8,2

5.2. MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste doutorado dividiu-se o estudo em três fases:

Na primeira fase, caracterizou-se a CNF e avaliou-se o seu potencial como reforço e agente nucleante para TPUs dispersos em água aplicados para adesivos. Também, definiu-se o teor máximo de CNF que pode ser adicionado ao TPU sem afetar suas propriedades adesivas.

Na segunda fase, avaliou-se a celulose fibrilada obtida por três diferentes graus de fibrilação, denominados CF-L, CF-M e CF-H, e para isso caracterizou-se sua morfologia e características e relacionou-se com as propriedades finais de seus compósitos. Para determinação da concentração máxima da CF a ser utilizada na produção de seus compósitos utilizou-se o conhecimento obtido na primeira fase.

Na terceira fase avaliou-se as propriedades reológicas dos compósitos com a CF-L, CF-M e CF-H e comparou-se com o DPU puro e o DPU com o espessante Borch®[®], Gel L75N da Langenfeld comumente utilizado na indústria de adesivos à base de água.

5.2.1. PRIMEIRA FASE

Para o desenvolvimento da primeira fase do doutorado foram realizadas as etapas de caracterização estrutural, morfológica e estabilidade térmica da CNF, produção dos compósitos com 1 a 15% em peso de CNF, avaliação da viscosidade da solução, produção de filmes e avaliação das propriedades adesivas, térmicas, mecânicas e cristalização dos compósitos secos, conforme apresentado na Figura 5.1.

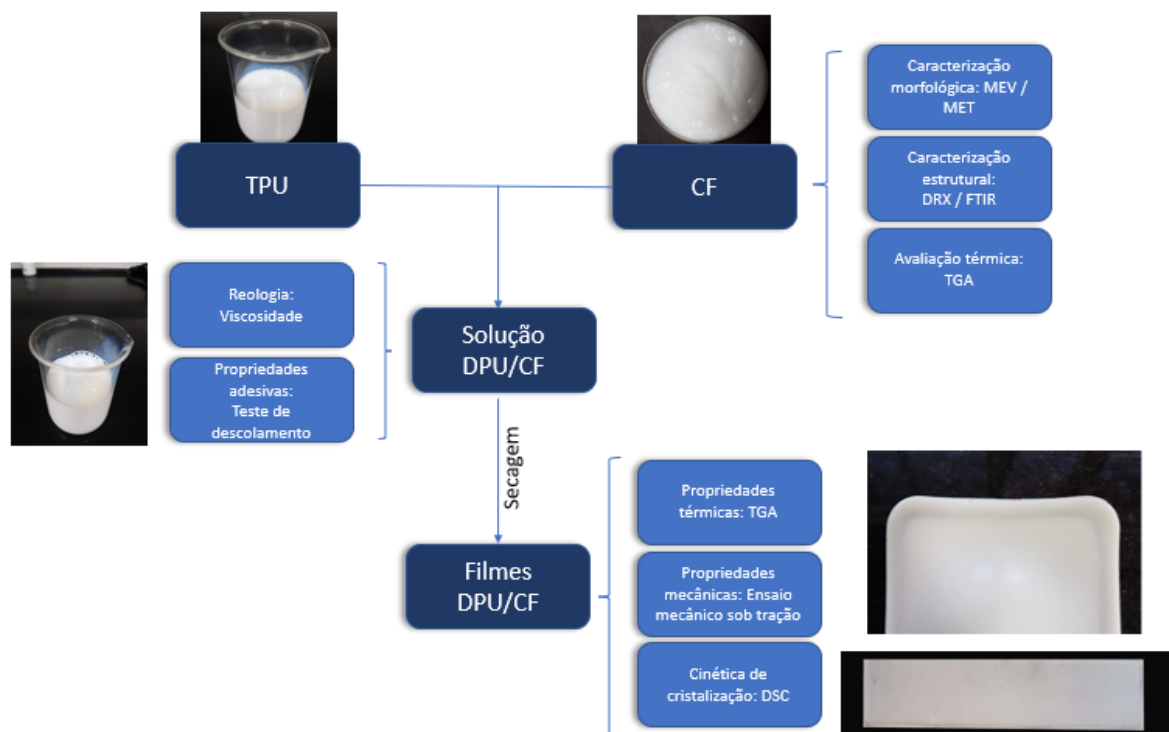


Figura 5.1. Fluxograma da fase 1.

5.2.1.1. CARACTERIZAÇÃO DA CNF

CONCENTRAÇÃO DA SUSPENSÃO DE CNF: A concentração da suspensão de CNF foi calculada por meio de medidas da massa das amostras antes e depois da secagem. Essa secagem promove a evaporação da água e voláteis e foi realizada mantendo-se as amostras a uma temperatura de 105 °C em uma estufa a vácuo (Marca: Vacuoterm e modelo: 6030A) por 12 horas. Após a secagem, a amostra foi mantida em um dessecador por 2 horas para atingir a temperatura ambiente e então, pesada em uma balança analítica. O ensaio foi realizado em 10 amostras. A Equação 5.1 mostra o cálculo realizado para a determinação do teor de sólidos percentual:

Equação 5.1:

$$\text{Concentração (\%)} = 100 * \left(\frac{M_f}{M_i} \right)$$

Sendo:

- M_i : Massa inicial da amostra antes do processo de secagem;
- M_f : Massa final da amostra, após ser seca e atingir a temperatura ambiente no dessecador por 2 horas.

PRESENÇA DE HEMICELULOSE E LIGNINA: A presença de hemicelulose e de lignina da CNF foi verificada por duas técnicas, a espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e a análise termogravimétrica (TGA).

O ensaio de FTIR foi realizado em um espectrômetro da Perkin Elmer Frontier, modelo 100 FT-IR, em uma faixa de comprimento de onda de 4000 cm^{-1} até 650 cm^{-1} , com 64 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} em temperatura ambiente com a umidade do ar controlada. Para a eliminação da umidade da CF já seca, ela foi mantida em estufa por 1 hora a 105°C antes do ensaio. Pelo surgimento no espectro de picos característicos referentes a grupos químicos existentes em cada uma destas estruturas é possível identificar a sua presença. Para a identificação da lignina observa-se picos de absorção em diferentes regiões, principalmente entre 1600 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} , referentes à ligação C-C de anel aromático. A presença da hemicelulose pode ser identificada principalmente através do aparecimento de um pico em 1730 cm^{-1} referente à ligação C=O do ácido carboxílico. Foram realizadas três análises de FTIR para a amostra de CNF.

O ensaio de TGA foi realizado utilizando um equipamento da marca TA Instruments, modelo Q500. Para identificar a presença da lignina e hemicelulose a partir do TGA observa-se a curva de DTG em função do aquecimento controlado, pois a lignina apresenta uma taxa máxima de perda de massa em uma temperatura de 420°C e a hemicelulose apresenta um pico máximo de perda de massa entre as temperaturas de 230°C e 278°C . Foram realizadas duas corridas de TGA para a amostra de CNF na Central Experimental Multiusuários da Universidade Federal do ABC (CEM-UFABC).

ESTABILIDADE TÉRMICA: A estabilidade térmica da CNF seca foi avaliada por meio de TGA (Marca: TA Instruments e modelo: Q500) a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em uma faixa de 25 °C até 800 °C, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 60 mL/min.

CRISTALINIDADE: A cristalinidade da CNF seca foi determinada pela técnica de difratometria de raios-X em um equipamento da marca Bruker, modelo D8 Focus, com radiação de CuK α ($\lambda=1,541$ nm) com filtro de níquel a 30 kV e 15 mA. A varredura foi realizada em uma faixa de ângulo de difração (2θ) de 5° a 50°, em uma taxa de varredura de 2°/min. Foram realizados três ensaios na CEM-UFABC. O índice de cristalinidade (IC) da CNF foi calculado pelo método Segal, conforme Equação 5.2.

Equação 5.2:
$$IC(\%) = 1 - \left(\frac{I_2}{I_1} \right)$$

Sendo:

- IC: Índice de cristalinidade (%);
- I₂: Mínima altura entre os picos 002 (22,5°) e 101 (15°);
- I₁: Intensidade do maior pico do difratograma, referente à fase cristalina ($2\theta = 22,5^\circ$).

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA: A morfologia da CNF foi analisada pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM).

Para a MEV, a suspensão de CNF foi diluída em água deionizada até uma concentração de 0,01% de fibra e então, gotejada sobre o stub e deixada secar em dessecador à temperatura ambiente. As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura compacto, modelo JSM-6010LA, marca JEOL, a uma tensão de 10 kV. O ensaio foi realizado na CEM-UFABC. As imagens foram utilizadas para obter-se a distribuição do diâmetro da fibra, a partir de 400 medidas com o auxílio do software ImageJ.

Para a AFM, a suspensão de CNF foi diluída em água deionizada a uma concentração de 0,001%, levada ao banho de ultrassom por 5 minutos, depositada diretamente sobre mica e seca. O ensaio foi realizado no modo de contato intermitente, com cantilever de silício a uma frequência de 190 kHz em um microscópio de força atômica da marca Digital Instruments, modelo NanoScope III, no Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da USP.

5.2.1.2. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os compósitos com 1%, 5%, 10% e 15% em peso de CNF foram preparados em um agitador mecânico (Marca: IKA) a uma rotação de 2000 rpm por 30 minutos. A porcentagem de CNF no compósito (Equação 5.3) é referente aos ingredientes secos, portanto, para o cálculo das quantidades a serem utilizadas na preparação do compósito deve-se saber a concentração de sólidos da suspensão (média dos valores obtidos das medidas da secagem da suspensão) e o teor de sólidos do DPU (porcentagem em massa de partículas de TPU no DPU), conforme as Equações 5.4 e 5.5.

Equação 5.3:
$$\text{Teor de CF (\%)} = \frac{m(CF)}{m(CF) + m(TPU)} * 100$$

Equação 5.4:
$$m(CF) = m(SC) * C(CFS)$$

Equação 5.5:
$$m(TPU) = m(DPU) * TS(DPU)$$

Sendo:

- Teor de CF: Porcentagem de CNF do compósito;
- m(CF): Massa seca de CNF;
- m(TPU): Massa seca do DPU;

- C(CFS): Concentração de fibra na suspensão de CF. Esse valor foi calculado conforme procedimento definido na caracterização de CNF;
- m(SC): Massa da suspensão de CNF;
- TS(SC): Teor de sólidos do DPU. Esse valor foi calculado conforme informação do fabricante. O valor de Teor de sólidos do DPU é 50%.

O teor de sólidos dos compósitos dispersos em água foi corrigido para que todos eles apresentassem o mesmo valor. Portanto, adicionamos água deionizada à CNF e ao DPU para serem misturados juntos por 30 minutos a 2000 rpm. Essa correção é importante, pois, quanto maior for a porcentagem de CNF do compósito maior será a quantidade de água adicionada junto com a suspensão de CF para adicionar a quantidade de CNF desejada. O teor de sólidos dos compósitos foi de 15% em massa.

Tabela 5.3: Nomenclatura e composição das amostras.

Nomenclatura	TPU (%)	CNF (%)
DPU	100	0
DPU-1%CNF	99	1
DPU-5%CNF	95	5
DPU-10%CNF	90	10
DPU-15%CNF	85	15

As amostras para o ensaio de difração de raios-X, DSC e TGA foram preparadas em duas etapas. Na primeira fase cada dispersão foi vertida e mantida em um molde de silicone à temperatura ambiente até a completa evaporação da água, que aconteceu em quatro dias. Na segunda etapa os filmes obtidos foram cortados em quadrados de (4 x 4) cm e prensados a uma temperatura de 60 °C por 5 minutos a uma força de 300 N, obtendo-se filmes de 0,8 mm a 0,9 mm.

As amostras para os ensaios mecânicos sob tração foram preparadas em três etapas, sendo as duas primeiras as mesmas realizadas para o ensaio de raios-X e na terceira, os filmes prensados foram cortados com o auxílio de uma régua e um estilete nas dimensões de 120 mm x 10 mm x 0,85 mm.

A Tabela 5.3 apresenta a nomenclatura e composição dos compósitos produzidos nesta fase.

5.2.1.3. AVALIAÇÃO DOS COMPÓSITOS

VISCOSIDADE DOS COMPÓSITOS DISPERSOS EM ÁGUA: A viscosidade dinâmica dos compósitos dispersos em água a 30 rpm e a temperatura de 26 °C foi obtida por um viscosímetro Brookfield, modelo RVDVI+, mantendo constante o teor de sólidos. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Qualidade da Arteccla Indústrias Químicas. Foram realizadas cinco medidas para cada compósito.

TESTE DE ADESÃO (T-PEEL TEST): O teste de descascamento ou T-peel test foi realizado em uma máquina universal INSTRON, modelo 4465, com uma célula de carga de 1 kN a uma velocidade de 100 mm/min. Durante o ensaio é obtida a força necessária para descolar duas placas de PVC flexível com dimensões de (160 x 30 x 3) mm unidas pelo compósito disperso em água. Os ensaios foram realizados no laboratório L-505-1/UFABC. Foram realizados três ensaios para cada compósito. As etapas para realização do ensaio foram as seguintes:

1. A superfície das placas de PVC é limpa com um solvente à base de acetona;
2. 2,5 mL do compósito disperso em água são aplicados com o auxílio de um pincel em cada uma das superfícies das placas do PVC;
3. As placas são deixadas em uma estufa por 5 minutos a 80 °C;
4. Duas placas são unidas e prensadas por 1 minuto a uma pressão de 2 MPa;

5. As placas ficam em repouso por 10 minutos e depois são imediatamente ensaiadas.

ESTABILIDADE TÉRMICA: Para avaliar a estabilidade térmica dos compósitos foram realizados o TGA (Marca: TA Instruments e modelo: Q500) a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em uma faixa de 25 °C até 800 °C, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min. Foram realizadas duas corridas para cada compósito, na CEM-UFABC.

TRANSIÇÕES TÉRMICAS: Para avaliar a influência da incorporação da CNF nas transições térmicas (temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão e temperatura de cristalização) do TPU realizou-se o ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) nos laboratórios da Arteccla. Foram realizadas duas corridas para cada compósito em um equipamento da Perkin-Elmer, modelo Jade, nas seguintes condições:

1. Rampa de aquecimento da temperatura ambiente até 150 °C, a uma taxa de 10 °C/min;
2. Isotherma por 3 minutos;
3. Rampa de resfriamento de 150 °C até -60 °C, a uma taxa de 10 °C/min;
4. Isotherma por 3 minutos;
5. Rampa de aquecimento de -60 °C até 150 °C, a uma taxa de 10 °C/min.

CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO: Para avaliar o tempo de cristalização isotérmica a 25 °C realizou-se o ensaio de DSC na CEM-UFABC em um equipamento da TA Instruments - modelo Q2000, nas seguintes condições:

1. Rampa de aquecimento da temperatura ambiente até 80 °C, a uma taxa de 10 °C/min;
2. Isotherma por 3 minutos;
3. Imediata queda para a temperatura de 25 °C.

Os ensaios foram realizados na CEM-UFABC.

ENSAIO MECÂNICO SOB TRAÇÃO: Os ensaios mecânicos de tração foram realizados utilizando uma máquina universal INSTRON, modelo 4465, baseando-se na norma ASTM D 882 [ASTM], com uma célula de carga de 1 kN a uma velocidade de ensaio de 2 mm/min até a ruptura. Para a medida do módulo de elasticidade foi usado um extensômetro de vídeo sem contato. Os ensaios foram realizados com filmes de 250 μm no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFABC (L-505-1/UFABC). Foram realizados 10 testes para cada compósito e para a matriz sem a CNF à temperatura ambiente.

5.2.2. SEGUNDA FASE

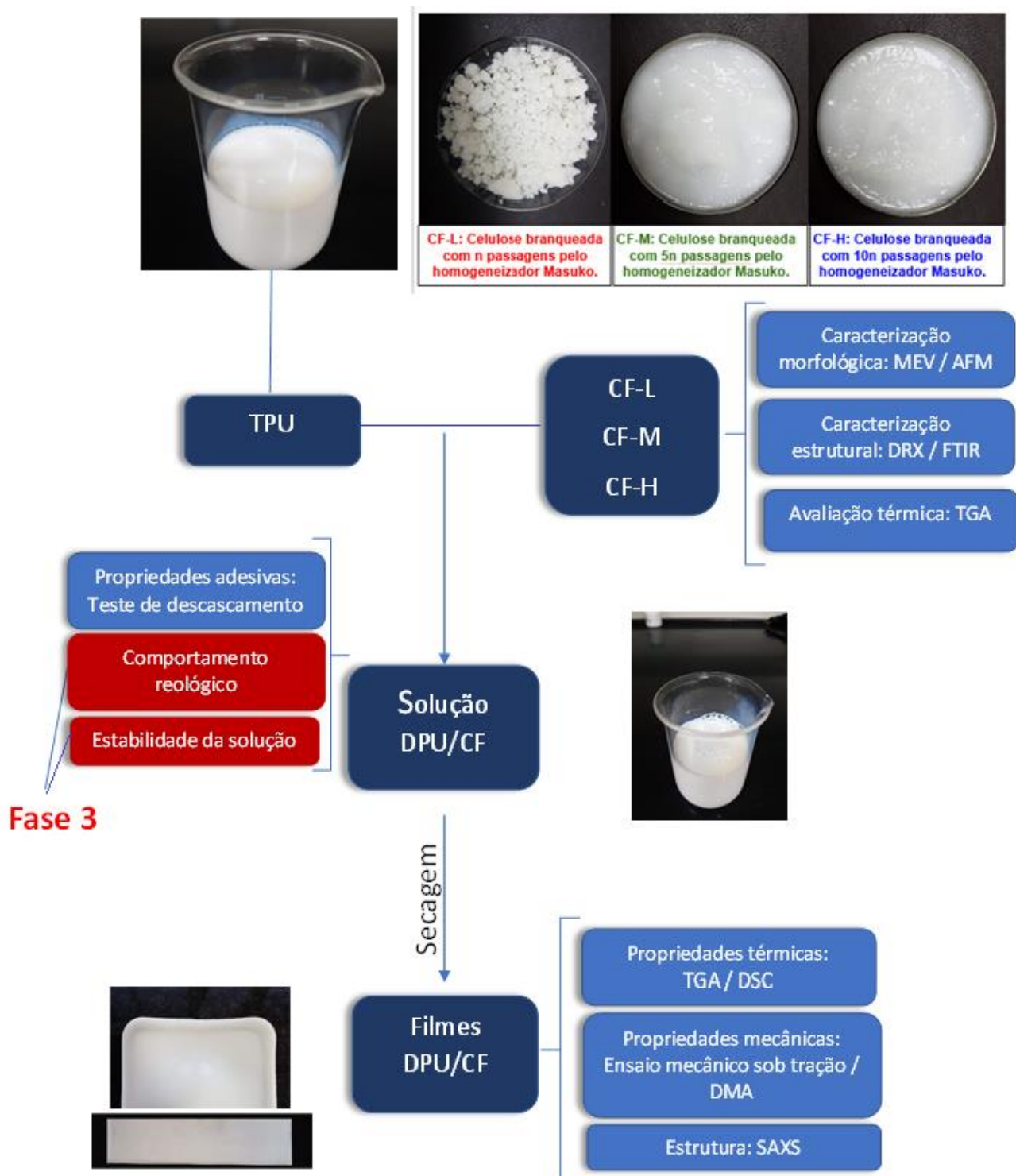


Figura 5.2. Fluxograma das fases 2 e 3.

Para o desenvolvimento da segunda fase do doutorado foram utilizadas as CF obtidas por três diferentes graus de fibrilação (CF-L, CF-M, CF-H) e o teor máximo incorporado na matriz de TPU foi determinado na primeira fase. A caracterização das CF-L, CF-M e CF-H e avaliação de seus compósitos foram realizadas de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 5.2.

5.2.2.1. CARACTERIZAÇÃO CF-L, CF-M e CF-H

TEOR DE SÓLIDOS; PRESENÇA DE HEMICELULOSE E LIGNINA; Os mesmos procedimentos relatados na primeira fase para a CF foram realizados para a CF-L, CF-M e CF-H.

ESTABILIDADE TÉRMICA: Os mesmos procedimentos relatados na primeira fase para a CF foram realizados para a CF-L, CF-M e CF-H.

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA: A morfologia da CF-L, CF-M e CF-H foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM).

Para a MEV, cada uma das soluções de CF-L, CF-M e CF-H foi diluída em água deionizada a uma concentração de 0,01%, gotejada sobre o stub e deixada secar em dessecador à temperatura ambiente. As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura compacto, modelo JSM-6010LA, marca JEOL, a uma tensão de 5 kV e 10 kV. O ensaio foi realizado na CEM-UFABC. As imagens foram utilizadas para o cálculo do diâmetro e/ou comprimento de 400 medidas de cada CF com o auxílio do software ImageJ.

Para a AFM, cada uma das soluções de CF-L, CF-M e CF-H foi diluída em água deionizada a uma concentração de 0,001%, levada ao banho de ultrassom por 5 minutos, depositada na mica e seca. A ponta utilizada foi a GMR Nanosensor, com uma constante de força de 2,8 N/m e frequência de ressonância de 7 kHz. As imagens

foram analisadas com auxílio do software Gwyddion. O ensaio foi realizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano).

5.2.2.2. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os compósitos com 1%, 2% e 3% em massa de CF-L, CF-M e CF-H foram misturados com o auxílio de um agitador mecânico (Marca: IKA). Como na primeira etapa, a porcentagem de cada uma das CF no compósito é referente aos ingredientes secos, calculando-se de acordo com as Equações 5.3, 5.4 e 5.5.

Para minimizar ao máximo a influência de outros fatores que não sejam as diferenças nas morfologias e porcentagem de cada uma das CF, igualou-se o teor de sólidos de cada uma das suspensões de CF. Para igualar esse valor, utilizou-se o valor da suspensão CF com menor concentração de sólidos e adicionou-se água deionizada às outras CF até que ficassem com o mesmo valor de concentração de sólidos. Depois que se adicionou a água para que todas ficassem com a mesma concentração de sólidos misturou-se cada uma delas (mesmo a que não lhe havia sido adicionada água) com o auxílio do agitador mecânico por 5 minutos a uma rotação de 600 rpm e depois adicionou-se o DPU e misturou-se os ingredientes a uma rotação de 2000 rpm por 30 minutos.

O teor de sólidos desses compósitos dispersos em água também foi corrigido para que todos apresentassem um mesmo valor. O valor do teor de sólidos dos compósitos dispersos em água das CF foi de 35%.

Tabela 5.4: Nomenclatura e composição das amostras.

Nomenclatura	TPU (%)	CF (%)	Tipo de CF
DPU	100	---	---
DPU-1CF-L	99	1	CF-L
DPU-2CF-L	98	2	CF-L
DPU-3CF-L	97	3	CF-L
DPU-1CF-M	99	1	CF-M
DPU-2CF-M	98	2	CF-M
DPU-3CF-M	97	3	CF-M
DPU-1CF-H	99	1	CF-H
DPU-2CF-H	98	2	CF-H
DPU-3CF-H	97	3	CF-H

As amostras para os ensaios de TGA, DSC, DRX foram preparadas em três etapas. Na primeira etapa cada compósito disperso em água foi vertido e mantido em um molde de silicone à temperatura ambiente até a completa evaporação da água, que aconteceu em quatro dias; na segunda etapa os filmes obtidos foram cortados em quadrados de (4 x 4) cm e prensados a uma temperatura de 60 °C por 5 minutos com uma pressão de 15 N, obtendo filmes de 1 mm.

As amostras para os ensaios de DMA foram preparados em três etapas, sendo as duas primeiras as mesmas realizadas para os ensaios acima e na terceira, os filmes prensados foram cortados com o auxílio de uma guilhotina nas dimensões de 30 mm x 6,5 mm x 1 mm.

A Tabela 5.4 apresenta a nomenclatura e composição dos compósitos produzidos nesta fase.

5.2.2.3. AVALIAÇÃO DOS COMPÓSITOS

TESTE DE DESCASCAMENTO (T-PEEL TEST): O teste de descascamento ou T-peel test foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR 10456:2012 em uma máquina universal INSTRON a uma velocidade de 100 mm/min no Laboratório de Aplicação na Arteccla.

Durante o ensaio é obtida a força necessária para descolar uma placa de PVC flexível com dimensões de (160 x 30 x 3) mm dobrada e unida pelos compósitos dispersos em água. Foram realizados cinco ensaios para cada compósito. As etapas para realização do ensaio são as seguintes:

1. A superfície da placa de PVC é limpa com um solvente à base de acetona;
2. Com o auxílio de uma esponja uma fina camada do compósito disperso em água é aplicada à superfície da placa de PVC;
3. A placa de PVC passa por uma esteira dentro de uma câmara aquecida a 80 °C;
4. A superfície da placa de PVC com o compósito já com a água evaporada recebe radiação infravermelha e a superfície atinge 65 °C para reativar (fundir) o compósito;
5. A placa de PVC é dobrada e prensada por 12 segundos a 2 MPa;
6. Em metade das placas é medida a força necessária para desunir as superfícies 10 minutos após a adesão e na outra metade é medida a força necessária para desunir as superfícies 72 horas após a adesão.

CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO: Os mesmos procedimentos relatados na primeira fase foram realizados na segunda fase para o TPU puro e os compósitos TPU/CF.

SAXS: A técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo fornece informação sobre a distância entre fases com diferentes densidades eletrônicas, e é muito útil para o estudo de polímeros semicristalinos / copolímeros em bloco. O ensaio

fornece uma curva de intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor espalhamento (q). Os eventuais picos de difração existentes nessa curva correspondem ao espalhamento resultante de estruturas periódicas no polímero, sendo que cada pico é referente à presença de duas regiões de igual densidade eletrônica separadas por uma região de diferente densidade eletrônica (difração de Bragg). Pode haver mais de duas regiões com domínios iguais, e portanto, mais de um pico. A distância (D) entre essas regiões ou domínios é calculada de acordo com a Equação 5.6.

Equação 5.6:
$$D = \frac{2\pi}{q}$$

Sendo:

- D : distância entre duas regiões de densidades eletrônicas iguais, separadas por uma região de densidade eletrônica diferente delas;
- q : valor do vetor espalhamento no pico da curva de $I(q)$ em função de q .

A análise foi realizada na linha 1 de SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas (LNLS-CNPEM). O comprimento de onda do feixe foi de 1,55 Å e o tempo de exposição utilizado foi de 2 s.

ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA: As propriedades viscoelásticas foram avaliadas por meio de um analisador dinâmico-mecânico, modelo Q800 da marca TA Instruments. O modo utilizado para as análises foi o de tração em corpos de prova com dimensões de 30 x 6,5 x 1 mm, a uma frequência de 1 Hz, amplitude de 15 mm, em uma rampa de temperatura de -100 °C até 100 °C. Foram realizados três testes para cada compósito na CEM-UFABC.

ENSAIO MECÂNICO SOB TRAÇÃO: Os ensaios mecânicos de tração foram realizados utilizando-se uma máquina universal INSTRON, modelo 4465, baseando-se na norma ASTM D 882 [ASTM], com uma célula de carga de 1 kN a uma velocidade de ensaio de 250 mm/min até a ruptura. Para a medida do módulo de elasticidade foi

usado um extensômetro de vídeo sem contato. Os ensaios foram realizados com filmes de 50 μm no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFABC (L-505-1/UFABC). Foram realizados 10 testes para cada compósito e para a matriz sem a CNF à temperatura ambiente.

5.2.2. TERCEIRA FASE

Para o desenvolvimento da terceira fase do doutorado foram avaliadas as soluções dos compósitos, TPU puro e TPU com 1, 2 e 3% de espessante quanto à estabilidade e comportamento reológico.

As análises reológicas foram realizadas no Laboratório de Reologia e Caracterização de Polímeros da UFABC, em um reômetro rotacional com geometria de placas paralelas, modelo MCR 502 da marca Anton Paar, semanalmente até as soluções completarem um ano da produção.

Para a avaliação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento o teste foi realizado de acordo com o seguinte programa:

1. A taxa de cisalhamento foi aumentada de zero a 2 s^{-1} em 30 segundos
2. A taxa de cisalhamento foi mantida em 2 s^{-1} por 300 s para manter a solução homogênea
3. A taxa de cisalhamento foi aumentada de 2 s^{-1} a 500 s^{-1} em 120 s
4. A taxa de cisalhamento foi mantida em 500 s^{-1} por 30 s
5. A taxa de cisalhamento foi reduzida de 500 s^{-1} a 2 s^{-1} em 120 s

A pseudoplasticidade da solução foi quantificada pela razão entre a viscosidade às taxas de cisalhamento de 500 s^{-1} e 50 s^{-1} .

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. PRIMEIRA FASE

6.1.1. CARACTERIZAÇÃO DA CNF

CONCENTRAÇÃO DE FIBRA NA SUSPENSÃO DE CNF:

A suspensão de CNF recebida pela Suzano Papel e Celulose apresentou uma concentração de fibra de $(3,18 \pm 0,11) \%$. Os resultados mostram que a suspensão é homogênea, já que as amostras foram retiradas de diferentes pontos (fundo, meio e cima) do recipiente em que estavam armazenadas. Visualmente não há nenhum ponto de acúmulo de água no recipiente, mostrando que a suspensão é estável (Figura 6.1). A Figura 6.1 mostra a imagem da suspensão de CNF e a Figura 6.2 apresenta os valores calculados de concentração de fibra para cada uma das amostras coletadas do recipiente em que recebemos a CNF. Para garantir que não havia nenhuma água residual nas amostras de CNF secas foi realizado ensaio de TGA em quatro amostras após a secagem. As curvas de TGA não apresentaram qualquer variação significativa entre 30 °C e 110 °C indicando que a água foi toda eliminada durante a secagem em estufa.



Figura 6.1: Fotografia da suspensão de CNF.

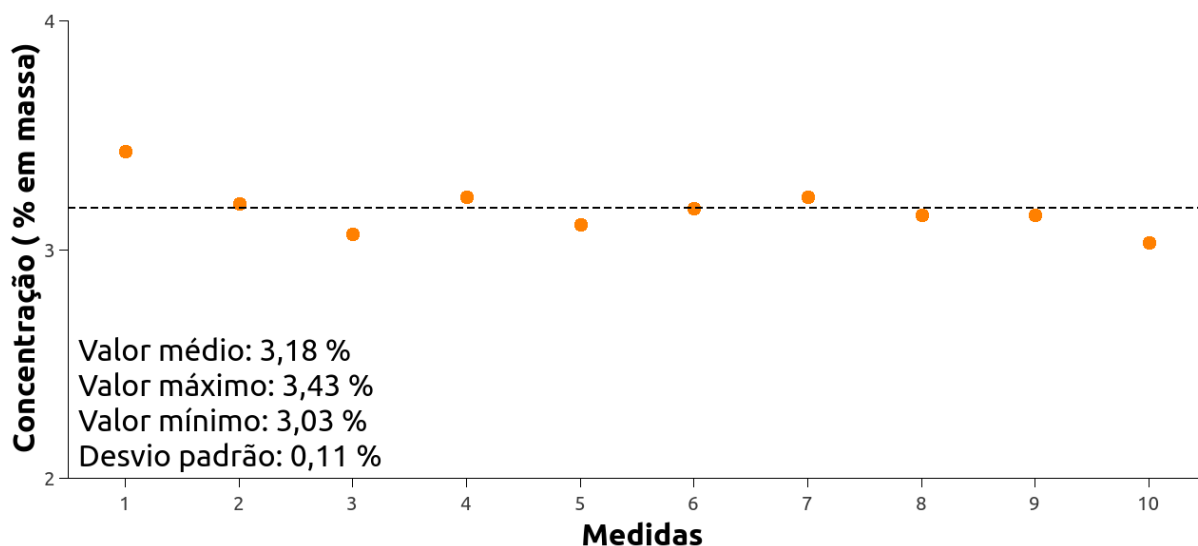


Figura 6.2: Valores da concentração de fibra na suspensão de CNF calculados pela massa da suspensão antes e depois do processo de secagem em estufa a 105 °C por 12 horas.

ESPECTRO DE FTIR

A determinação da composição da CNF pelo espectro de FTIR se baseia no fato de a celulose, lignina e hemicelulose apresentarem algumas bandas de absorção diferentes referentes a grupos químicos diferentes. As bandas características da celulose são referentes aos grupos -OH e C-O-C, da hemicelulose são referentes ao grupo C=O e para a lignina são os referentes à ligação C=C de anel aromático [39]. A Figura 6.3 apresenta o espectro de FTIR da CNF.

Uma banda larga aparece em 3342 cm⁻¹ associada à vibração das ligações do grupo hidroxila (-OH) presentes na celulose, mas que também estão presentes tanto na estrutura da lignina quanto da hemicelulose. Em 2895 cm⁻¹ ocorre a vibração das ligações do grupo metila (C-H) referente aos hidrocarbonetos saturados. As bandas em 1338 cm⁻¹, 1318 cm⁻¹, 1370 cm⁻¹ e 1430 cm⁻¹ são referentes ao dobramento angular das ligações COH e HCC da celulose cristalina [59]. A presença da lignina pode ser comprovada pelas vibrações dos anéis aromáticos, identificados em 1649 cm⁻¹, e a respiração do anel guaiacila em 1218 cm⁻¹.

O pico a 1730 cm⁻¹ referente às vibrações dos grupos acetil e éster urônico da hemicelulose não aparece no espectro, porém, há a banda encontrada em 1041 cm⁻¹

referente às xilanas presentes nas hemiceluloses e que são fortemente ligadas às fibrilas de celulose de forma similar às ligações intercadeias de celulose [59]. A banda em 1647 cm^{-1} corresponde ao estiramento das ligações de grupamentos de ácidos carboxílicos dos grupos C=O e C-O pode ser atribuída à hemicelulose residual [60].

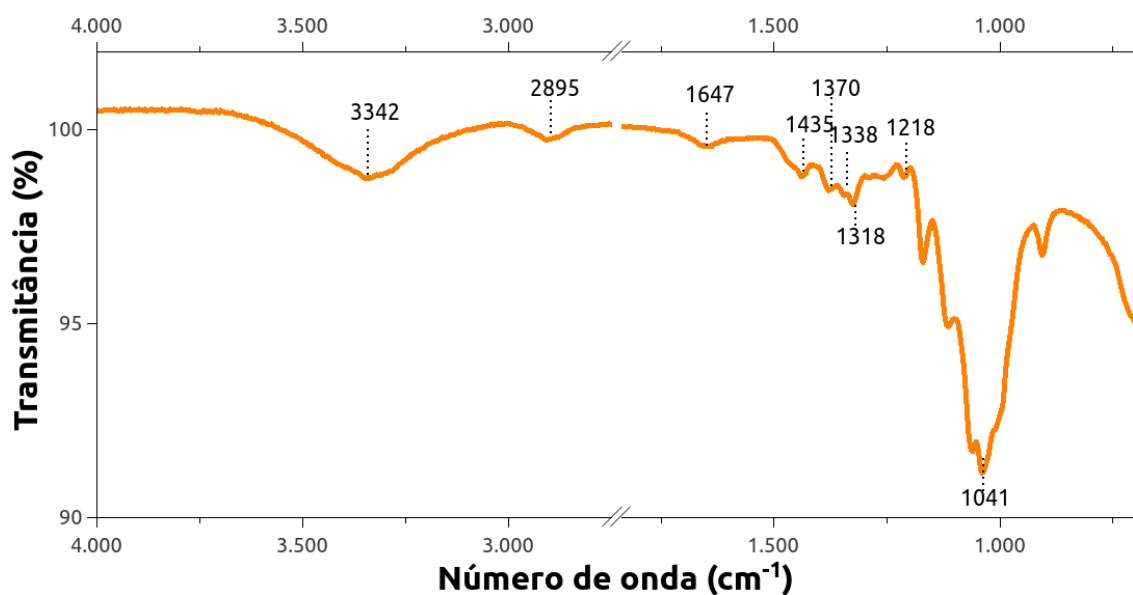


Figura 6.3: Espectro de FTIR da CNF.

TGA

As curvas de TGA e DTG da amostra de CNF estão na Figura 6.4. As estruturas químicas da hemicelulose, celulose e lignina são diferentes, e por isso decompõem-se em diferentes taxas e temperaturas sendo possível identificar a presença delas pelo TGA.

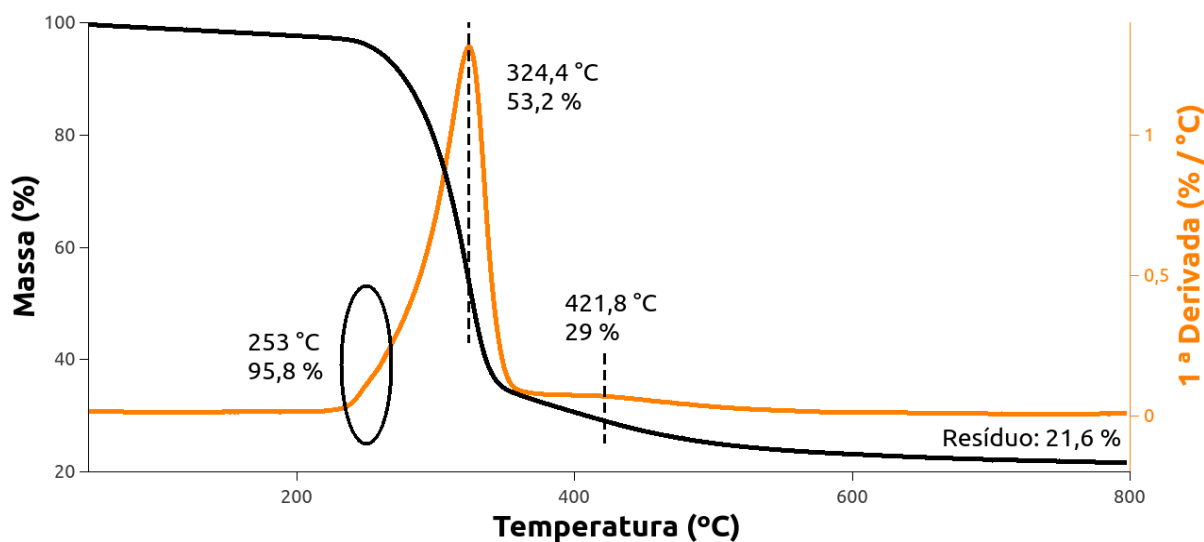


Figura 6.4: Curvas de TG e DTG da CNF em uma faixa de temperatura de 50 a 800 °C.

Pela curva de DTG da CNF é possível observar um pico principal entre 238 °C e 365 °C com máximo em 324 °C. Esse pico é majoritariamente resultado da degradação da celulose, porém, um pequeno ombro observado no início da degradação pode ser atribuído à degradação de uma pequena quantidade de hemicelulose residual [58]. A degradação da hemicelulose pura ocorre em dois estágios, apresentando dois picos, um em 232 °C e 278 °C, com um resíduo a 700 °C de 20% [59, 61, 62]. Spinacé et al. e Ludueña et al. observaram no DTG de fibras lignocelulósicas o pico referente a da degradação da hemicelulose entre 236 °C e 297 °C, em um único estágio com máximo em 268 °C [60, 62]. O pico de degradação da celulose ocorre a uma temperatura maior do que a do pico da hemicelulose devido ao maior número de ligações de hidrogênio que a celulose possui inter e intramolecularmente, além, do fato de a linearidade das cadeias cristalinas da celulose dificultar o acesso às ligações de hidrogênio da microfibrila de celulose, dificultando seu rompimento [63, 64]. Devido à maior dificuldade de acessar as ligações de hidrogênio dentro dos cristais de celulose, maior será a temperatura de degradação, quanto maior for a cristalinidade da celulose.

O largo pico compreendido entre 300 °C e 500 °C, com máximo valor em 421,8 °C é resultado da degradação da lignina. O formato do pico indica uma

decomposição lenta e constante, o que está associada a estrutura da lignina que além de ser condensada, possuir com diversas hidroxilas em seus compostos básicos (guaiacílicos, siringílicos e hidroxifenólicos) [60, 65]. Com o aumento da temperatura, esses compostos começam a reagir formando produtos intermediários da degradação da lignina que diminuem a perda de massa.

Difração de raios X

A Figura 6.5 apresenta o difratograma de raios X da CNF, no qual é possível observar a existência de três picos. O primeiro ocorre em um ângulo de difração (2θ) igual a 15° e corresponde à sobreposição dos picos em 12° e 16° . A presença desses picos e em 2θ igual a $22,4^\circ$ e $34,3^\circ$ no difratograma são característicos do polimorfismo da celulose I [11].

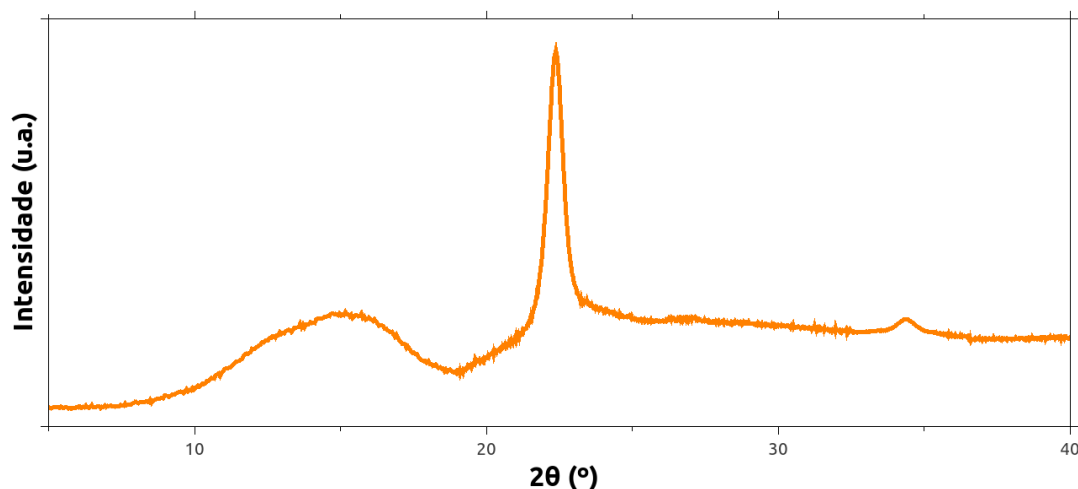


Figura 6.5: Difratograma de raios X da CNF.

O índice de cristalinidade (IC), calculado pelo método de Segal, foi de $(79,3 \pm 2,5) \%$. Esse valor está dentro dos valores obtidos por outros autores utilizando o método de Segal: 59% [59], 69% [66], 93% [67], 78% [68].

MICROSCOPIA

A Figura 6.6 mostra as imagens de MEV da CNF. A CNF forma uma rede altamente entrelaçada e densa, com fibras em formato alongado, achatado e levemente torcido. O efeito de rede apresentado pela CNF é resultado do processo de alto cisalhamento que provoca a abertura da fibra, com a manutenção das regiões amorfas e cristalinas. As hidroxilas presentes nas microfibrilas de celulose também tendem a mantê-las unidas.

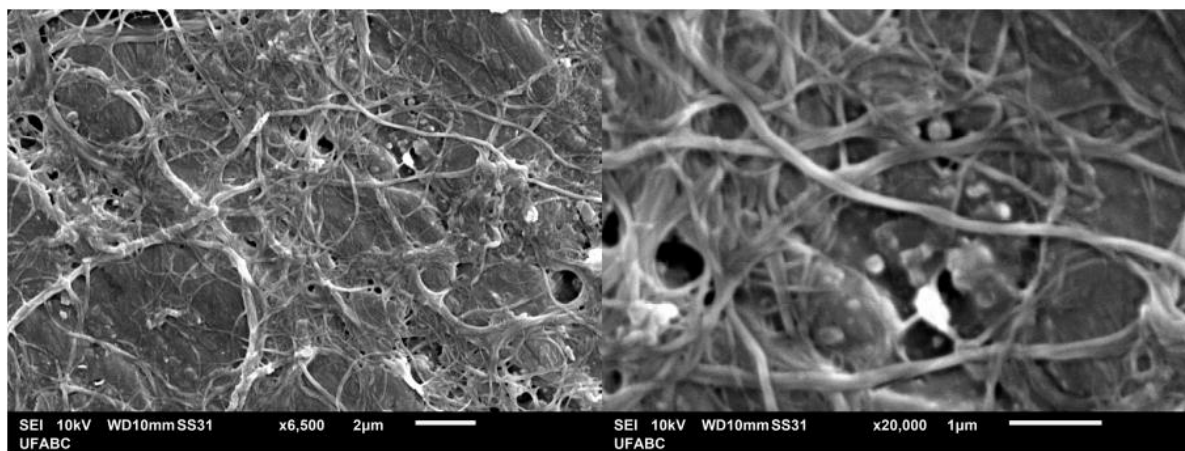


Figura 6.6: Micrografias de MEV da CNF.

A Figura 6.7 apresenta a distribuição das larguras da CNF calculadas das imagens de MEV. A CNF apresenta fibras com largura variando de 20 nm até 160 nm, com uma média de 69 nm. Desses valores, 84% são menores do que 100 nm, indicando a eficiência do método de fibrilação para obter a CNF em grande escala. Esses valores estão coerentes com as medidas apresentadas para a CNF fibrilada por processo mecânico.

A Figura 6.8 apresenta as imagens 3D obtidas pela microscopia de força atômica (AFM), no qual é possível confirmar a morfologia fibrilada da CNF, além de mostrar a variação na largura da fibra ao longo do seu comprimento. Os valores médios das medidas de largura obtidos das imagens da CNF foram de $(96,3 \pm 47,4)$ nm, com valor mínimo de 20 nm e máximo de 147 nm.

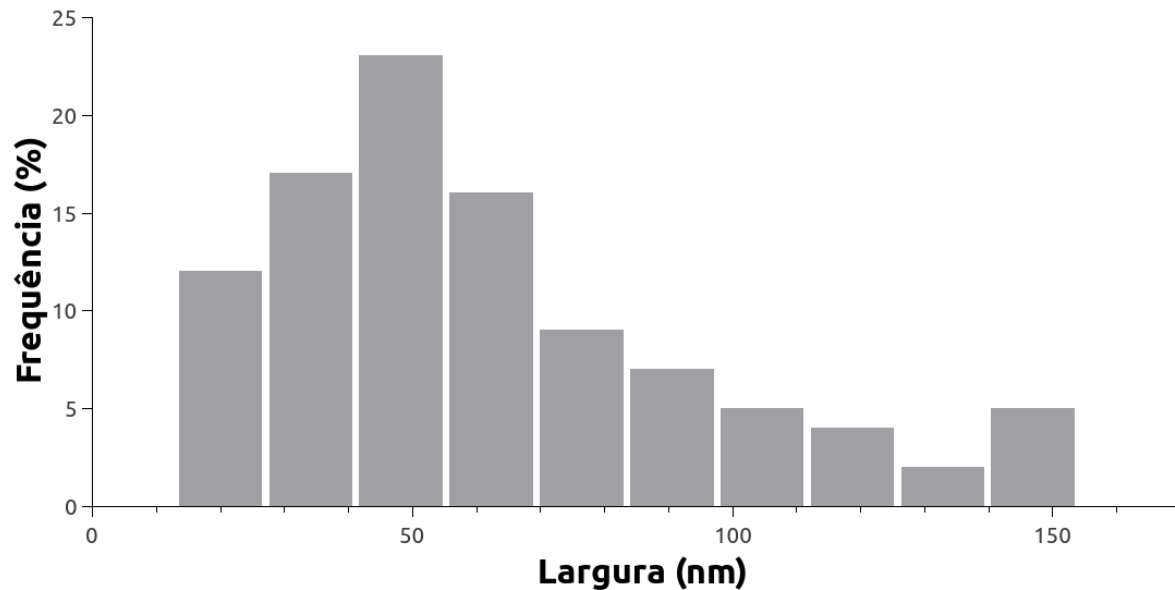


Figura 6.7: Histograma da distribuição da largura da CNF obtida das imagens de MEV.

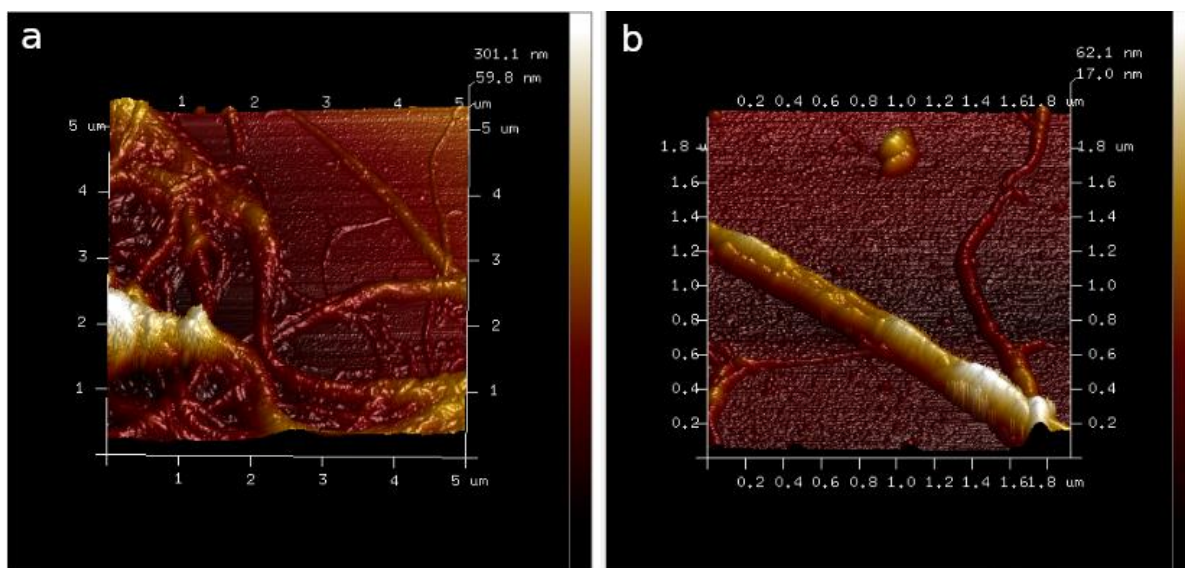


Figura 6.8: Imagens em 3D da CNF obtidas por AFM: a. área de (5 x 5) μm , b. área de (1,8 x 1,8) μm .

6.1.2. AVALIAÇÃO DOS COMPÓSITOS

VISCOSIDADE DOS COMPÓSITOS DISPERSOS EM ÁGUA:

A Tabela 6.1 apresenta os resultados das medidas de viscosidade dos compósitos dispersos em água a uma rotação de 30 rpm. A Figura 6.9 apresenta os valores médios de viscosidade dos compósitos dispersos em água.

As dispersões aquosas de DPU/CNF apresentaram uma viscosidade dinâmica entre 1,8 cP e 10097 cP. A viscosidade dinâmica das dispersões aquosas é fortemente afetada pela incorporação da CNF, pois aumenta com o aumento da concentração de fibra do compósito. Esse aumento não é linear e a dispersão com 15% de CNF apresenta um aumento de aproximadamente 498000 vezes maior do que a viscosidade do DPU sem CNF.

Tabela 6.1: Média das cinco medidas de viscosidade a 30 rpm obtidos pelo viscosímetro Brookfield e aumento dos valores de viscosidade em relação ao valor da viscosidade do DPU.

Amostra	Viscosidade (cP)	Aumento (%)
DPU	2,01 ± 0,16	0
DPU-1%CNF	24,16 ± 0,84	1102
DPU-5%CNF	663,31 ± 24,14	32900
DPU-10%CNF	2170 ± 25,15	107860
DPU-15%CNF	10010,05 ± 57,20	497912

O aumento da viscosidade das dispersões aquosas de TPU com o aumento da incorporação de nanoestruturas de celulose também foi observado por outros autores [51, 52]. Feresin diz que o aumento da viscosidade das dispersões de TPU/CNF pode estar associado ao alto número de hidroxilas (OH-) na CNF, que possibilitam a formação de ligações de hidrogênio dela com a água e dela com o TPU, tanto com as cadeias de uma mesma molécula quanto com cadeias adjacentes, formando uma grande rede conectada [51].

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA):

A Figura 6.9 mostra as curvas termogravimétricas do TPU puro e dos compósitos TPU/CNF.

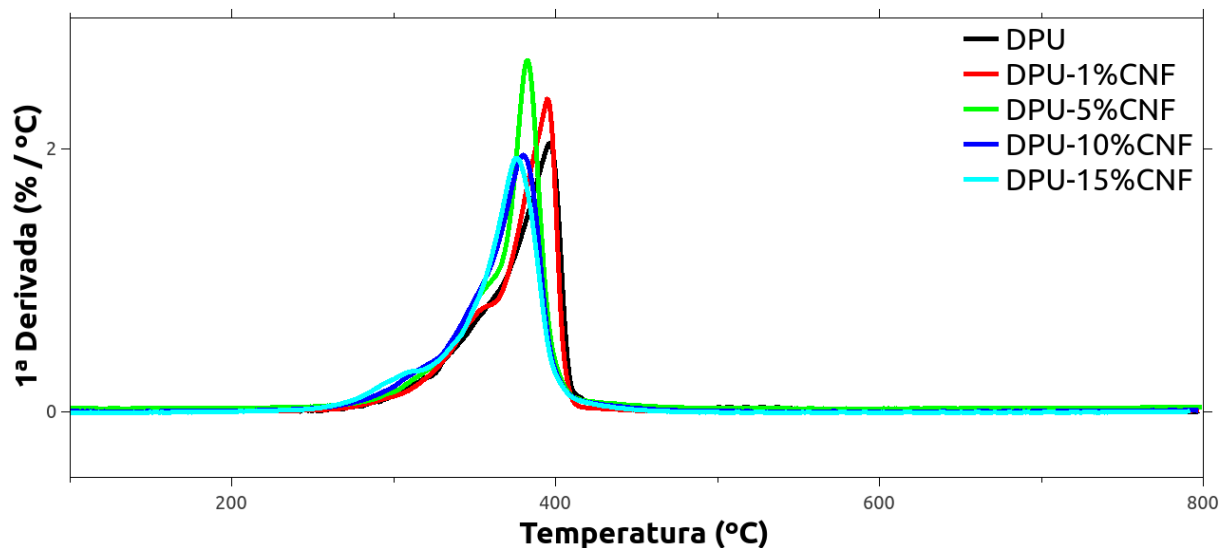


Figura 6.9: Curvas de DTG do TPU e dos compósitos TPU/CNF.

A Tabela 6.2 apresenta os valores de temperatura inicial de perda de massa (T_{onset}), temperatura final (T_{endset}) e temperatura de máxima perda de massa (T_{max}) para o TPU puro e para os compósitos de TPU/CNF. Observa-se uma diminuição da temperatura inicial de perda de massa e da temperatura máxima de perda de massa com o aumento da concentração de CNF do compósito. A temperatura final de perda de massa diminui com o aumento da CNF. Esta diminuição da estabilidade térmica do material é insignificante com a incorporação de 1% de CNF, com 5% ocorre a maior mudança dos valores de T_{onset} , T_{endset} e T_{max} . Os valores de T_{endset} e T_{max} dos compósitos com 5%, 10% e 15% são praticamente iguais.

Tabela 6.2: Valores de temperatura do início de perda de massa (valor de T_{onset}), Temperatura onde a velocidade de perda de massa é máxima (T_{max}) e temperatura final de perda de massa (valor de T_{endset}).

Amostra	$T_{\text{onset}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{endset}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{max}} (^{\circ}\text{C})$
DPU	$311,0 \pm 0,4$	$409,8 \pm 0,4$	$396,6 \pm 0,3$
DPU-1%CNF	$309,8 \pm 0,3$	$406,8 \pm 0,4$	$395,1 \pm 0,3$
DPU-5%CNF	$298,5 \pm 0,5$	$400,7 \pm 0,5$	$382,5 \pm 0,6$
DPU-10%CNF	$281,2 \pm 0,5$	$399,7 \pm 0,5$	$380,5 \pm 0,5$
DPU-15%CNF	$275,1 \pm 0,5$	$399,9 \pm 0,4$	$375,7 \pm 0,4$

DSC:

A Tabela 6.3 apresenta os valores obtidos do ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras de TPU puro e dos compósitos TPU / CNF. A existência de apenas um pico de fusão durante o segundo aquecimento indica que o TPU utilizado possui uma quantidade pequena de segmentos rígidos e que estão dispersos ao longo dos segmentos flexíveis [10, 15, 16], como pode ser observado na curva do DPU seco apresentado na Figura 6.10. A incorporação da CNF provoca um discreto aumento da temperatura de cristalização e não influencia na temperatura de fusão desses segmentos.

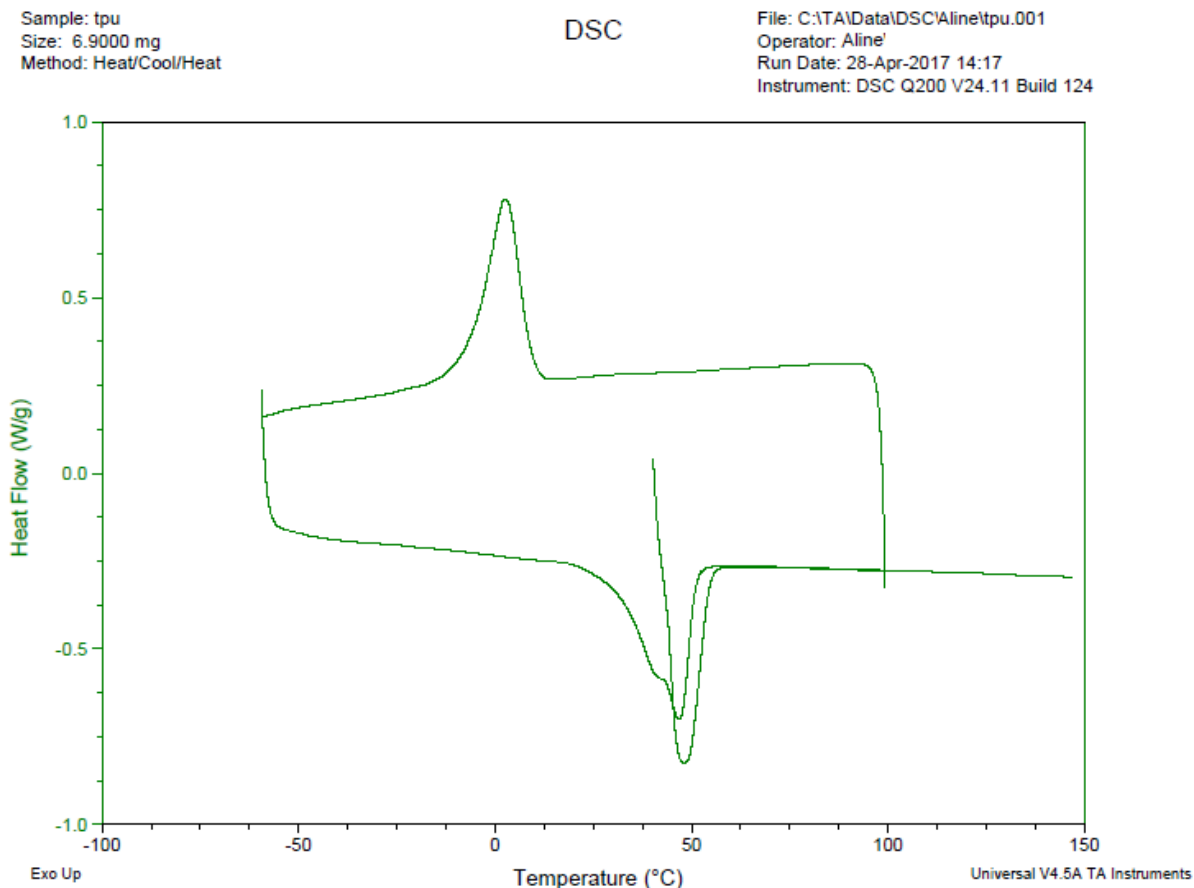


Figura 6.10. Curva de DSC do DPU seco utilizado nesse estudo.

A Figura 6.11 apresenta as curvas isotérmicas a 25 °C do TPU puro e dos compósitos de TPU / CNF. A incorporação de CNF diminui o tempo de cristalização do TPU, sendo a os menores tempos de cristalização foram obtidos dos compósitos com 1% e 5% de CNF. Os compósitos com 10% e 15% de CNF possuem tempos de cristalização maiores do que a CNF com 1% e 5%. Esses valores de tempo de cristalização indicam que embora a incorporação de CNF não provoque alterações na morfologia dos segmentos flexíveis e rígidos (separação de fases) ou grandes mudanças na cristalização dos segmentos flexíveis, ela provavelmente se liga aos segmentos rígidos dispersos nos segmentos flexíveis e insere pontos de solidificação ao TPU [24, 26].

Tabela 6.3: Valores das transições térmicas do TPU e dos compósitos TPU / CNF.

Amostra	Resfriamento		2° Aquecimento		Isoterma - 25 °C
	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	Tempo (min)
DPU	3,04	-38,03	46,43	35,71	11,8 ± 0,1
DPU-1%CNF	3,32	-37,95	46,61	35,40	5,1 ± 0,1
DPU-5%CNF	3,35	-36,91	46,64	33,52	5,2 ± 0,1
DPU-10%CNF	3,35	-36,87	46,63	33,50	6,7 ± 0,1
DPU-15%CNF	3,65	-34,22	46,66	31,97	7,5 ± 0,1

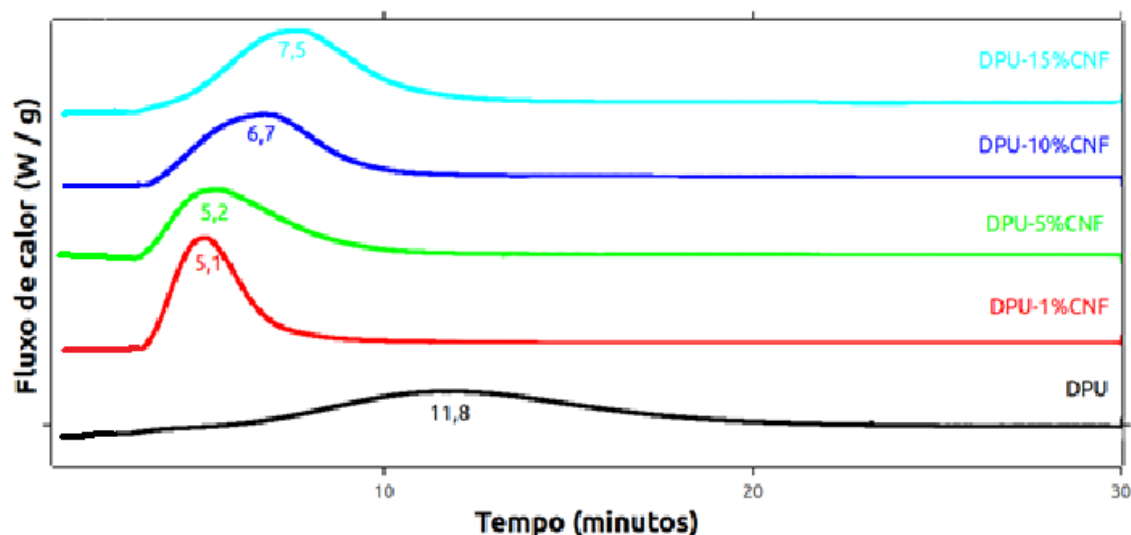


Figura 6.11: Tempo de cristalização a 25 °C do TPU e de seus compósitos.

ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO:

As Figuras 6.12 e 6.13 apresentam os resultados do ensaio mecânico de tração dos filmes de TPU puro e do compósito de TPU / CNF, produzidos conforme descrito em 5.2.

Os valores de módulo elástico sob tração e tensão na ruptura aumentam com a incorporação da CNF. O aumento provocado no módulo elástico foi de 9,7%, 55%, 87% e 200% para os compósitos como 1%, 5%, 10% e 15%, respectivamente. E o aumento da tensão na ruptura foi de 8%, 20% 32% e 68% para as concentrações de

1%, 5%, 10% e 15%, respectivamente. O compósito com 15% de CNF apresentou um aumento mais proeminente do que os outros compósitos, podendo indicar a formação de uma rede mais forte e entrelaçada neste compósito. O método de produção do filme facilita a formação de uma rede intercalada ao longo das amostras. As hidroxilas livres presentes na CNF formam ligações de hidrogênio com os grupos uretano e se ligam por toda a extensão da matriz. A dispersão da CNF no DPU e a eficiência da fibra em transferir a carga aplicada da matriz a ela durante a solicitação foi comprovada pelos resultados do ensaio mecânico de tração. Esse aumento mais significativo para os compósitos com 15% de CNF também foi observado nos resultados de viscosidade dinâmica.

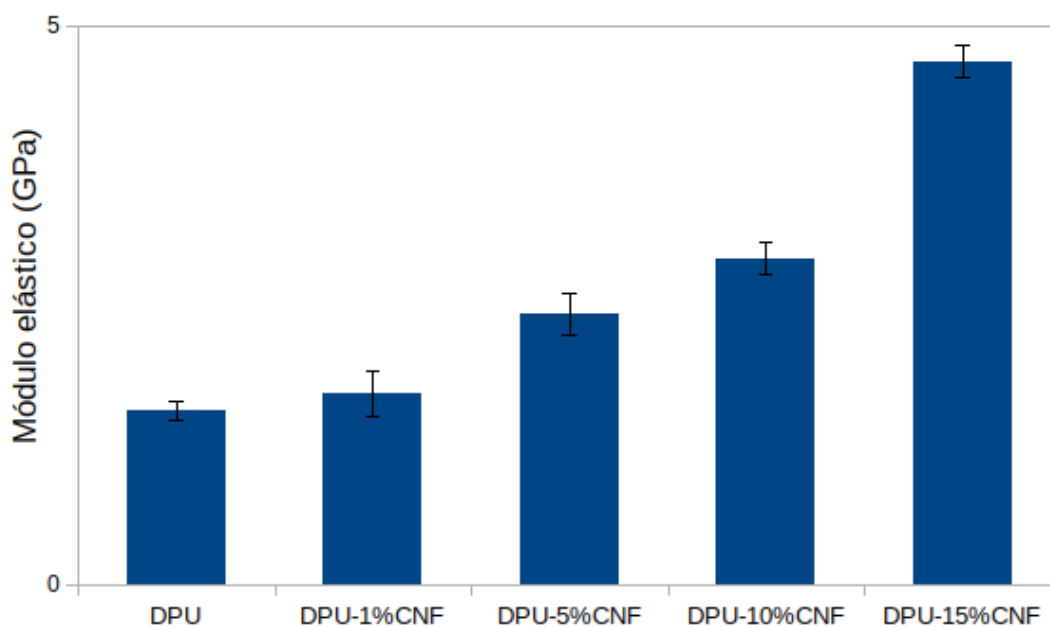


Figura 6.12: Módulo elástico sob tração do TPU puro e de seus compósitos.

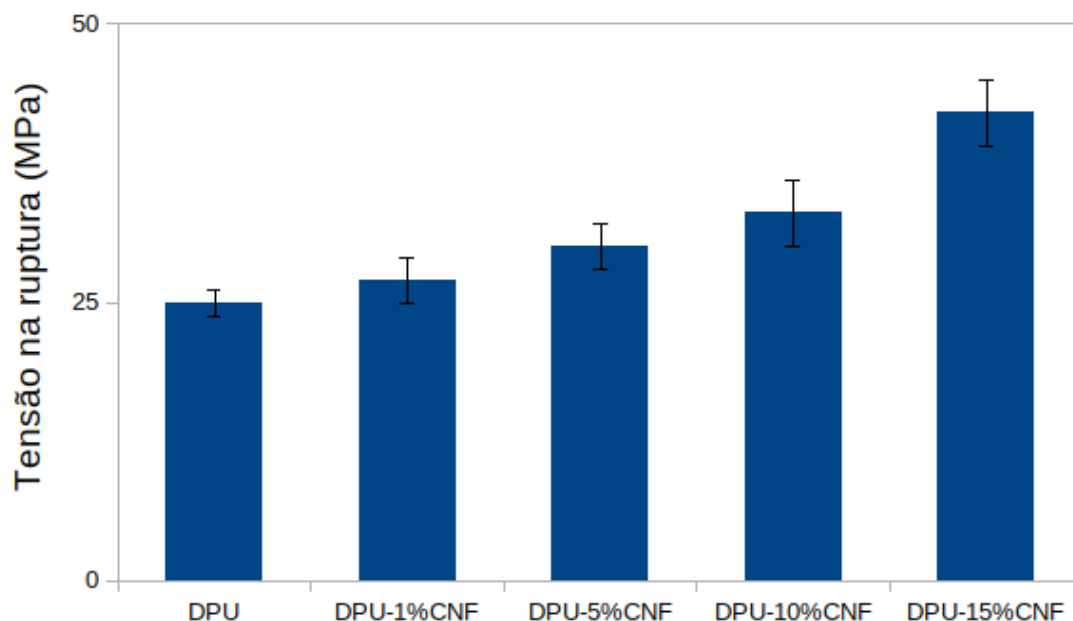


Figura 6.13: Tensão na ruptura do TPU puro e de seus compósitos.

TESTE DE DESCASCAMENTO (T-PEEL TEST):

A Figura 6.14 apresenta as curvas de resistência em função do deslocamento (ao longo do corpo de prova) obtidas do teste de descascamento do TPU puro e dos compósitos TPU / CNF. A curva de cada dispersão apresentada no gráfico é referente à curva mais representativa. A média da resistência ao descascamento, entre os deslocamentos de 70 mm e 340 mm, de todas as curvas de cada dispersão está apresentada na Tabela 6.4.

As dispersões dos compósitos com 1% e 5% apresentaram valores de resistência ao descascamento 60% e 34% maiores do que os valores obtidos pela dispersão de DPU puro, respectivamente, indicando que a incorporação da CNF nestas concentrações melhorou a capacidade de eles aderirem os substratos de PVC. Já as concentrações de CNF de 10% e 15% diminuíram o poder de adesão de suas dispersões, obtendo valores de resistência ao descascamento 19% e 54% menores do que os do DPU puro.

Como dito anteriormente os grupos hidroxílicos livres da CNF formam ligações de hidrogênio tanto com a água quanto com os grupos uretânicos. A penetração da dispersão com a CNF aos poros dos corpos de prova de PVC forma um filme mais resistente e mais difícil de ser arrancado. Com um maior aumento da quantidade de celulose por volume de adesivo ocorre a uma redução maior da quantidade de DPU aplicada, que é a substância colante e pode resultar na diminuição da resistência ao descascamento.

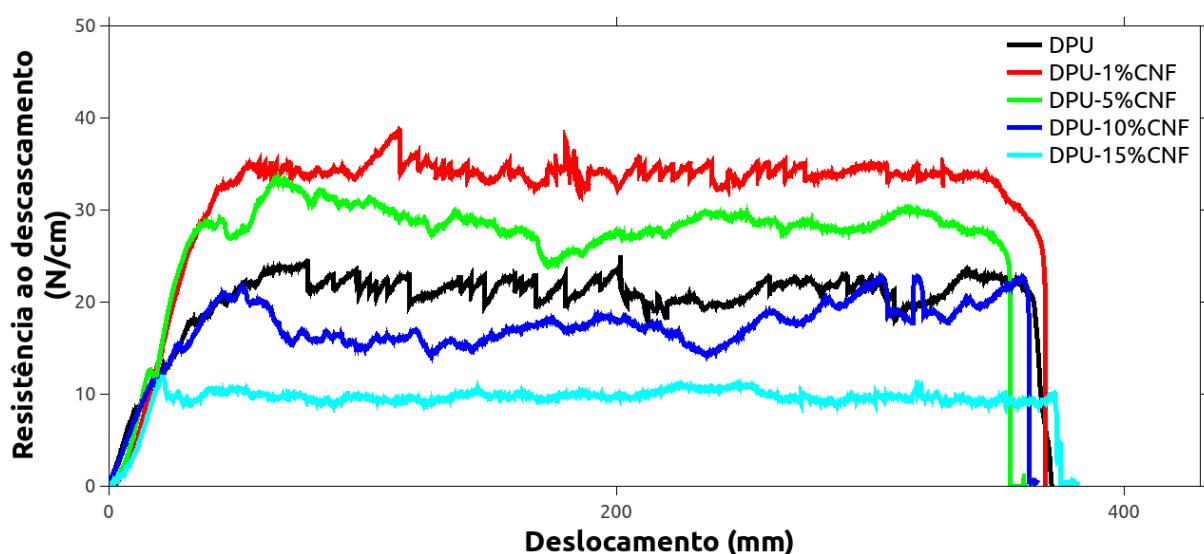


Figura 6.14: Resistência ao descascamento do DPU puro e dos compósitos DPU / CNF.

Tabela 6.4: Valores de resistência ao descascamento, entre os deslocamentos de 70 mm a 340 mm, das três curvas de cada dispersões.

Amostra	Resistência ao descascamento (N / cm)
DPU	$21,35 \pm 1,19$
DPU-1%CNF	$34,18 \pm 1,13$
DPU-5%CNF	$28,59 \pm 1,63$
DPU-10%CNF	$17,33 \pm 1,84$
DPU-15%CNF	$9,79 \pm 0,49$

6.1.3. CONCLUSÕES DA PRIMEIRA FASE

A CNF utilizada neste trabalho, obtida por um processo de alto cisalhamento mecânico em larga escala apresenta valores de largura entre 20 e 160 nm, indicando que é uma fibra nanométrica, sua morfologia na forma de longas fibras entrelaçadas ainda possui um residual de lignina e hemicelulose, confirmado pelos ensaios de TGA e FTIR.

A incorporação da CNF forma ligações de hidrogênio com o TPU, aumentando a viscosidade de forma exponencial. As propriedades mecânicas (módulo elástico e tensão na ruptura) dos compósitos foi maior do que a do TPU puro. Os valores de viscosidade e propriedades mecânicas do compósito com 15% apresentam um aumento muito maior do que os observados pelas compósitos até 10% de CNF, o que pode ser o indicativo de formação de uma rede percolada.

O comportamento reológico dos adesivos é uma propriedade muito importante tanto para a aplicação quanto para o armazenamento, então, deve ser investigado. A CNF apresentou um potencial como espessante para o DPU, visto com a incorporação de 1% dela aumento em 1000% a viscosidade.

A temperatura de cristalização dos segmentos flexíveis do TPU aumentou e o tempo de cristalização isotérmico a 25 °C diminuiu com a incorporação da CNF, indicando a influência a sua influência na cinética de cristalização do TPU.

O poder de adesão dos compósitos com teores até 5% de CNF aumentou, o que é um indicativo do poder de reforço da fibra, conforme observado nos testes mecânicos, porém, a diminuição da adesão para teores de 10% e 15% limita o seu uso em maiores quantidades. Pequenas quantidades da CNF mostraram melhorar as propriedades do TPU disperso em água utilizado como adesivo, indicando o seu potencial como reforço e na aceleração do tempo de cristalização.

6.2. SEGUNDA PARTE

6.2.1. CARACTERIZAÇÃO DAS CF-L, CF-M e CF-H

CONCENTRAÇÃO DE FIBRA NA SUSPENSÃO DE CNF:

A Figura 6.15 apresenta os valores calculados de concentração de fibra para todas as medidas das suspensões de CF-L, CF-M e CF-H. Esses valores, além de avaliarem a homogeneidade da suspensão, são importantes para a definição das quantidades de suspensão de CF e dispersão de PU a serem utilizadas de maneira apropriada para um correto estudo comparativo.

Os resultados mostram que as suspensões são homogêneas, o que pode ser observado tanto pela repetição dos valores obtidos para cada uma das CF quanto pela análise visual das fibras em seus recipientes de fornecimento que não apresentam acúmulo de água. A Figura 6.16 mostra as imagens das três suspensões na forma que são fornecidas. Novamente, para garantir que não havia nenhuma água residual nas amostras de CF secas foi realizado ensaio de TGA em quatro amostras de cada um dos tipos de CF após a secagem. As curvas de TGA não apresentaram qualquer variação significativa entre 30 °C e 110 °C, indicando que a água foi totalmente eliminada durante a secagem em estufa.

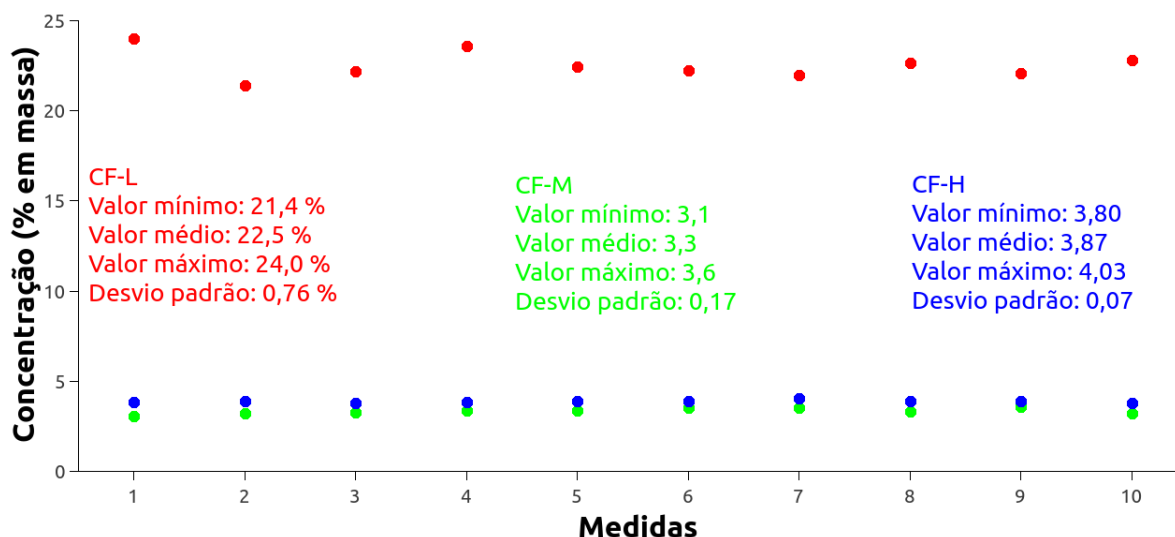


Figura 6.15: Valores da concentração de fibra nas suspensões de CF-L, CF-M e CF-H calculados pela massa da suspensão antes e após o processo de secagem em estufa a 105 °C por 12 horas.

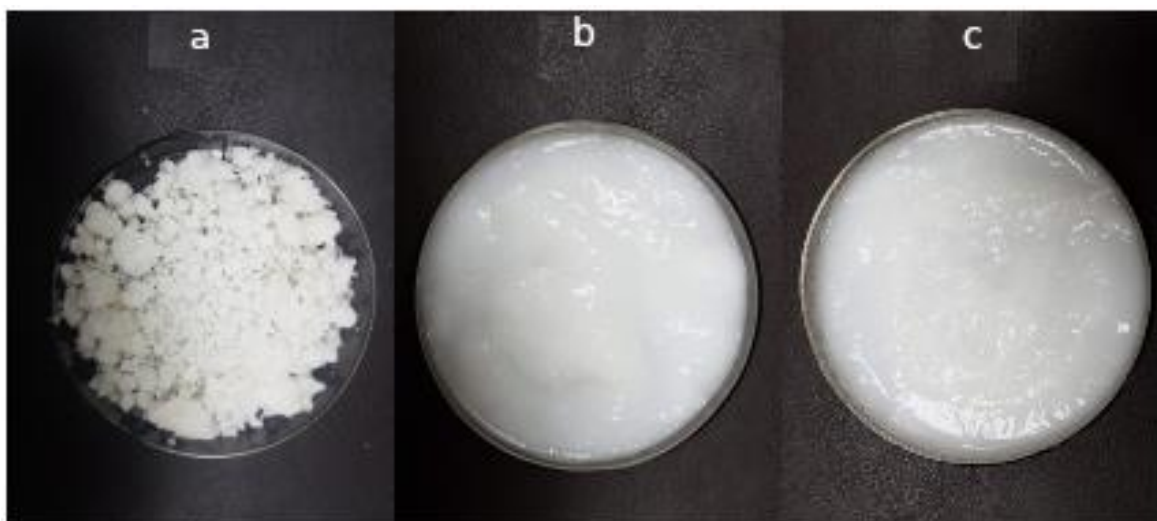


Figura 6.16: Fotografia das suspensões: (a) CF-L, (b) CF-M e (c) CF-H.

FTIR:

A Figura 6.17 apresenta o espectro de FTIR das CF-L, CF-M e CF-H, com indicação das suas principais bandas. A primeira banda, a 3344 cm^{-1} , corresponde ao estiramento da hidroxila tanto nos grupamentos ligados às cadeias alifáticas da celulose quanto anéis aromáticos das ligninas.

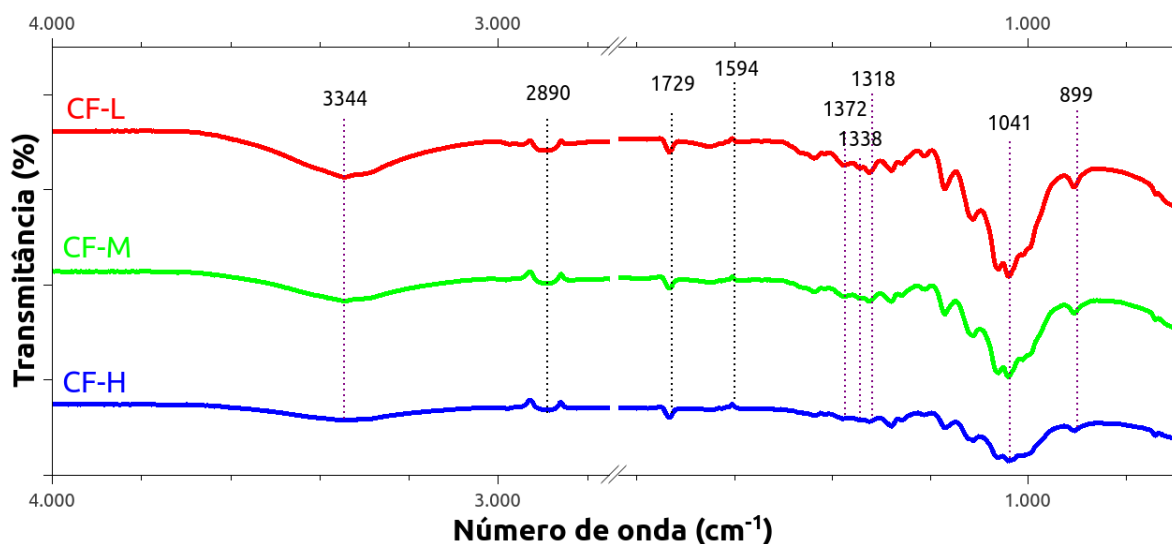


Figura 6.17. Espectros de FTIR da CF-L (curva vermelha), da CF-M (curva verde) e CF-H (curva azul).

Em 1729 cm^{-1} observa-se nas três curvas a banda referente às vibrações dos grupos acetil e éster urônico da hemicelulose. Devido à presença de celulose também aparece a banda em 1045 , relacionada ao estiramento C-O-C dos xilanos.

A presença da lignina pode ser confirmada pelas absorções em 2890 cm^{-1} e 1594 cm^{-1} . A primeira corresponde à junção das bandas em 2918 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , referentes às vibrações simétricas e assimétricas, respectivamente, do grupo CH_2 nas cadeias laterais da lignina. A segunda corresponde às vibrações dos anéis aromáticos da lignina.

As duas bandas em 1338 cm^{-1} e 1318 cm^{-1} e a banda em 1372 cm^{-1} são referentes ao dobramento angular das ligações COH e HCC da celulose cristalina [43] e estão presentes nas três curvas com a mesma intensidade.

As três amostras apresentaram uma mesma largura da banda 899 cm^{-1} , indicando que possuem uma mesma fração amorfa, pois bandas a 899 cm^{-1} mais estreitas refletem uma menor quantidade de celulose amorfa [44].

TGA:

A Figura 6.18 apresenta a curva termogravimétrica derivada (DTG) das amostras de CF-L, CF-M e CF-H. A curva mostra que a CF-L é mais resistente termicamente do que a CF-M e CF-H.

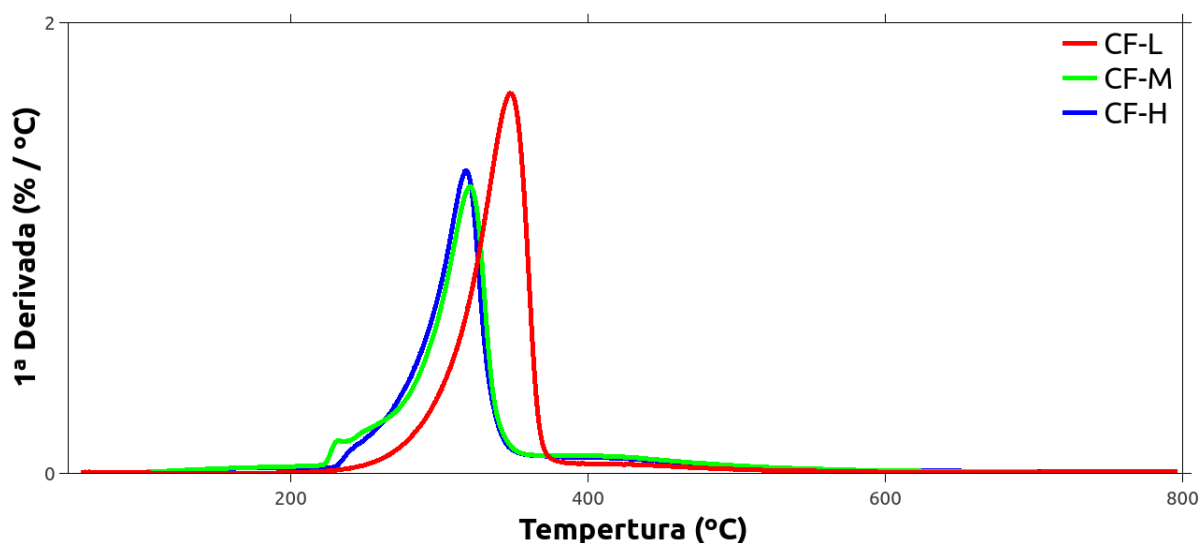


Figura 6.18: Curva termogravimétrica derivada da CF-L, CF-M e CF-H em uma faixa de temperatura de 25 °C até 800 °C.

A CF-M e a CF-H possuem um perfil térmico bastante similar. Ambas apresentam três estágios de degradação, referentes à degradação da hemicelulose, celulose e lignina. A CF-L não apresentou o estágio de degradação da hemicelulose (representado como um ombro a esquerda do pico principal do termograma), e a sua perda de massa máxima ocorreu em temperaturas mais altas.

A degradação da celulose ocorre pela desidratação e quebra das unidades glicosídicas. A energia para romper as cadeias lineares da celulose é maior quanto mais cristalina e compacta ela for, pois mais difícil será para acessar as unidades a serem rompidas durante a degradação [33].

A Tabela 6.5 apresenta os valores de temperatura inicial de perda de massa (T_{onset}), temperatura final (T_{endset}) e temperatura de máxima perda de massa (T_{max}) para

a transição referente a degradação da celulose (maior pico do termograma), massa residual a 800 °C (Mr).

Tabela 6.5: Valores de temperatura do início de perda de massa (valor de T_{onset}), Temperatura onde a velocidade de perda de massa é máxima (T_{max}) e temperatura final de perda de massa (valor de T_{endset}) e o resíduo a 800 °C.

Amostras	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	T_{endset} (°C)	Mr (%)
CF-L	$313,0 \pm 2,6$	$347,0 \pm 1,4$	$363,0 \pm 1,0$	$11,6 \pm 1,5$
CF-M	$285,5 \pm 1,5$	$320,5 \pm 1,5$	$340,0 \pm 2,1$	$22,6 \pm 1,7$
CF-H	$283,0 \pm 1,4$	$315,5 \pm 1,4$	$337,0 \pm 1,5$	$21,7 \pm 1,8$

A CF-L possui a maior T_{onset} , possivelmente devido à sua estrutura mais compacta e organizada, resultante de um menor número de passagens pelo homogeneizador [47, 48]. Ilyas et al. reportaram o mesmo fenômeno de redução da T_{onset} com o aumento do grau de fibrilação da CF. As diferenças nos valores de massa residual a 800 °C indicam uma diferença na quantidade de material inorgânico das CF.

MICROSCOPIA

A Figura 6.19 apresenta as imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de CF-L (n passagens), CF-M (5n passagens) e CF-H (10n passagens), na qual é possível observar que a estrutura morfológica das CF é alterada pelas passagens pelo homogeneizador, sendo quanto maior for o número de passagens, menor será as dimensões da fibra. A celulose é formada por microfibrilas com milhares de fibrilas, que estão alinhadas (com algumas regiões de desalinhamento) e fortemente coesas por ligações de hidrogênio. As passagens pelo homogeneizador fornecem um alto cisalhamento às fibras, resultando na quebra de algumas dessas ligações e portanto, na exposição de algumas fibrilas.

As fibras da CF-L apresentam a forma de fitas alongadas com algumas pontas abertas. Essas fitas possuem um comprimento de (973 ± 170) μm , uma largura de $(10,3 \pm 2,8)$ μm e uma espessura de $(1,7 \pm 0,7)$ μm . Não é possível observar a morfologia típica da celulose fibrilada nelas, indicando que o número de passagens no

homogeneizador não foi suficiente para quebrar as forças que mantêm as fibrilas coesas.

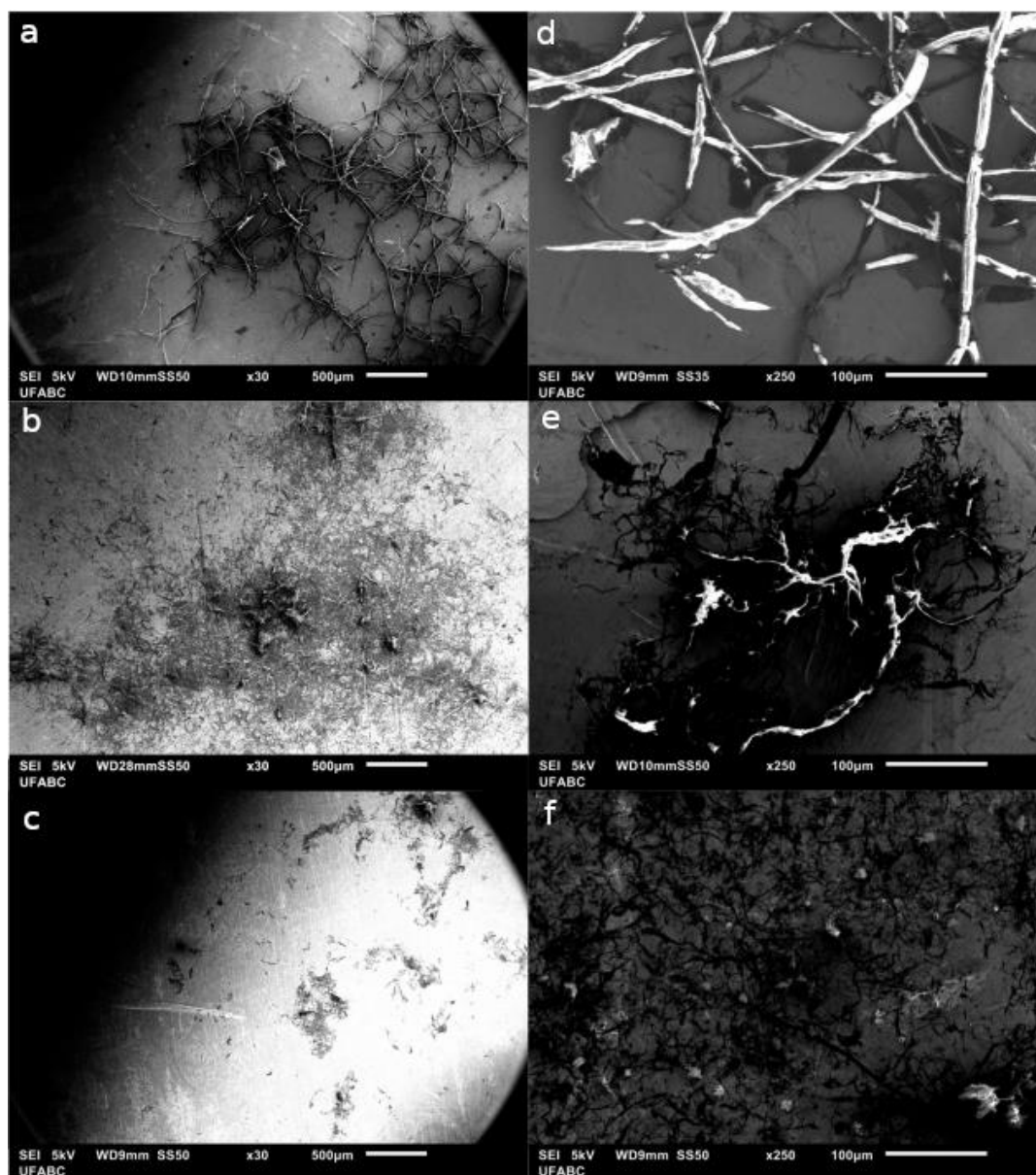


Figura 6.19: Imagens de MEV: a. e d. CF-L, b. e e. CF-M, c. e f. CF-H

Pela Figura 6.19 é possível observar a estrutura fibrilar da CF-M e CF-H, com fibras com formato alongado, achatado e levemente torcido. A Figura 6.20 apresenta as imagens da CF-M e CF-H com aumento de 10000x para comparação da morfologia de suas fibras, na qual é possível observar a formação de uma rede mais aberta e espelhada para a CF-H. As Figura 6.21 apresentam os histogramas das distribuições de largura da CF-L, CF-M e CF-H.

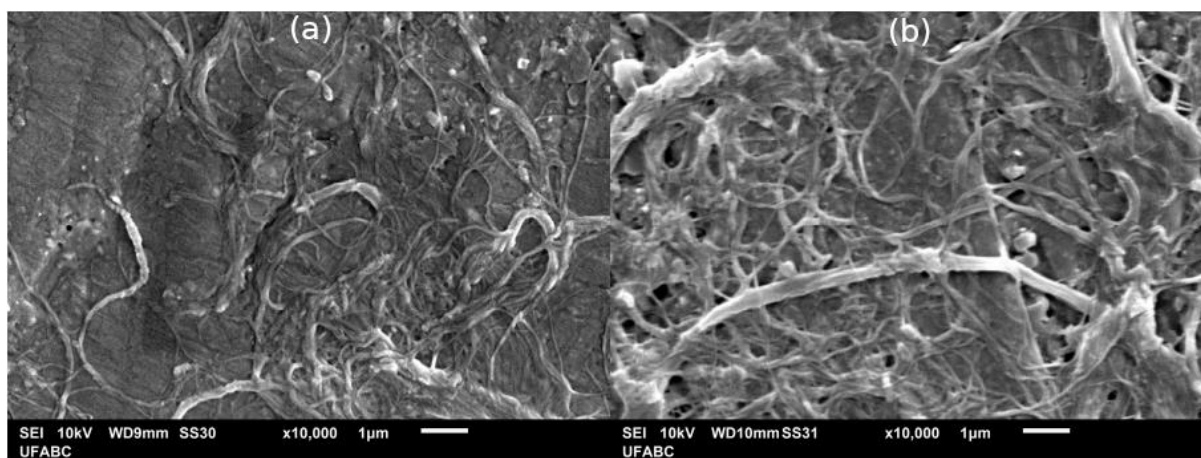


Figura 6.20: Imagens de MEV com aumento de 10000x: a. CF-M e b. CF-H.

O número de passagens utilizados na produção da CF-M foi suficiente para a abertura da fibra, resultando em uma rede de fibras entrelaçadas, características da celulose fibrilada. O maior número de passagens realizado na CF-H, resultou em uma fibra com largura na escala nanométrica. A Tabela 6.6 apresenta as porcentagens de largura de cada CF, no qual podemos observar que a CF-L apresenta apenas valores maiores que 1 μm .

A Figura 6.22 apresenta as imagens de microscopia de força atômica (AFM) das CF. A CF-L teve uma variação da espessura da fibra de 250 nm a 750 nm, a CF-M de 38 nm a 418 nm e a CF-H de 10 nm a 150 nm. A espessura da fibra é uma medida do tamanho da estrutura, visto que quantifica o tamanho que a fibra ocupa na direção perpendicular à superfície em que foi depositada (mica).

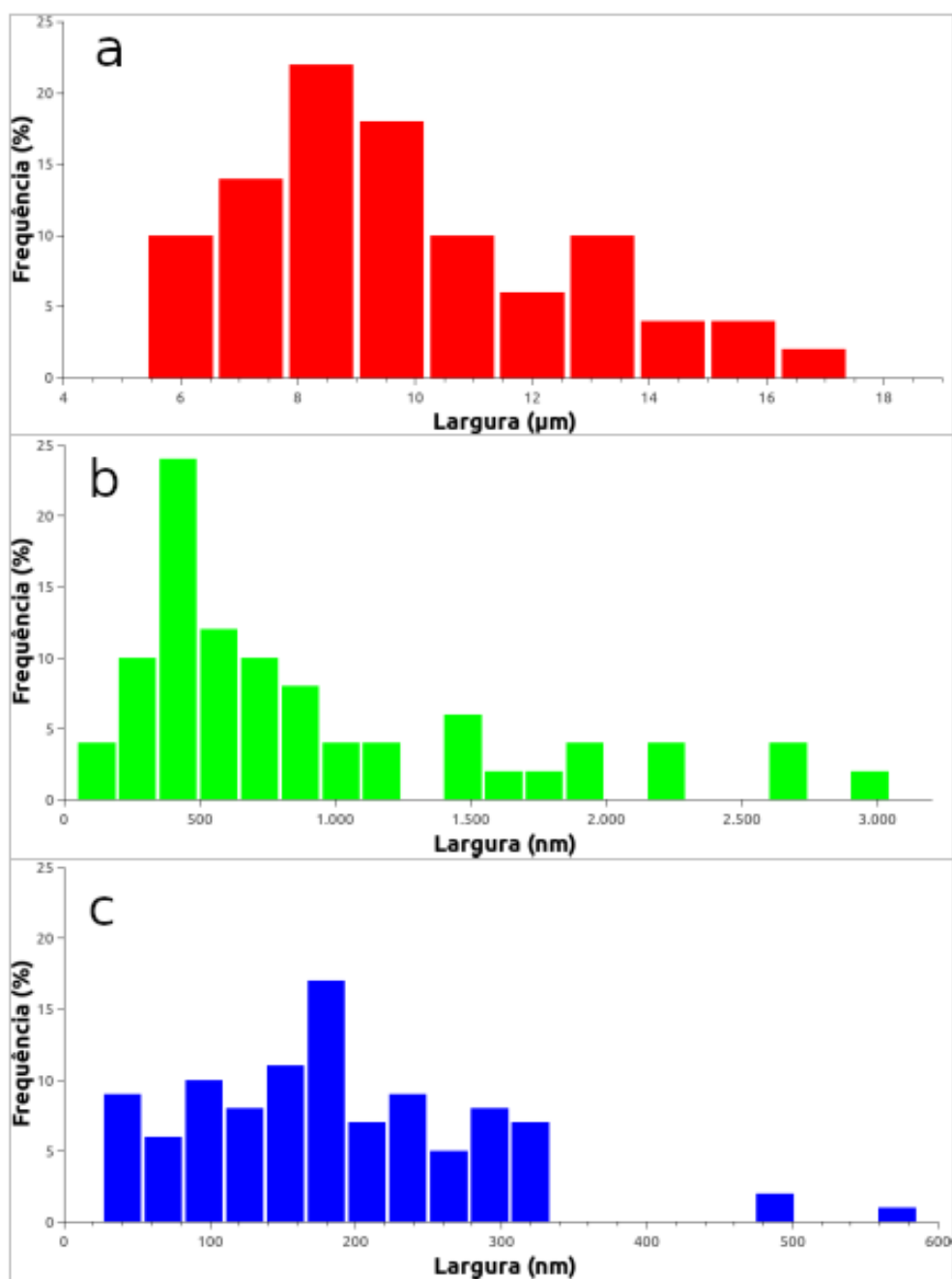


Figura 6.21: Histogramas da distribuição de largura: a. CF-L, b. CF-M e c. CF-H.

Tabela 6.6: Distribuição das dimensões das CF-L, CF-M e CF-H.

Tipo	CF-L	CF-M	CF-H
Largura (μm)	$10,48 \pm 2,77$	$0,83 \pm 0,57$	$0,26 \pm 0,12$
Comprimento (μm)	970 ± 177	--	--
Larg. até 100 nm (%)	0	2	20
Larg.(100 a 999) nm (%)	0	36	80
Larg. > 1 μm (%)	100	62	0

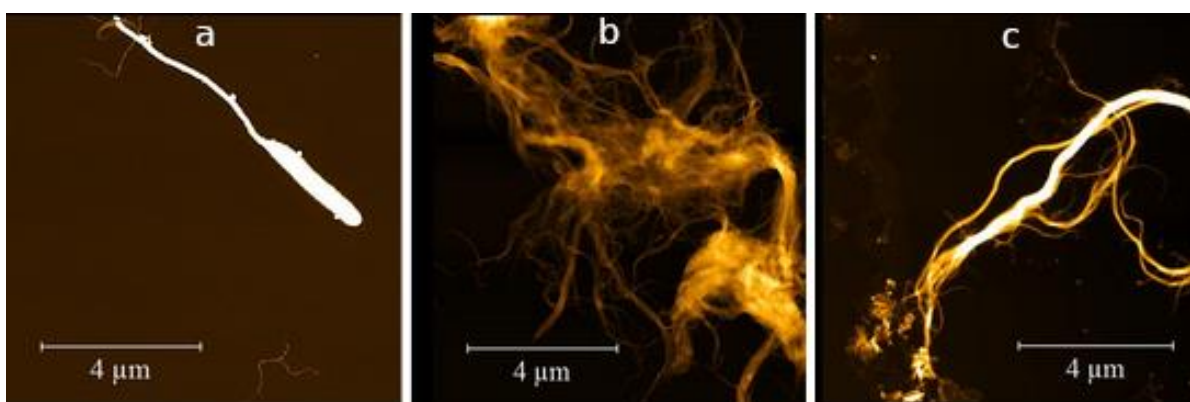


Figura 6.22: Imagens de AFM: a. CF-L, b. CF-M e c. CF-H.

6.2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

DSC:

A Tabela 6.7 apresenta os valores de entalpia e temperaturas das transições térmicas durante o resfriamento e segundo aquecimento e o tempo de cristalização isotérmica a 25 °C do TPU puro e dos compósitos de TPU / CNF.

Durante o resfriamento do TPU de uma temperatura de 200 °C até uma temperatura de -90 °C, observa-se a ocorrência de apenas um pico, que corresponde à cristalização dos segmentos flexíveis em uma temperatura ao redor de 3 °C, envolvendo uma entalpia de cristalização de -41,43 J/g. Com o aquecimento do TPU a partir de -90 °C, primeiro observa-se a faixa de temperatura em que as cadeias dos segmentos flexíveis ganham mobilidade ($T_g = -57,1$ °C), depois, em 47 °C ocorre a

fusão dos segmentos flexíveis, envolvendo uma entalpia de fusão de 39,32 J/g. A diferença entre as entalpias de fusão e cristalização é de apenas 2,11 J/g, o que indica que não há uma grande separação de fase entre os segmentos flexíveis e rígidos. Além disso, a ausência do evento térmico a 105 °C, correspondente à fusão dos segmentos rígidos, indica que estes segmentos estão presentes em uma pequena quantidade e dispersos nos segmentos flexíveis.

Tabela 6.7: Valores das transições térmicas do TPU e dos compósitos TPU / CNF.

Amostra	Resfriamento		2° Aquecimento		T _g (°C)	Isoterma - 25 °C
	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)		Tempo (min)
DPU	2,9	-41,43	47,6	39,32	-57,1	11,5 ± 0,1
DPU-1CF-L	4,8	-34,82	48,5	31,75	-56,9	7,2 ± 0,3
DPU-2CF-L	4,6	-34,29	48,8	31,52	-57,7	7,8 ± 0,2
DPU-3CF-L	5,2	-32,01	49,6	30,83	-57,4	8,1 ± 0,2
DPU-1CF-M	3,3	-35,44	50,4	34,03	-59,7	7,3 ± 0,3
DPU-2CF-M	4,2	-34,9	50,7	32,69	-58,9	7,7 ± 0,4
DPU-3CF-M	6,2	-32,80	52,2	31,51	-58,5	9,2 ± 0,2
DPU-1CF-H	4,2	-35,34	49,0	32,48	-56,6	8,2 ± 0,3
DPU-2CF-H	4,19	-34,80	48,9	31,51	56,2	8,3 ± 0,2
DPU-3CF-H	5,34	-33,34	48,6	29,13	-56,4	8,6 ± 0,3

A incorporação dos três tipos de CF provocou um aumento na temperatura de cristalização, diminuição da temperatura de fusão e nas entalpias de fusão e cristalização. A transição vítrea (T_g) do TPU apresentou pouca variação com a adição das CF, sendo a maior variação correspondente aos compósitos com CF-M, que também apresentou o maior aumento das temperaturas de fusão e cristalização dos segmentos flexíveis.

O tempo de cristalização dos compósitos foi menor do que o tempo apresentado pelo TPU puro. A CF-L e CF-M apresentaram valores muito próximos de tempo de cristalização e a CF-H valores alguns segundos maiores.

SAXS:

A Figura 6.23 apresenta as curvas de intensidade de espalhamento ($I(q)$) em função do vetor de espalhamento (q) obtidas pela técnica de espalhamento de raios x a baixo ângulo (SAXS) do TPU puro e dos compósitos de TPU/CF.

Os valores dos picos das curvas de intensidade de espalhamento foram utilizados para a determinação das distâncias médias entre fases de densidade eletrônica iguais (D). Os valores dos picos e as distâncias calculadas, de acordo com a Equação 5.6, estão apresentados na Tabela 6.8.

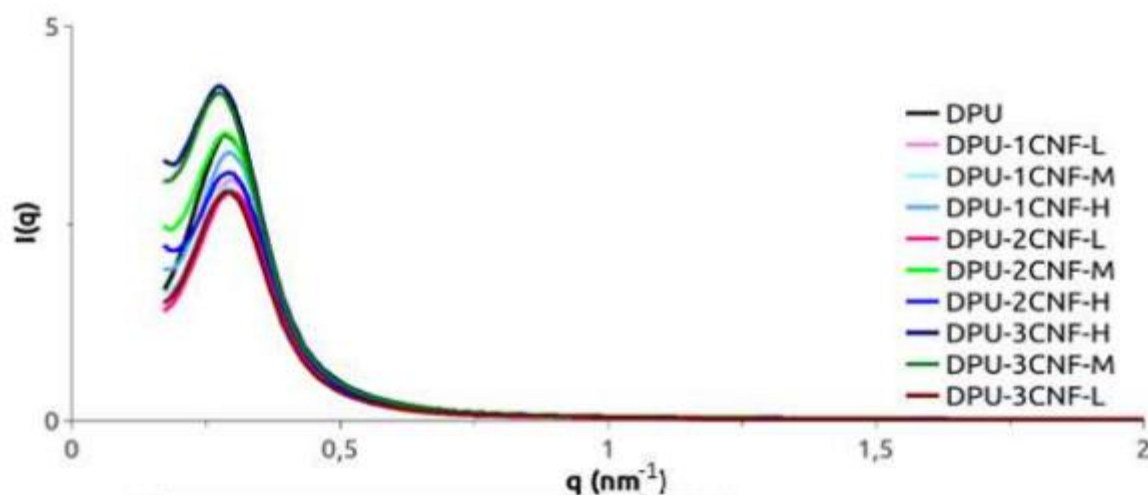


Figura 6.23: Curva da intensidade de espalhamento ($I(q)$) em função do vetor espalhamento (q) do TPU puro e dos compósitos de TPU/CF.

As diferentes densidades eletrônicas observadas no TPU podem ser referentes ao contraste entre os domínios dos segmentos flexíveis e dos segmentos rígidos ou à diferença de densidade entre a porção cristalina e amorfa dos segmentos rígidos [52, 53 e 54]. Os valores obtidos da distância média, D , indicam que a incorporação de nenhum dos três tipos de CF modifica a morfologia dos segmentos flexíveis e

segmentos rígidos, pois não altera a distância entre eles. Estes resultados estão de acordo com os resultados encontrados pelo DSC. A CF provavelmente faz ligações de hidrogênio como os segmentos rígidos do TPU que estão dispersos pelos segmentos flexíveis.

Os padrões de espalhamento apresentam a imagem de anéis concêntricos e bem definidos, indicando que não há uma orientação preferencial em nenhum dos filmes. Patraviera estudou a incorporação de CNC em TPU e também observou este mesmo padrão bidimensional em suas amostras [69].

Tabela 6.8: Valores do pico do vetor q da curva de SAXS e os valores calculados de D .

Amostra	Pico (nm^{-1})	D (nm)
DPU	0,318	19,75
DPU-1CF-L	0,326	19,26
DPU-2CF-L	0,326	19,26
DPU-3CF-L	0,318	19,75
DPU-1CF-M	0,326	19,26
DPU-2CF-M	0,326	19,26
DPU-3CF-M	0,309	20,32
DPU-1CF-H	0,326	19,26
DPU-2CF-H	0,326	19,26
DPU-3CF-H	0,318	19,75

A Figura 6.24 apresenta os padrões de espalhamento bidimensional do TPU puro e dos compósitos TPU/CF.

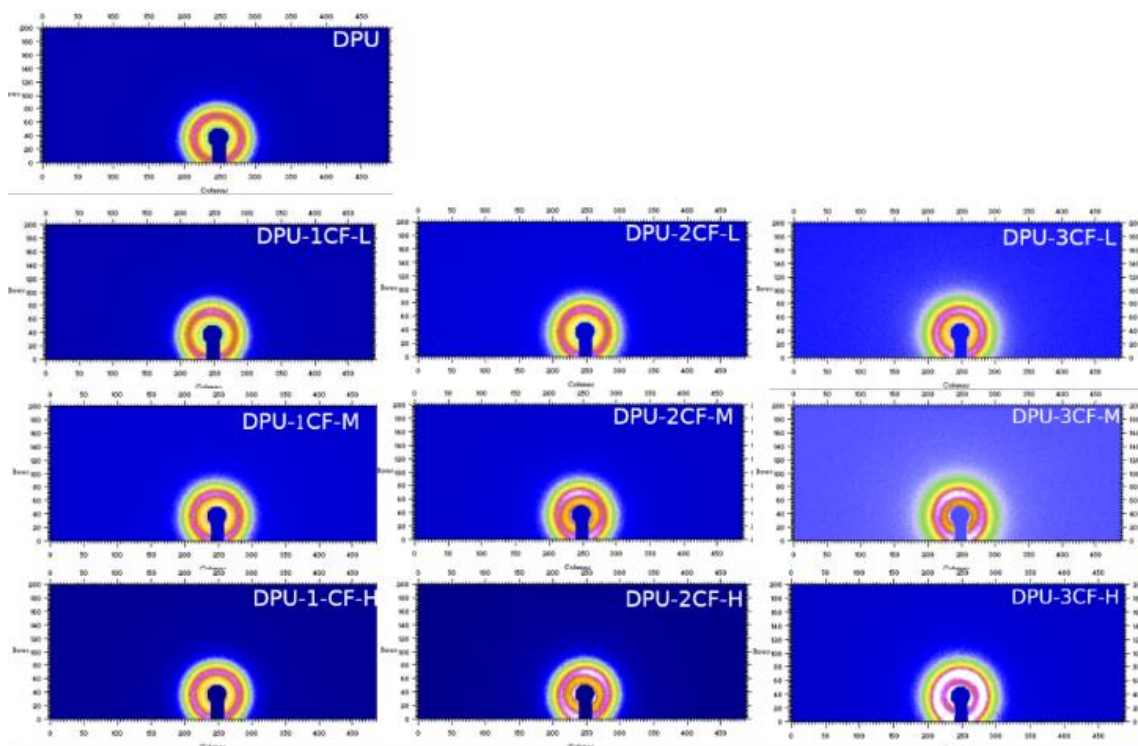


Figura 6.24: Padrão de espalhamento bidimensional do TPU puro e dos compósitos TPU/CF.

ENSAIOS MECÂNICOS SOB TRAÇÃO:

Os resultados do ensaio mecânico sob tração dos compósitos de DPU com as estruturas de celulose CF-L, CF-M e CF-H em comparação ao DPU puro estão apresentados na Tabela 6.9.

A incorporação das estruturas de celulose aumenta o módulo elástico dos compósitos em comparação ao do TPU puro. Os compósitos com 1, 2 e 3% em massa de CF-L possuem o mesmo valor de módulo elástico (12,5% maior do que o do DPU), ou seja, não há incremento no módulo com o aumento do teor de fibra. Conforme observado nas imagens obtidas por MEV, a CF-L é composta por uma celulose na forma de fitas alongadas em escala micrométrica (comprimento na faixa de 900 μm e espessura de 1,7 μm), apresentando, portanto, uma menor área superficial (razão entre a superfície e o volume da fibra) quando comparada à de fibras em escala nanométrica (CF-H) que, portanto, apresenta melhor eficiência mesmo com pequenas

quantidades incorporadas. Fibras em escala micrométrica não apresentam variação significativa no reforço em função de pequenas variações na concentração. Já o aumento do teor de incorporação das CF-M e CF-H provoca um aumento nos módulos elásticos de seus compósitos. A adição de uma fibra/carga/partícula com uma área superficial grande permite durante a sua incorporação que um maior número de ligações ocorra na interface da matriz com ela, proporcionando uma melhor ancoragem e assim uma melhor distribuição a absorção das solicitações no material mesmo em pequenas quantidades de reforço [70].

Conforme medidas realizadas a partir das imagens das fibras obtidas por MEV e apresentado na Tabela 6.6, a CF-M possui 38% de fibras com uma largura abaixo de 1 μm , sendo 2% abaixo de 100 nm e ainda uma espessura das fitas variando de 38% a 418%; e a CF-H possui 100% da largura abaixo de 600 nm, sendo 20% abaixo de 100 nm e uma espessura das fitas entre 10 a 150 nm. A CF-H, que possui a menor escala (100% em escala nanométrica), apresentou os maiores valores de módulo elástico e variação com o aumento da concentração, sendo o módulo de seus compósitos 33%, 52% e 166% maiores que o do TPU puro, respectivamente. A CF-M apresentou um módulo elástico 15%, 23% e 33% maior do que a do TPU para os compósitos com 1%, 2% e 3% de fibra, respectivamente.

A incorporação da CF-L provocou um aumento na rigidez e alongamento (maior do que 3000% de aumento, sendo que os corpos de prova do DPU apresentaram apenas um alongamento de 150%) de seus compósitos, o que mostra que as fibras estão bem aderidas a matriz e são capazes de absorver a carga aplicada durante o ensaio.

Todos os compósitos com exceção do compósito com 3% de CF-H apresentaram um alongamento na ruptura maior do que o observado para o TPU puro. Sendo que para os compósitos com CF-M e CF-H quanto maior a teor de fibra menor será o alongamento na ruptura.

Os resultados mecânicos dos compósitos em comparação ao TPU puro indicam a boa dispersam e ancoramento das CFs, e também as ligações de hidrogênio que fizeram com a matriz, permitindo assim uma melhor transmissão da carga da matriz para elas e, portanto, um efetivo reforço.

Tabela 6.9: Resultados dos ensaios mecânicos dos filmes.

Amostra	Módulo elástico (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento até a ruptura (%)
DPU	187,5 ± 15	8,5 ± 0,1	150 ± 8
DPU-1CF-L	213 ± 15	8,6 ± 0,1	3176 ± 10
DPU-2CF-L	212 ± 16	8,6 ± 0,1	-
DPU-3CF-L	213 ± 12	8,5 ± 0,1	-
DPU-1CF-M	215 ± 14	8,5 ± 0,3	2488 ± 6
DPU-2CF-M	230 ± 11	9 ± 0,1	830 ± 6
DPU-3CF-M	246 ± 10	9 ± 0,2	700 ± 7
DPU-1CF-H	250 ± 12	9 ± 0,1	1900 ± 6
DPU-2CF-H	285 ± 10	10 ± 0,4	1650 ± 8
DPU-3CF-H	500 ± 15	20 ± 0,4	50 ± 4

Cheng et al. estudaram a incorporação de 0,1% a 5% de CNF em TPU disperso em água e observaram um aumento significativo do módulo de elasticidade com a incorporação da CNF. Os compósitos formados tiveram os valores de módulo de elasticidade de 440 MPa com 5% de CNF, enquanto o valor do TPU puro foi de 18,1 MPa. Os autores atribuíram esse aumento a três fatores: 1. as fortes ligações de hidrogênio entre o TPU disperso em água e a CNF; 2. A formação de uma rede tridimensional continua; 3. A boa transferência de carga entre a TPU e a CNF [71].

Feresin estudou a incorporação de a 2 a 12% de CNF em TPU disperso em água para aplicação como verniz, e observou nos ensaios mecânicos sob tração dos filmes obtidos pelo processo de casting o aumento tanto da tensão na ruptura, módulo de rigidez e alongamento na ruptura. O autor afirma que o poder de reforço é favorecido pelo processo de casting que mantém a estrutura entrelaçada após a evaporação da água devido às fortes ligações de hidrogênio entre a CNF e a matriz de TPU [33].

DMA:

A Figura 6.25 apresenta as curvas do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para as amostras com (1%, 2% e 3%) de CF-L, CF-M e CF-H.

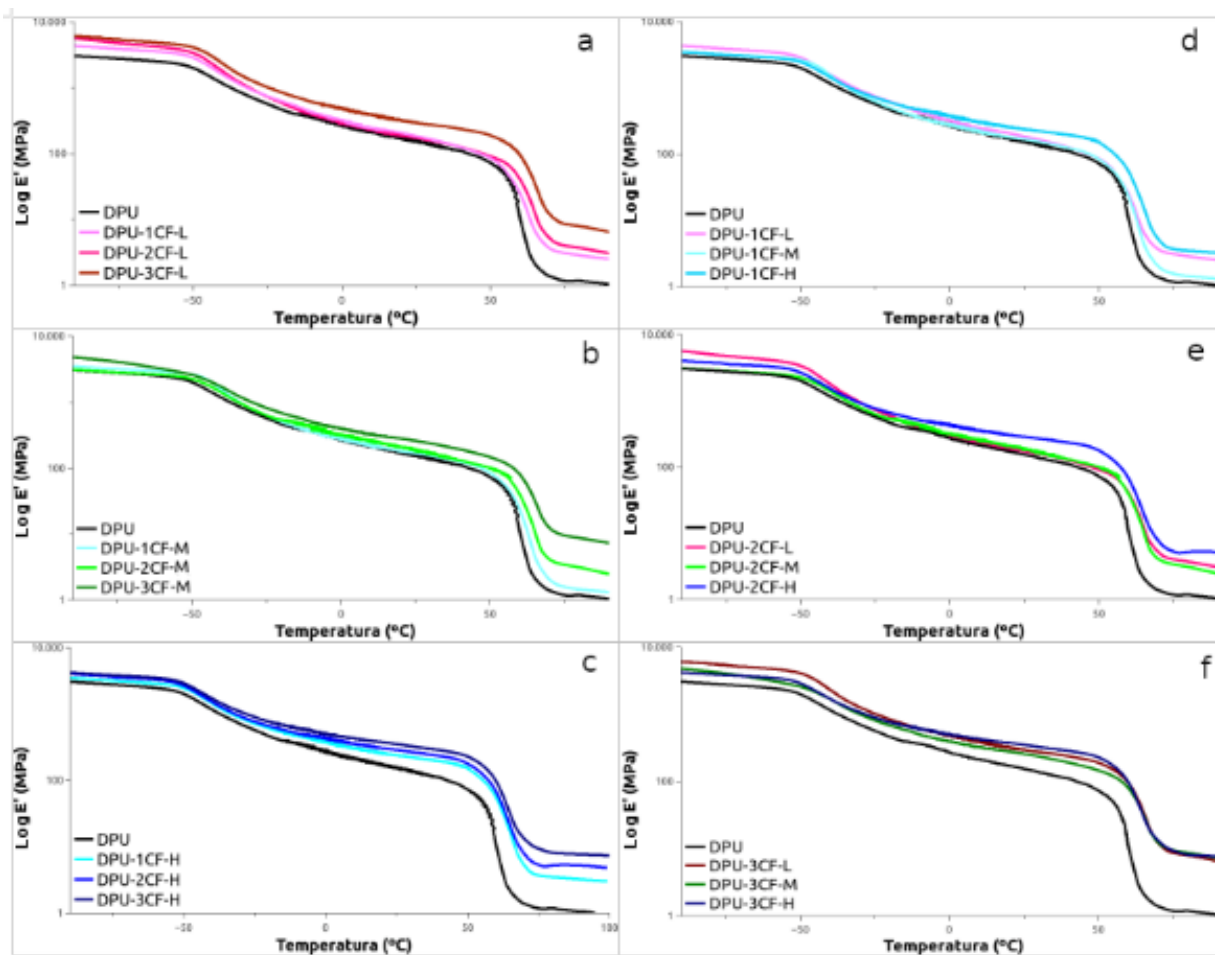


Figura 6.25: Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura (-100 °C até 100 °C): a. 1%, 2% e 3% de CF-L, b. 1%, 2% e 3% de CF-M, c. 1%, 2% e 3% de CF-H, d. 1% de (CF-L, CF-M e CF-H), e. 2% de (CF-L, CF-M e CF-H) e f. 3% de (CF-L, CF-M e CF-H).

A incorporação dos três tipos de CF na matriz de TPU e o aumento do teor adicionado aumentam o módulo de armazenamento (E') tanto da região vítrea quanto na borrachosa, como pode ser observado da Figura 6.25 (a, b e c). Os grupos uretano formados pelas reações entre um diisocianato e um diol tanto de cadeia curta, quanto de cadeia longa formam ligações de hidrogênio com os segmentos vizinhos [18]. Essas

ligações também podem ser feitas com as hidroxilas livres da superfície da CF, principalmente com o grupo uretano presente no segmento rígido por ele ser mais polar do que o segmento flexível. O aumento do E' com o aumento da concentração de CF do compósito é um indicativo de que não houve aglomeração da CF [50, 51].

A Figura 6.25 (d, e, f) apresenta as curvas de E' em função da temperatura separados por concentração de fibra. Observamos que para todas as concentrações, quando os compósitos estão na região vítrea (antes de atingir a T_g e portanto, antes de as cadeias do TPU adquirirem mobilidade) os compósitos com CF-L apresentam valores mais altos. Após a ocorrência da T_g ocorre uma mudança nesse comportamento e as curvas dos compósitos com CF-H passam a apresentar o maior valor de módulo. A temperatura em que as curvas dos compósitos de CF-L e dos compósitos de CF-H se cruzam e invertem a ordem é maior quanto maior for a concentração de fibra. Isso significa que após a T_g os compósitos de CF-H são mais eficientes para manter o E' , enquanto a queda do módulo dos compósitos de CF-L é mais acentuada. Com aumento maior da temperatura ocorre a fusão da matriz de TPU, estando no estado borrachoso enquanto as fibras mantêm a rigidez do compósito.

Tabela 6.10: Valores de T_g obtidos do pico da curva de $\tan \delta$ (E''/E').

Amostra	T_g (°C)
DPU	$-45,6 \pm 0,5$
DPU-1CF-L	$-44,8 \pm 0,1$
DPU-2CF-L	$-45,7 \pm 1,2$
DPU-3CF-L	$-44,5 \pm 1,6$
DPU-1CF-M	$-44,5 \pm 0,6$
DPU-2CF-M	$-44,9 \pm 0,5$
DPU-3CF-M	$-44,9 \pm 0,8$
DPU-1CF-H	$-45,9 \pm 0,8$
DPU-2CF-H	$-45,28 \pm 1,3$
DPU-3CF-H	$-45,8 \pm 0,8$

A Tabela 6.10 apresenta os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) dos compósitos obtidos a partir do pico da curva de tan delta (E''/E') versus temperatura. Essa T_g corresponde aos segmentos flexíveis do TPU. Os valores de T_g não apresentaram variações significativas para nenhum dos compósitos em relação ao valor do TPU puro.

TESTE DE DESCASCAMENTO (T-PEEL TEST):

As Figuras 6.26 e 6.25 apresentam os resultados do ensaio de descascamento (T-peel test) dos corpos de prova logo após a adesão e após 72 horas de aderidos, respectivamente. A resistência ao descascamento é a medida da força necessária para descolar a placa de PVC dividida pela linha a ser descolada (largura das placas).

Os resultados de resistência ao descascamento inicial (até 10 minutos após aderidos) mostram que a presença da CF-H e a adição de 2% e 3% de CF-L aumentaram a adesão, tornando a junta adesiva muito mais difícil de ser separada. A incorporação de 1% de CF-L e a presença de CF-M dificultaram a adesão. Já a resistência ao descascamento depois de 72 horas aumentou para todos os compósitos.

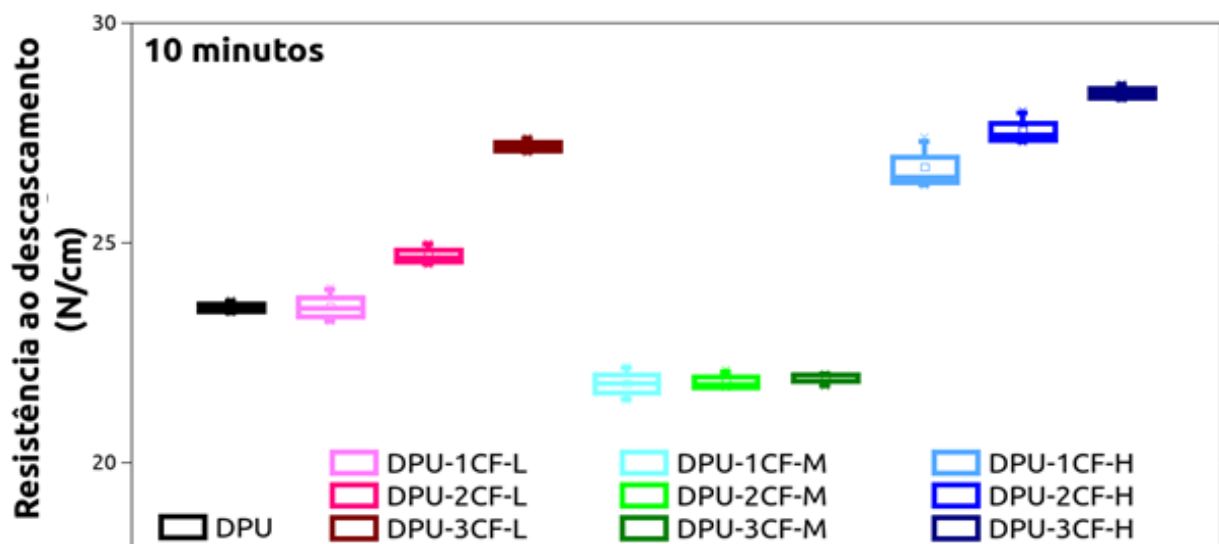


Figura 6.26: Resistência ao descascamento do DPU puro e dos compósitos DPU/CF até 10 minutos após serem aderidos.

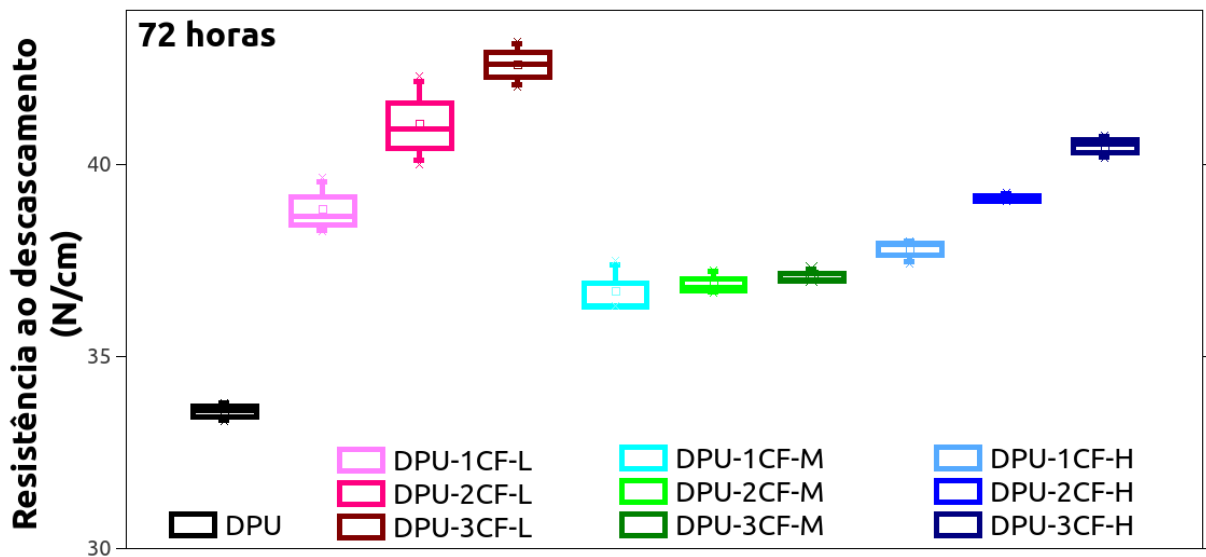


Figura 6.27: Resistência ao descascamento do DPU puro e dos compósitos DPU/CF após 72 horas que foram aderidos.

A resistência inicial é favorecida quando ligações permanentes entre o compósito e o substrato ocorrem mais rápido, por isso, uma maior velocidade de cristalização do compósito ajuda a alcançar uma forte adesão mais rápido. As resistências também são favorecidas com um ancoramento do compósito nos poros do substrato e a maior resistência mecânica do filme. Os valores de tempo de cristalização obtidos pelo DSC foram próximos um dos outros para todos os compósitos, porém, a resistência inicial dos compósitos foi diferente.

A Tabela 6.11 apresenta as médias dos valores de resistência ao descascamento e a porcentagem de aumento ou redução que o compósito apresentou em relação a junta aderida com o DPU puro.

Tabela 6.11: Valores de resistência ao descascamento em até 10 minutos após a adesão dos substratos e após 72 horas.

Amostra	Resistência ao descascamento até 10 minutos após adesão		Resistência ao descascamento Após 72 horas da adesão	
	Média (N/cm)	Variação (%)	Média (N/cm)	Variação (%)
DPU	23,53 ± 0,15	--	33,56 ± 0,25	--
DPU-1CF-L	23,57 ± 0,41	+0,17	38,85 ± 0,72	+15,76
DPU-2CF-L	24,72 ± 0,25	+5,06	41,06 ± 1,15	+22,35
DPU-3CF-L	27,20 ± 0,18	+15,59	42,62 ± 0,6	+26,99
DPU-1CF-M	21,81 ± 0,40	-7,31	36,71 ± 0,69	+9,38
DPU-2CF-M	21,86 ± 0,21	+5,06	36,90 ± 0,31	+9,95
DPU-3CF-M	21,91 ± 0,16	-7,09	37,10 ± 0,17	+10,55
DPU-1CF-H	26,73 ± 0,58	+13,59	37,76 ± 0,32	+12,51
DPU-2CF-H	27,57 ± 0,38	+17,17	39,12 ± 0,12	+16,57
DPU-3CF-H	28,42 ± 0,18	+20,78	40,47 ± 0,30	+20,59

A resistência ao descascamento é resultado das forças de adesão e de coesão. As forças de adesão são resultadas da interação entre a dispersão e o substrato. As de coesão são resultado das propriedades mecânicas do filme seco.

7.2. TERCEIRA PARTE

A reologia influencia tanto o tempo de armazenamento/estocagem quanto as aplicações dos adesivos nos substratos que serão unidos, sendo que durante o armazenamento (baixa taxa de cisalhamento) a viscosidade deve ser alta o suficiente para evitar a sedimentação dos sólidos e durante a aplicação com pincel (alta taxa de cisalhamento) deve ser baixa suficiente para permitir a aplicação, mas não tão baixa

para não permitir que ele escorra [29]. Conforme mencionado na seção 4.2.3 a viscosidade da dispersão aquosa é determinada pelo teor de sólidos da solução e tamanho das partículas e diversos tipos de modificadores reológicos são utilizados. Tradicionalmente para os adesivos de TPU dispersos em água são utilizados espessantes associativos, que consistem em uma cadeia principal hidrofílica modificada com grupos terminais hidrofóbicos. Para avaliar a estabilidade das soluções de DPU/CNF em comparação do DPU puro as viscosidades foram avaliadas semanalmente até completarem 32 semanas da produção. Para a avaliação da ação da CNF como modificador reológico também foram produzidas soluções de DPU com 2% em massa de espessante Borch Gel® (considerando a massa seca, ou seja, sem a água), sendo que é usado por volta de 1 a 2% desse espessante nas formulações de adesivos de TPU dispersos em água.

Esta parte do doutorado busca avaliar o comportamento reológico das soluções de DPU/CF e o potencial uso da CF como modificador reológico e a estabilidade de seus compósitos, pensando na manutenção de sua reologia e propriedades adesivas.

7.2.1. COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS SOLUÇÕES

Comportamento reológico

As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das dispersões de TPU com e sem espessante em comparação com as curvas dos compósitos com CF-L, CF-M e CF-H estão apresentadas nas Figura 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, respectivamente

É possível observar que a dispersão de TPU apresenta um comportamento newtoniano, ou seja, não há mudança na viscosidade em função da variação da taxa de cisalhamento e que a incorporação de CF-L, CF-M e CF-H e o seu incremento provocam um aumento na viscosidade, além provocar uma mudança no comportamento reológico das soluções, que passam a ter um comportamento pseudoplástico, ou seja, ocorre uma redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. A pseudoplasticidade das soluções dos compósitos com CF-L, CF-M, CF-H e do DPU com e sem espessante está apresentada na Tabela 7.1, e foi calculada pela razão entre a viscosidade apresentada à taxa de cisalhamento de 500 s^{-1} pela taxa de cisalhamento de 50 s^{-1} . Os resultados indicam que quanto maior a concentração de CF maior é a pseudoplasticidade.

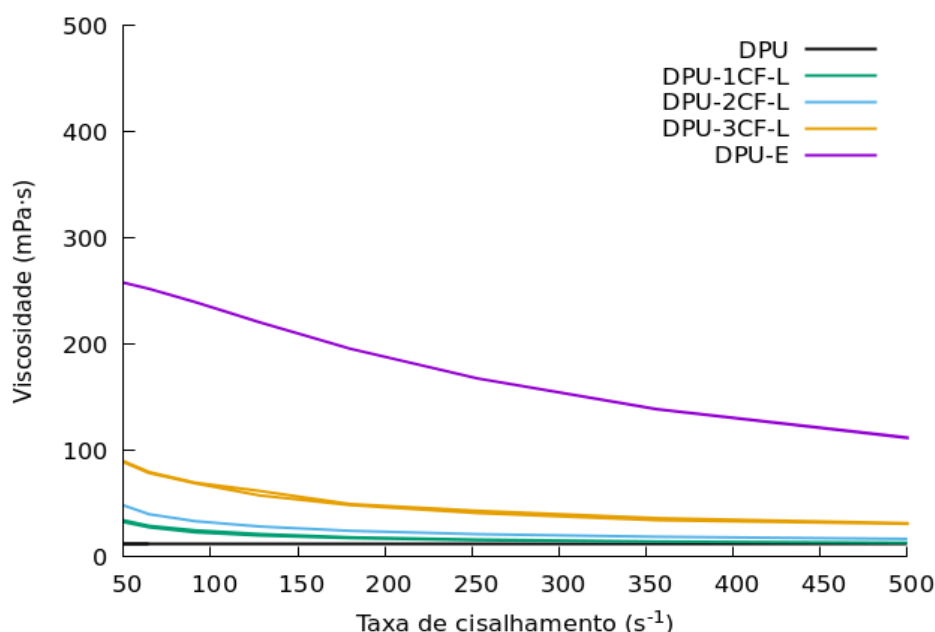


Figura 7.1: Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das soluções dos compósitos com CF-L e DPU com e sem espessante.

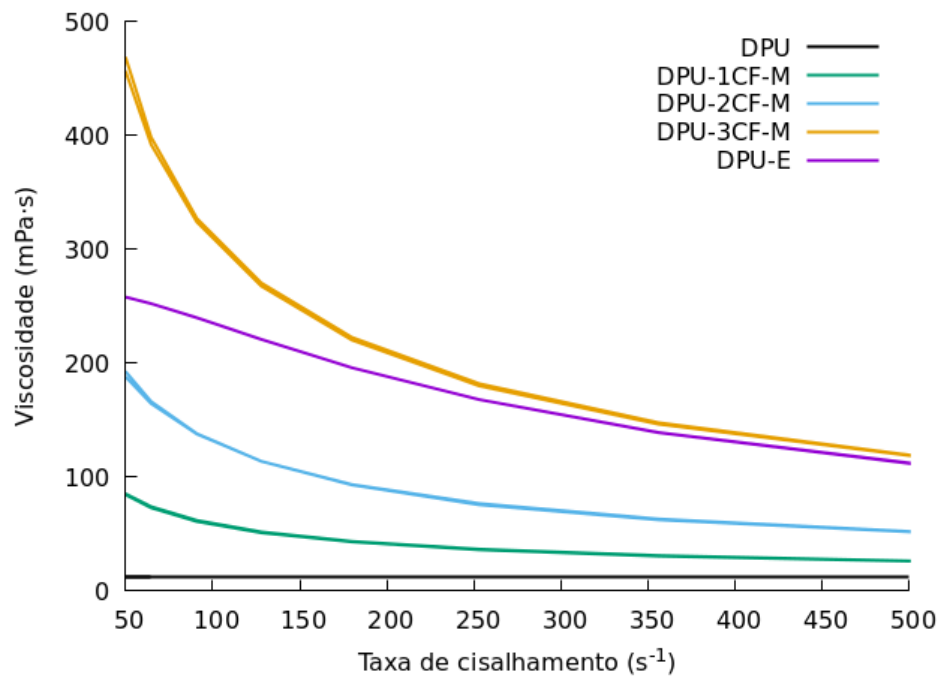


Figura 7.2: Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das soluções dos compósitos com CF-M e DPU com e sem espessante.

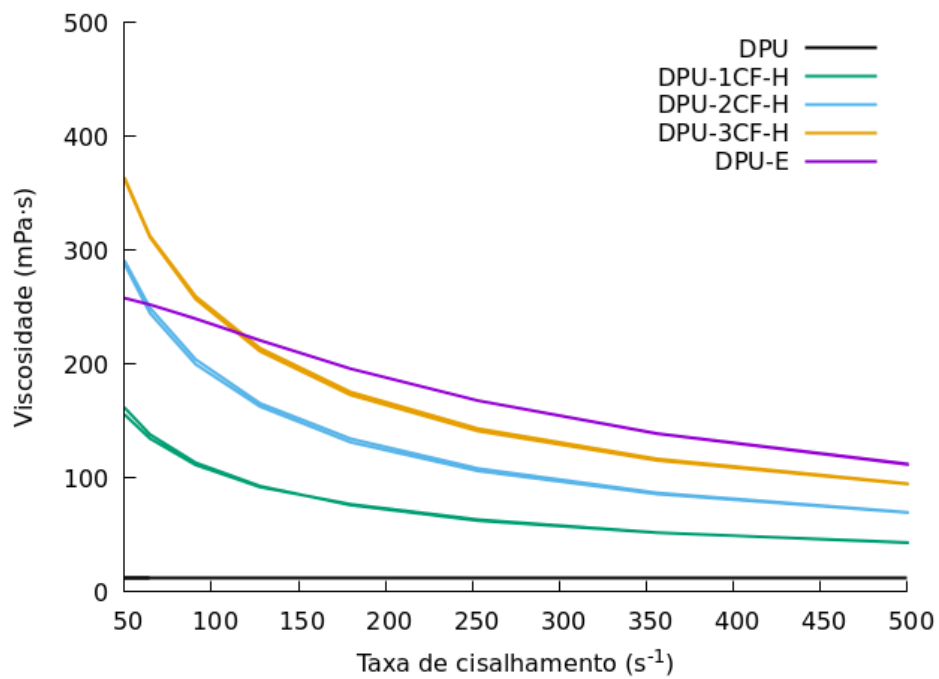


Figura 7.3: Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das soluções dos compósitos com CF-H e DPU com e sem espessante.

Comparando as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento (Figuras 7.1, 7.2 e 7.3) para os compósitos com CF-L, CF-M e CF-H, respectivamente, em comparação com a do DPU com e sem espessante observa-se que as soluções com 1%, 2% e 3% de CF-L, com 1% e 2% de CF-M e com 1% de CF-H apresentam valores menores do que os encontrados para o DPU com espessante para todas as taxas de cisalhamento. A curva de viscosidade da solução com 3% de CF-H apresenta valores maiores do que a do DPU com espessante para todos os valores de taxa de cisalhamento apresentados no gráfico e as curvas com 2% de CF-H e 3% de CF-M apresentam valores de viscosidade maiores do que a do espessante para taxas de cisalhamento menores do que 75 s^{-1} e 125 s^{-1} , respectivamente.

As Figuras 7.4, 7.5 e 7.6 apresentam as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os compósitos com 1%, 2% e 3% de CF, respectivamente, em comparação as curvas de DPU com e sem espessante e mostram que a viscosidade da solução é maior quanto maior a abertura da estrutura da celulose, ou seja, a CF-H que passou por um maior número de vezes pelo homogeneizador e portanto, possui uma maior quantidade de fibra em menor escala e exposta para realizar interações e ligações de hidrogênio tanto com a água quanto com o DPU resultando em uma maior viscosidade.

Tabela 7.1: Valores calculados de pseudoplasticidade das soluções.

	Taxa da Pseudoplasticidade	η a $\dot{\gamma}$ de 50 1/s	Aumento em relação a η DPU em 50 1/s (%)	η a $\dot{\gamma}$ de 500 1/s	Aumento em relação a η DPU em 500 1/s (%)
DPU	1,0	12,3	0,0	12,2	0,0
DPU-E	2,3	259,6	2010,6	112,4	813,8
DPU-1CF-L	2,7	36,1	193,5	13,5	9,8
DPU-2CF-L	3,0	50,8	313,0	17,1	39,0
DPU-3CF-L	4,1	130,1	957,7	31,9	159,3
DPU-1CF-M	3,3	87,6	612,2	26,3	113,8
DPU-2CF-M	3,7	194,4	1480,5	52,0	322,8
DPU-3CF-M	4,0	473,7	3751,2	118,9	866,7
DPU-1CF-H	3,7	161,6	1213,8	43,3	252,0
DPU-2CF-H	4,0	302,1	2356,1	70,0	469,1
DPU-3CF-H	4,0	376,3	2959,3	94,8	670,7

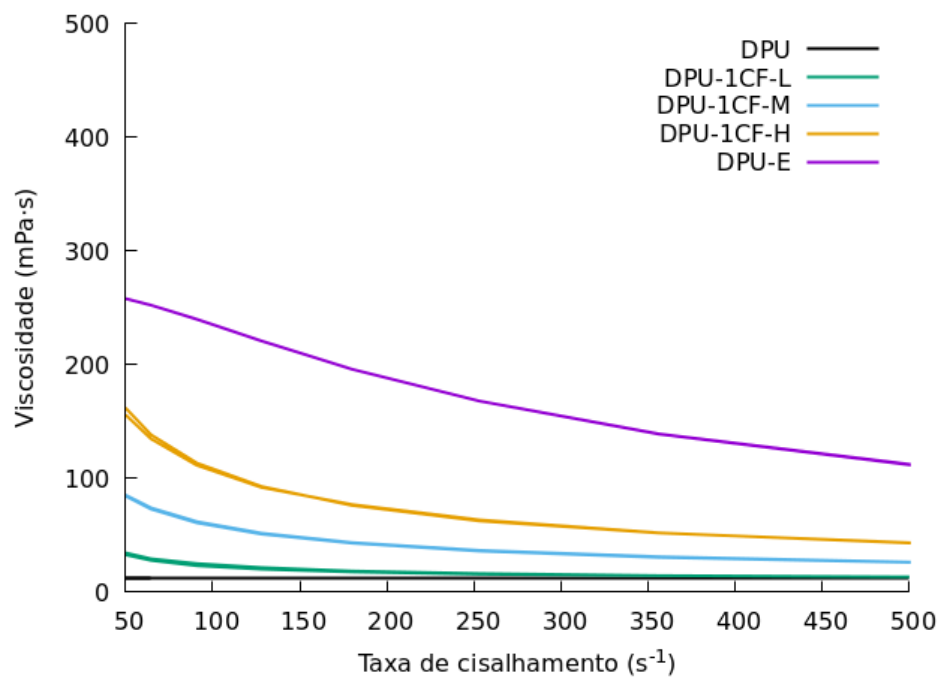


Figura 7.4: Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das soluções dos compósitos 1% das CFs e DPU com e sem espessante.

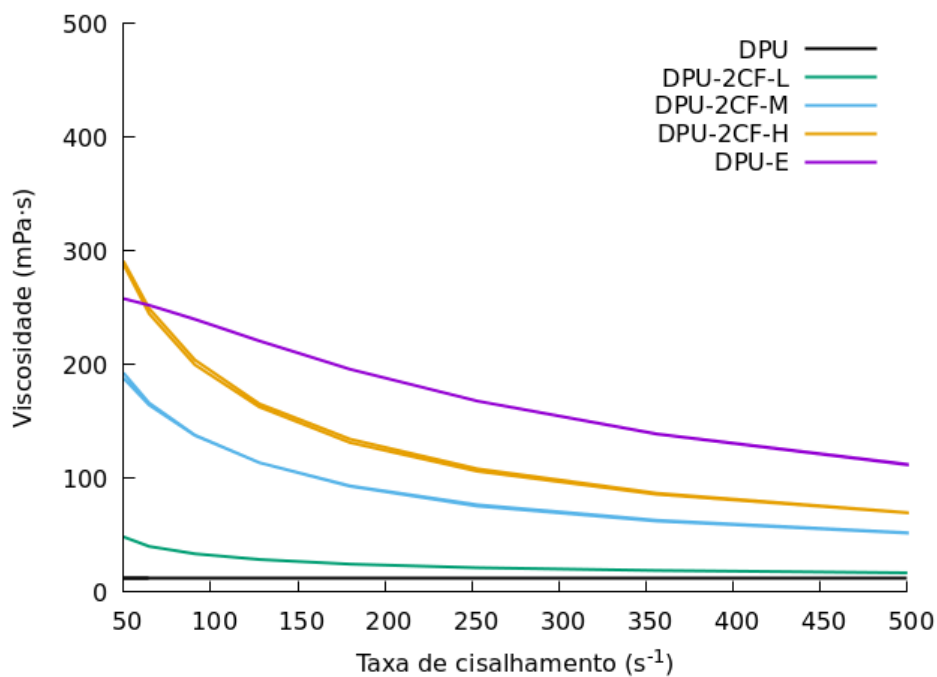


Figura 7.5: Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das soluções dos compósitos 2% das CFs e DPU com e sem espessante.

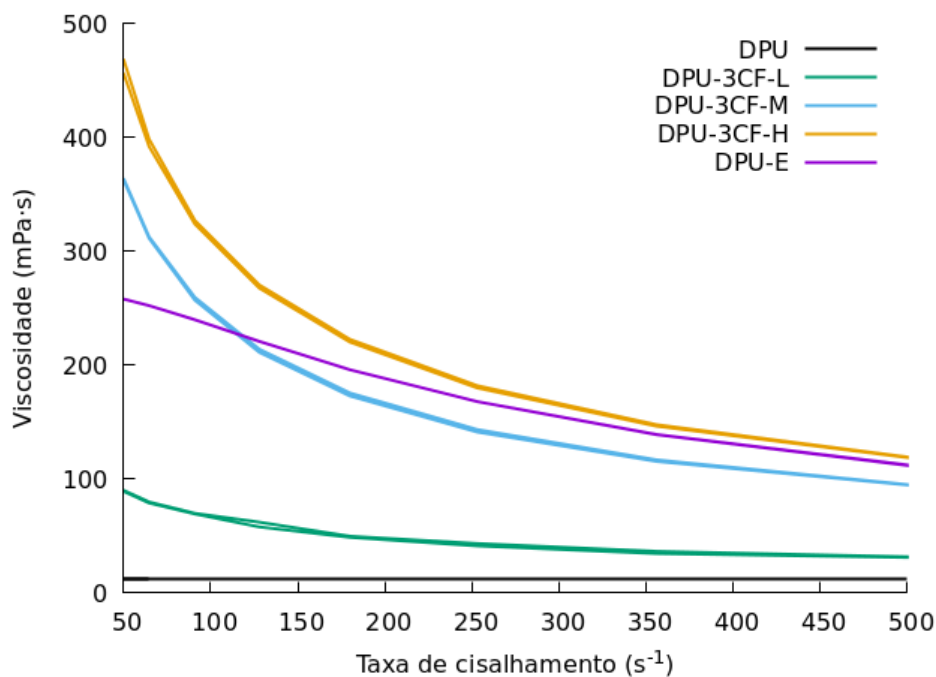


Figura 7.6: Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das soluções dos compósitos 3% das CFs e DPU com e sem espessante.

Estabilidade das suspensões

As Figuras 7.7, 7.8 e 7.9 apresentam os valores de viscosidade a uma taxa de cisalhamento de 200 s^{-1} dos compósitos CF-L, CF-M, CF-H, respectivamente, e do DPU com e sem espessante ao longo de 32 semanas. Podemos observar pelas curvas que as soluções dos compósitos e do DPU se mantêm sem grandes perdas de viscosidade ao longo do tempo em que foi realizado as medições, comprovando seu comportamento como modificador reológico, visto que aumentam a viscosidade de forma consistente e mantêm essa viscosidade estável ao longo do tempo sem que ocorra sedimentação dos sólidos da solução.

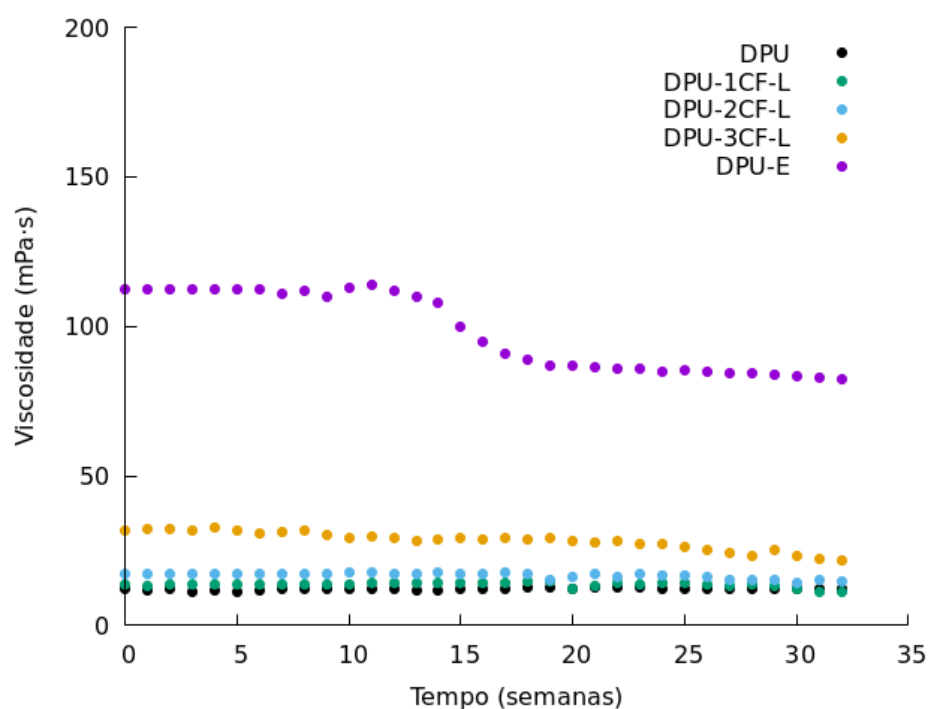


Figura 7.7: Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das soluções dos compósitos com CF-L e DPU com e sem espessante ao longo de 32 semanas.

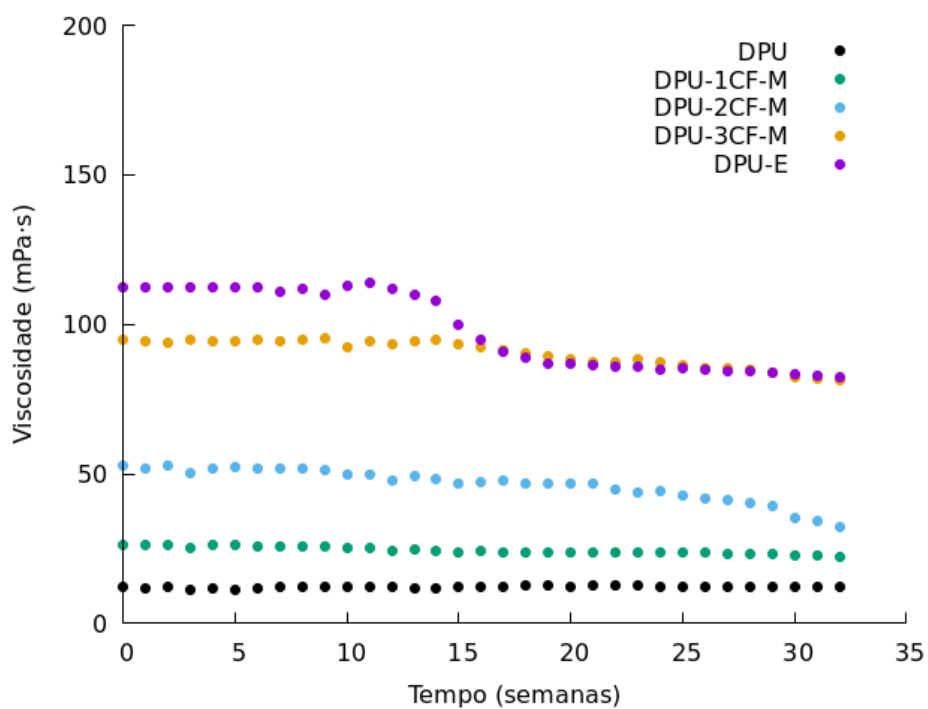


Figura 7.8: Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das soluções dos compósitos com CF-M e DPU com e sem espessante ao longo de 32 semanas.

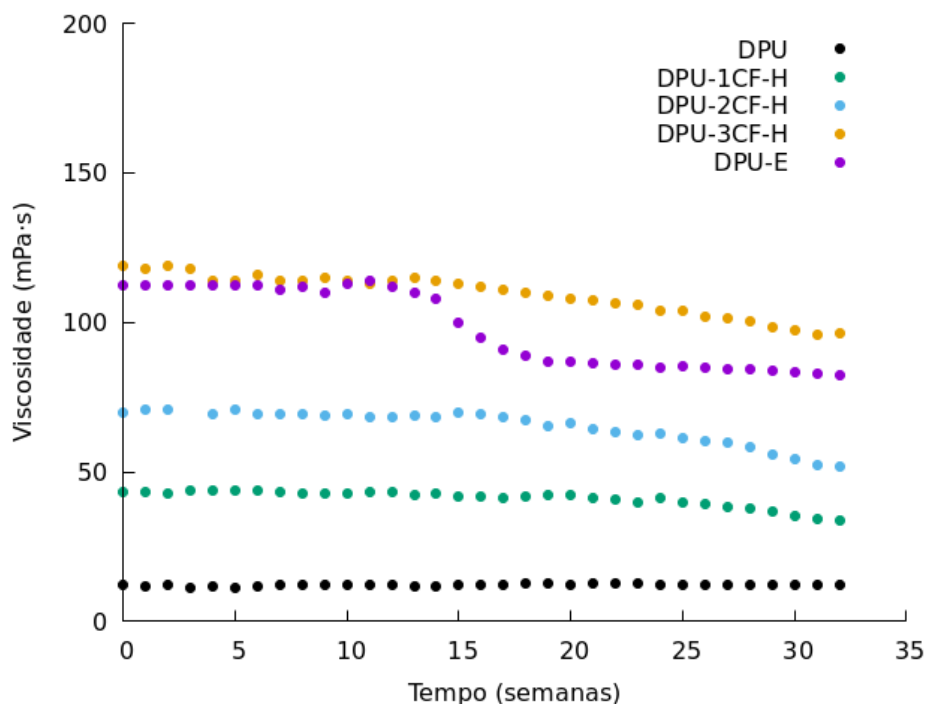


Figura 7.9: Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das soluções dos compósitos com CF-H e DPU com e sem espessante ao longo de 32 semanas.

Além da manutenção da viscosidade e estabilidade das soluções durante o armazenamento é importante que a função principal dos adesivos, ou seja, a capacidade de unir substratos seja mantida mesmo após um tempo de estoque, portanto, foram realizadas as medidas de resistência ao descascamento inicial e final das soluções após as 32 semanas da produção. Pelas Figuras 7.7 e 7.8 podemos verificar que a resistência ao descascamento não sofre variação significativa após o tempo de armazenamento das soluções.

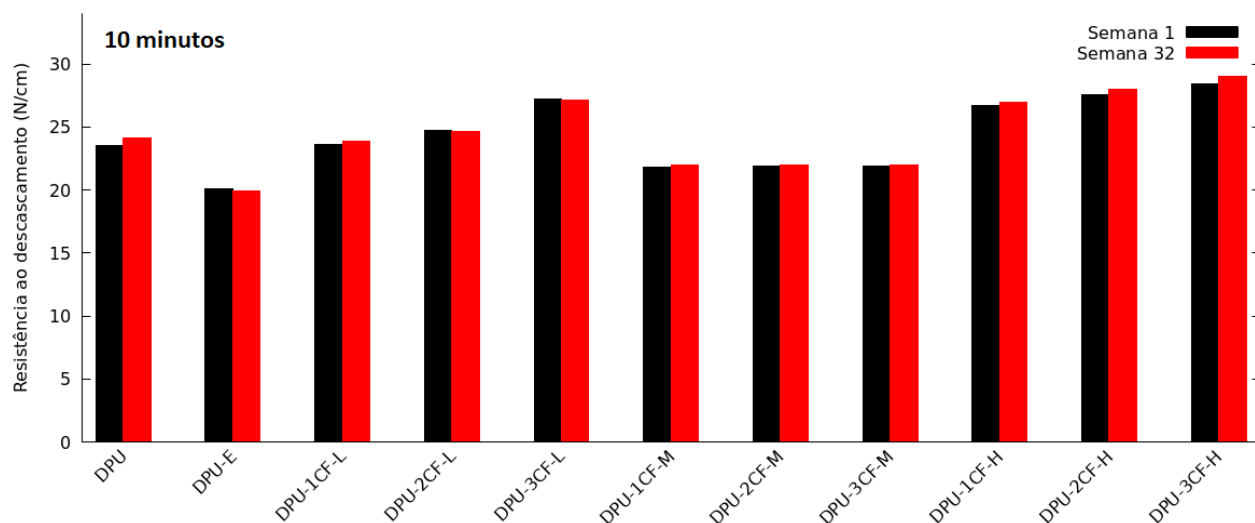


Figura 7.10: Comparativo entre a resistência ao descascamento inicial na primeira semana de produção do compósito e após 32 semanas.

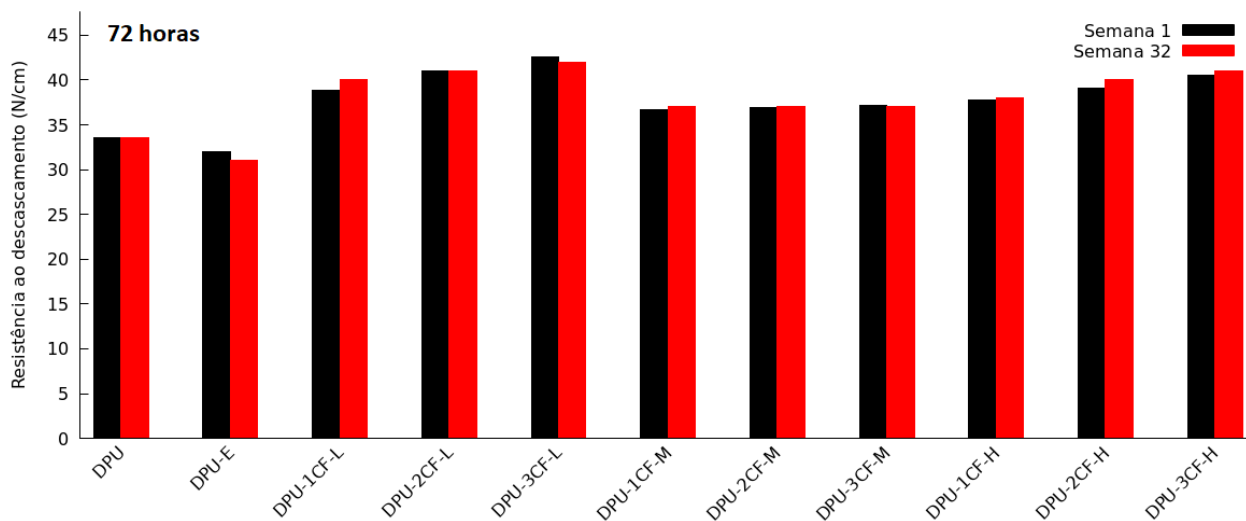


Figura 7.11: Comparativo entre a resistência ao descascamento final na primeira semana de produção do compósito e após 32 semanas.

7.3. CONCLUSÃO

O objetivo geral deste trabalho de doutorado (investigar a viabilidade da incorporação de CF, com diferentes graus de fibrilamento, em uma matriz de TPU dispersa em água utilizada como adesivo) foi atingido. Foi possível obter suspensões estáveis dos diferentes tipos de CF.

O maior número de passagens pelo homogeneizador para a obtenção das estruturas de celulose isoladas altera a morfologia da fibra. A CF-L, que é resultado de cinco passagens pelo homogeneizador, possui uma estrutura de fitas achatadas individuais de modo que não é formada uma rede fibrilar e entrelaçada característica da CMF ou CNF.

A CF-M e CF-H apresentam uma morfologia característica da celulose fibrilada, pois durante o processo de alto cisalhamento ocorre a abertura e exposição das fibras internas da microfibrila, resultando em uma rede fibrilar com regiões amorfas e cristalinas. O maior número de passagens pelo homogeneizador sofrido pela CF-H resultou em uma rede tridimensional com uma distribuição de largura de fibras mais estreita e menor em escala em comparação com a CF-M. As duas fibras são compostas por uma mistura de CMF e CNF, variando a porcentagem de cada uma delas. O maior número de passagens pelo homogeneizador produz uma fibra com uma distribuição de tamanho mais homogênea e com uma maior porcentagem de fibra na escala nanométrica.

A análise termogravimétrica indica que a CF-L passou por um processo de branqueamento mais eficiente, visto que não apresenta o pico característico de degradação da hemicelulose.

A boa adesão das fibras CF-L, CF-M e CF-H com a matriz de TPU é comprovada pelos resultados da resistência mecânica sob tração, DMA, tempo de cristalização e a resistência ao descascamento do TPU.

A incorporação da celulose não altera a morfologia dos segmentos flexíveis e segmentos rígidos, visto que não altera a distância entre os segmentos flexíveis obtidos por SAXS.

A CF está agindo como agente nucleante e modificador reológico para o TPU, visto que diminui o tempo de máxima cristalização e altera o comportamento reológico,

respectivamente. A estabilidade das soluções dos compósitos foi comprovada tanto por manter a viscosidade sem grandes perdas quanto por manter o poder de adesão, mesmo após 32 semanas da produção.

9. REFERÊNCIAS

- [1] DA SILVA, L.F.M; ÖCHSNER, A.; ADAMS R.D. **Handbook of adhesion technology**. 2. ed. Alemanha: Springer-Verlag, 2018. 1790 p.
- [2] ASTM INTERNACIONAL. **ASTM D907-15**: Standard Terminology of Adhesives. Estados Unidos, 2015. 13 p.
- [3] MOGHADAM P.N.; YARMOHAMAD M.; HASANZADEH R.; NURI S. Preparation of polyurethane wood adhesives by polyols formulated with polyester polyols based on castor oil. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 68, p. 273-282. 2016.
- [4] SZYCHER M. **Szycher's Handbook of Polyurethanes**. 2. ed. Estados Unidos: CRC Press, 2012. 1092 p.
- [5] PIZZI A.; MITTAL K.L. **Handbook of adhesive technology**. Estados Unidos: CRC Press, 2018. 644 p.
- [6] SANTAMARIA-ECHART A.; UGARTE L.; ASTRAIN C.G.; ARBELAIZ A.; CORCUERA A.; ECEIZA A. Cellulose nanocrystals reinforced environmentally friendly waterborne polyurethane nanocomposites. **Carbohydrate Polymer**, v. 159, p. 1203-1209. 2016.
- [7] ZAFAR F.; GHOSAL A; SHARMIN E; CHATURVEDI R; NISHAT N. A review on cleaner production of polymeric and nanocomposite coatings based on waterborne polyurethane dispersions from seed oils. **Progress in Organic Coatings**, v. 131, p. 259–27597, 2019.

- [8] DONG C.; WEN Y.; XUHAI A.X.; NI Z.Y. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers (TOCNs) as a green reinforcement for waterborne polyurethane coating (WPU) on wood. **Carbohydrate Polymer**, v. 151, p. 326-334. 2016.
- [9] AUAD M.L.; MOSIEWICKI M.A.; MARCOVICH N.E. Polyurethanes Reinforced with Cellulose. **Nanocellulose Polymer Nanocomposites: Fundamentals and Applications**, v. u, p. 65-88. 2015.
- [10] RUEDA L.; SARALEGUI A.; FERNÁNDEZ-D'ARLAS B.; ZHOU Q.; BERGLUND L.A.; CORCUERA M.A.; MONDRAGON I.; ECEIZA A. Cellulose nanocrystals/polyurethane nanocomposites. Study from the viewpoint of microphase separated structure. **Carbohydrate Polymer**, v. 92, p. 751-757, 2013.
- [11] MOON, R. J.; MARTINI A.; NIRN J.; SIMONSEN J.; YOUNGBLOOD J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 3941-3994, 2011.
- [12] WERTZ J.; BÉDUÉ O.; MERCIER J.P. **Cellulose science and technology**. Suíça: CRC Press, 2010. 370 p.
- [13] RONG S.Y.; MUBARAK N.M.; TANJUNG F.A. Structure-property relationship of cellulose nanowhiskers reinforced chitosan biocomposite film. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 6132-6136, 2017.
- [14] HORMAIZTEGUIA M. E. V.; DAGAA B.; ARANGURENA M. I.; MUCCIA V. Bio-based waterborne polyurethanes reinforced with cellulose nanocrystals as coating films. **Progress in Organic Coatings**, v. 144, 9 p., 2020.
- [15] KHAIRNAR Y.; HANSORA D.; HAZRA C.; KUNDU D.; TAYDE S.; TONDE S.; NAIK J.; CHATTERJEE A. Cellulose bionanocomposites for sustainable planet and

people: A global snapshot of preparation, properties, and applications. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 2, 24 p., 2021.

[16] ROJAS O. J. **Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials**. Estados Unidos: Springer, 2016. 341 p.

[17] Site do DAI. [acesso em 2019 maio 01]. Disponível em: <http://dai.ufabc.edu.br/>.

[18] GENT A.N.; HAMED G.R. **Adhesion**. Termo In: HERMAN, F.M. Handbook of polymer science and technology. 3. ed. Estados Unidos: John Wiley Reference, 2004. v. 1, p. 218-256.

[19] OERTEL, G. **Polyurethane handbook: chemistry, raw materials, processing application, properties**. 2. ed. Estados Unidos: New York Hanser, 1994. 688 p.

[20] XIAO, Y.; LIANG J.; ZHIMENG L.; YE Y.; PEIYAO Y.; CHANGLIN Z.; JINGXINET L. Effect of phase separation on the crystallization of soft segments of green waterborne polyurethanes. **Polymer Testing**, v. 60, p. 160-165, 2017.

[21] HOOD M.A.; WANG B.; SANDS J.M.; SCALA J.J.L.; BEYER F.L.; LI C.Y. Morphology control of segmented polyurethanes by crystallization of hard and soft segments. **Polymer**, v. 51.10, p. 2191-2198, 2010.

[22] KORLEY L.T.J.; PATE B.D.; THOMAS E.L.; HAMMOND P.T. Effect of the degree of soft and hard segment ordering on the morphology and mechanical behavior of semi crystalline segmented polyurethanes. **Polymer**, v. 47, p. 3073–3082, 2006.

[23] KRÓL, P. **Linear Polyurethanes: Synthesis Methods, Chemical Structures, Properties and Applications**. 1. ed. Estados Unidos: CRC Press, 2008. 258 p.

[24] YANG H.; LI Z.S.; LU Z.Y.; SUN C.C. A molecular dynamic simulation study on the crystallization of 22,8-polyurethane. **Polymer**, v. 45, p. 6753-6759, 2014.

- [25] SÁNCHEZ-ADSUAR M.S. Influence of the composition on the crystallinity and adhesion properties of thermoplastic polyurethane elastomers. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 20, p. 291-298, 2000.
- [26] VODA A.; BECK K.; SCHAUER T.; ADLER M.; DABISCH T.; BESCHER M.; VIOL M.; DEMCO D.E.; BERNHARD BLÜMICH. "Investigation of soft segments of thermoplastic polyurethane by NMR, differential scanning calorimetry and rebound resilience". **Polymer Testing**, v. 25, p. 203-213, 2006.
- [27] POLJANŠEK I.; FABJAN E.; MODERC D.; KUKANJA D. The effect of free isocyanate content on properties of one component urethane adhesive. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 51, p. 87–94, 2014.
- [28] SOMARATHNA H.M.C.C; RAMAN S.M.; MOHOTTI D.; MUTALIB A.A.; BADRI K.H. The use of polyurethane for structural and infrastructural engineering applications: A state-of-the-art review. **Construction and Building Materials**, v. 190, p. 995–1014, 2018.
- [29] ORGILÉS E.; ARÁN-AIS F.; TORRÓ-PALAU A.M; ORGILÉS-BARCELÓ C.; MARTÍÍN-MARTÍNEZ J.M. Addition of different amounts of a urethane-based thickener to waterborne polyurethane adhesive. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 29, p. 309–318, 2009.
- [30] HECK C.A.; SANTOS J.H.C.Z; WOLF C.R. Waterborne polyurethane: the effect of the addition or in situ formation of silica on mechanical properties and adhesion. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 58, p. 13–20, 2015.
- [31] ORGILÉS E.; ARÁN-AIS F.; TORRÓ-PALAU A.M; ORGILÉS-BARCELÓ C.; MARTÍÍN-MARTÍNEZ J.M. Effect of annealing on the properties of waterborne

polyurethane adhesive containing urethane-based thickener. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 29, p. 774–780, 2009.

[32] DENNIS A.; BERKSUN E.; DURMUS-SAYAR A.; SEVINIS-ÖZBULUT B.; ÜNAL. Capítulo 11 - Recent advances in waterborne polyurethanes and their nanoparticle-containing dispersions. In: Zarras P.; Soucek M. D.; Tiwari D. **Handbook of waterborne coatings**. EUA: Elsevier, 2020. p. 249-302.

[33] FERESIN, F. **Desenvolvimento de compósito de poliuretano reforçado com nanofibrilas de celulose isoladas de candeia**. Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2016. 144 p.

[34] YUAN C.; ZHENGYANG Y.; HALE O.; JUNGANG J.; MIJUNG C.; MUZAFFER K.; SCOTT R.; FENG J. Superelastic and flexible 3D printed waterborne polyurethane/cellulose nanofibrils structures. **Additive Manufacturing**, v. 46, p. 102-107, 2021.

[35] JIN S. A.; FACCHINE E. G.; ROJAS O. J.; KHAN S. A.; SPONTAK R. J. Cellulose nanofibers and the film-formation dilemma: Drying temperature and tunable optical, mechanical and wetting properties of nanocomposite films composed of waterborne sulfopolyesters. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 598. p. 369-378, 2021.

[36] GONZALEZ-MATHEUS K.; LEAL P.; ASUA J. M. Film formation from Pickering stabilized waterborne polymer dispersions. **Polymer**, v. 69. p. 73-82, 2015.

[37] LIN F.; MEIER D. J.; Latex film formation: atomic force microscopy and theoretical results. *Progress in Organic Coatings*, v. 29, p. 139-146, 1996.

- [38] GILICINSKI A. G.; HEGEDUS C. R. Film Formation Mechanism of Two-Component Waterborne Polyurethane Coatings. **Second Place Winner in 1995 Roon Awards Competition**, v. 68, p. 51-61, 1996.
- [39] BARANDIARAN M. J.; KEDDIE J. L.; ASUA J. M. Transformation of waterborne hybrid polymer particles into films: morphology development and modeling, **Polymer**, v. 53, p. 1098–1108, 2012.
- [40] KLEMM D.; HEUBLEIN B.; FINK H.P.; BOHN A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 44, p. 3358-3393, 2005.
- [41] HONG K.J.; YU H.; PARK M.; JEONG H.S. Recovery of platinum from waste effluent using polyethyleneimine-modified nanocelluloses: Effects of the cellulose source and type. **Carbohydrate Polymer**, v. 210, p. 167–174, 2019.
- [42] THOMAS B.; RAJ M.C.; ATHIRA K. B; RUBIYAH M.H.; JOY J; MOORES A DRISKO G.L; SANCHES C. Nanocellulose, a Versatile Green Platform: From Biosources to Materials and Their Applications. *Chemical Society Reviews*, v. 118, p. 11575–11625, 2018.
- [43] DING S-Y. **Nanoscale structure of biomass**. Termo In: SCHLAF M.; ZHANG Z.C. Reaction pathways and mechanisms in thermocatalytic biomass conversion: cellulose structure, depolymerization and conversion by heterogeneous catalysts. Estados Unidos: Springer, 2016. p. 1-14.
- [44] ZUGENMAIER P. **Crystalline cellulose and derivatives**. Estados Unidos: Springer, 2010. 285 p.

- [45] SATYANARAYANA K.G.; FLORES-SAHAGUN T.H.S.; BOWMAN P. **Lignocellulosic materials of Brazil—their characterization and applications in polymer composites and art works**. In Termo: KALIA S. Lignocellulosic composite materials. India: Springer, 2018. p. 1-96.
- [46] TRACHE D.; HUSSIN H.; CHUIN C.T.H; SABAR S.; FAZITA M.R.N; TAIWO O.F.A; HASSAN T.M; MOHAMAD H. Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—A review. **International journal of biological macromolecules**, v. 93. p. 789-804, 2016.
- [47] ABDUL KHALIL, H. P. S. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649-665, 2014.
- [48] DAMASIO R. A. P. **Caracterização e aplicações de celulosas nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC)**. Dissertação apresentada ao do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal da Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2015. 101 p.
- [49] HUBBE M. Cellulosic nanocomposites: A review. **Bioresources**, v. 3, p. 929-980, 2008.
- [50] MISSOUM K; BELGACEM M.N; BRAS J. Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A Review. **Materials**, v. 6, p. 1745-1766, 2013.
- [51] BERTO G.L.; ARANTES V. Kinetic changes in cellulose properties during defibrillation into microfibrillated cellulose and cellulose nanofibrils by ultra-refining. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2019.

- [52] KALIA, S.; BOUFI, S.; CELLI, A. Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. **Colloid and Polymer Science**, v. 292, p. 5-31, 2014.
- [53] ASTM INTERNACIONAL. ASTM D3878-04: Standard Terminology for Composite. Estados Unidos, 2004. 5 p.
- [54] SARALEGI A.; RUEDA L.; ARBELAIZ A.; ECEIZA A.; CORCUERA M.A. From elastomeric to rigid polyurethane / cellulose nanocrystal bionanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 88, p. 39–47, 2013.
- [55] RUEDA L.; SARALEGUI A.; FERNÁNDEZ B.; ZHOU Q.; BERGLUND L. A.; CORCUERA M. A.; MONDRAGON I.; ECEIZA A. Cellulose nanocrystals /polyurethane nanocomposites. Study from the viewpoint of microphase separated structure. **Carbohydrate Polymers**, v. 92(1), p. 751–757, 2013.
- [56] FORTUNATI E.; LUZI F.; JANKE A.; HAUBLER L.; PIONTECK J.; KENNY J.M. Reinforcement Effect of Cellulose Nanocrystals in Thermoplastic Polyurethane Matrices Characterized by Different Soft/Hard Segment Ratio. **Polymer engineering and science**, 7p. 2017.
- [57] KIM M.S.; RYU M.K.; LEE S.H.; CHOI Y.C.; JEONG Y.G. Influences of cellulose nanofibril on microstructures and physical properties of waterborne polyurethane-based nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 225, 9 p., 2022.
- [58] KAMBOJ G.; GAFF M.; SMARDZEWSKI J.; HAVIAROV E.; HUI D.; ROUSEK R.; DAS S.; REZAEI F.; SETHY A. K. Comparative study on the properties of cellulose nanofiber (CNF) and cellulose nanocrystals (CNC) reinforced 1C-PUR adhesive bonded wooden joints. **Construction and Building Materials**. v. 344, 10p, 2022.

- [59] WU J.; DU X.; YIN Z.; XU S.; ZHANG Y. Preparation and characterization of cellulose nanofibrils from coconut coir fibers and their reinforcements in biodegradable composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 211, p. 49–56, 2019.
- [60] LUDUEÑA L.N.; VECCHIO A.; STEFANI P.M.; ALVAREZ V.A. Extraction of Cellulose Nanowhiskers from Natural Fibers and Agricultural Byproducts. **Fibers and Polymers**, v. 14, 2013.
- [61] SYVERUD, K.; CARRASCO, G.C.; TOLEDO, J.; TOLEDO, P.G. A comparative study of Eucalyptus and Pinus radiata pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 1033–1038, 2011.
- [62] SPINACÉ M.A.S.; LAMBERT C.S.; FERMOSELLI K.K.G.; DE PAOLI M.A. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 47–53, 2009.
- [63] BHANDE R.; NOORI M.T.; GHANGREKAR M.M. Performance assessment of sediment microbial fuel cell by enriching the sediment with cellulose: Kinetics of cellulose degradation. **Environmental Technology & Innovation**, accepted manuscript, 2018.
- [64] LI X.; XIAO Y.; FENG Y.; LI B.; LI W.; CUI Q. The spatial proximity effect of beta-Glucosidase on cellulose degradation. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 115, p. 52–61, 2018.
- [65] BREBU M.; VASILE C. Thermal degradation of lignin – A review. **Cellulose chemistry and technology**, v. 44, p. 353-363, 2010.

- [66] OVALLE-SERRANO, S.A.; GOMEZ F.N.; BLANCO-TIRADO C.; COMBARIZA M.Y. Isolation and characterization of Cellulose nanofibrils from Colombian Figue decortication by-products. **Carbohydrate Polymers**, 20 p, 2017.
- [67] BLESSY J.; SAGARIKA V.K.; CHINNU S.; NANDAKUMAR K.; SABU T.; TIRADO C.; COMBARIZA M.Y. Cellulose nanocomposites: Fabrication and biomedical applications. *Journal of Bioresources and Bioproducts*. Vol. 5, 2020.
- [68] SNEH P.B.; WHITESIDE W.S. Nano-cellulose reinforced starch bio composite films- A review on green composites. **International Journal of Biological Macromolecules**. Vol. 185, 2021.
- [69] PATRAVIERA, R. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poliuretano termoplástico reforçado com nanocristais de celulose**. Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2014. 215 p.
- [70] DAMASIO, R.A.P. **CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DE CELULOSES NANOFIBRILADA (CNF) E NANOCRISTALINA (CNC)**. Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência Florestal da Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG, 2015. 102 p.
- [71] DONG C.; YANGBING W.; XINGYE A.; XUHAI Z.; YONGHAO N. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers (TOCNs) as a green reinforcement for waterborne polyurethane coating (WPU) on wood. **Carbohydrate Polymers**, 20 p, 2016.