

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Igor Augusto Vieira

Estudo da incorporação e do comportamento da celulose regenerada em
diversas formulações envolvendo amido termoplástico para a produção de
compósitos

São Carlos

2024

Igor Augusto Vieira

Estudo da incorporação e do comportamento da celulose regenerada em diversas aplicações envolvendo amido termoplástico para a produção de compósitos

Monografia apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo

São Carlos

2024

RESUMO

O trabalho apresenta o desenvolvimento de compósitos à base de amido termoplástico (TPS) e celulose regenerada, visando explorar a integração desses materiais em diversas formulações. A pesquisa foi dividida em quatro etapas principais. A etapa I focou na produção de esferas de celulose regenerada, que foram imersas em solução de glicerol para plastificação, formando uma estrutura homogênea, e apresentando uma variação de diâmetro de 0,2 mm após a adição de glicerol. Na etapa II, foram desenvolvidos compósitos utilizando o processo de extrusão com matriz de TPS e reforços de celulose regenerada. Observou-se por microscopia óptica que, embora as esferas de celulose aderissem ao TPS, não houve uma mistura homogênea dos materiais. Já na etapa III, compósitos multicamadas foram elaboradas por termoprensagem, combinando filmes de TPS intercalados com camadas de celulose regenerada plastificada. Essa abordagem resultou em melhorias significativas nas propriedades mecânicas, como um aumento de 1,7 até 4,6 Mpa na resistência à tração e um aumento de 3,5 a 19,7 no módulo elástico, embora tenha ocorrido uma diminuição de 92 a 51,5% na elongação na ruptura. A caracterização dos compósitos foi realizada através de várias técnicas, como análises morfológicas, termogravimétricas e testes de tração, que evidenciaram melhorias, especialmente nos compósitos multicamadas, onde se observou melhor aderência por meio de interações físicas entre as camadas e propriedades mecânicas superiores. Com isso, o estudo sugere que o aprimoramento das metodologias de produção e a inclusão de outras técnicas de caracterização, como ângulo de contato e absorção de umidade, podem fortalecer as observações e direcionar pesquisas futuras para o desenvolvimento de materiais baseados em fontes renováveis, como TPS e celulose regenerada.

Palavras-chave: celulose, amido, compósitos.

ABSTRACT

The study presents the development of composites based on thermoplastic starch (TPS) and regenerated cellulose, aiming to explore the integration of these materials in various formulations. The research was divided into four main stages. In Stage I, regenerated cellulose spheres were produced, immersed in a glycerol solution for plasticization, forming a homogeneous structure, and showing a diameter variation of 0.2 mm after the addition of glycerol. In Stage II, composites were developed using an extrusion process with a TPS matrix and regenerated cellulose reinforcements. Optical microscopy revealed that although the cellulose spheres adhered to the TPS, there was no homogeneous mixing of the materials. In Stage III, multilayer composites were fabricated by thermo-compression, combining TPS films intercalated with layers of plasticized regenerated cellulose. This approach resulted in significant improvements in mechanical properties, such as an increase in tensile strength from 1.7 to 4.6 MPa and an increase in elastic modulus from 3.5 to 19.7 MPa, although there was a reduction in elongation at break from 92% to 51.5%. The characterization of the composites was carried out using various techniques, such as morphological and thermogravimetric analyses and tensile tests, which highlighted improvements, especially in the multilayer composites. These composites exhibited better adhesion through physical interactions between the layers and superior mechanical properties. The study suggests that enhancing production methodologies and incorporating additional characterization techniques, such as contact angle and moisture absorption analysis, could strengthen observations and guide future research toward the development of materials based on renewable sources, such as TPS and regenerated cellulose.

Keywords: cellulose, starch, composites.

SUMÁRIO

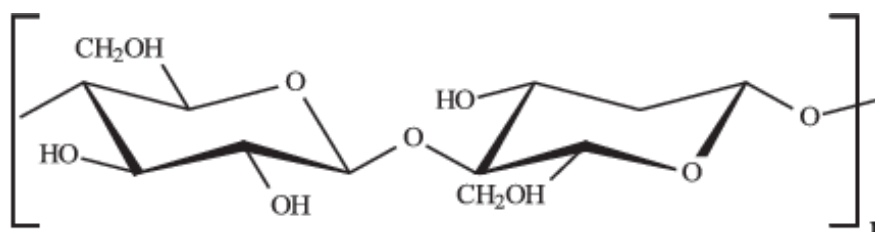
1. DESENVOLVIMENTO.....	11
1.1. OBJETIVOS	11
1.2. MATERIAIS E MÉTODOS	12
1.2.1. Materiais.....	12
1.2.2. Etapas	12
1.2.2.1. Etapa I – Produção de celulose regenerada em forma de esferas	12
1.2.2.2. Etapa II – Elaboração de compósitos por extrusão com matriz de amido termoplástico e de celulose regenerada com diferentes proporções.....	13
1.2.2.3. Etapa III – Elaboração compósitos laminados ou em camadas por termoprensagem.....	14
1.2.2.4. Etapa IV - Incorporação de partículas de amido termoplástico na fase contínua de celulose regenerada.....	15
1.2.3. Identificação de amostras	15
1.2.4. Técnicas de caracterização	16
1.2.4.1. Análise morfológica: microscopia óptica e aspecto visual	16
1.2.4.2. Análise estatística.....	16
1.2.4.3. Termogravimetria (TGA).....	16
1.2.4.4. Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)	17
1.2.4.5. Ensaios de Tração.....	17
1.3.1. Etapa I – Produção de celulose regenerada em forma de esferas	18
1.3.1.1. Análise morfológica: microscopia óptica e aspecto visual	18
1.3.1.3. Termogravimetria (TGA).....	21
1.3.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	23
1.3.2. Etapa II – Elaboração de compósitos por extrusão com matriz de amido termoplástico e de celulose regenerada com diferentes proporções.	25
1.3.2.1. Análise morfológica: microscopia óptica e aspecto visual	25
1.3.3.1. Análise morfológica: microscopia óptica e aspecto visual	27
1.3.3.2. Ensaios de Tração.....	29
1.3.4. Etapa IV - Incorporação de partículas de amido termoplástico na fase contínua de celulose regenerada.....	31
1.3.4.1. Análise morfológica: microscopia óptica e aspecto visual	31
2. CONCLUSÃO	32
REFERÊNCIAS	34
Anexo A – Relatório de verificação.....	36

1. INTRODUÇÃO

A celulose é o polímero orgânico mais abundante da natureza. No Brasil, no ano de 2022 foram produzidas 24.969 mil toneladas de celulose, 10,9% a mais que em 2021 (“IBÁ - Indústria Brasileira de Árvores”, [s.d.]). A polpa de madeira é a fonte mais importante para a produção de celulose, a maior parte da qual é utilizada na produção de papel e papelão. Uma outra utilização da celulose é a produção de fibras e filmes regenerados de celulose, assim como a síntese de numerosos ésteres e éteres de celulose. Estes derivados de celulose produzidos em escala industrial são utilizados em revestimentos, laminados, filmes ópticos e meios de sorção, além disso também atuam como aditivos determinantes de propriedades em materiais de construção, produtos farmacêuticos, alimentos e cosméticos (KLEMM et al., 2005).

A celulose é um polissacarídeo formado pela união de moléculas β -D-glicopirranose que se encontram ligadas covalentemente por meio de ligações glicosídicas entre o grupo hidroxila (-OH) equatorial do carbono C4 e o átomo de carbono C1 obtendo a ligação β -(1 $\rightarrow$ 4), como representado na Figura 1. Assim, a celulose é um polímero natural de cadeia linear constituído por unidades anidroglicose (AGU). A cadeia de celulose apresenta uma extremidade não redutora com um grupo C4-OH, e a outra extremidade redutora com um grupo hemiacetal C1-OH (KLEMM et al., 2005).

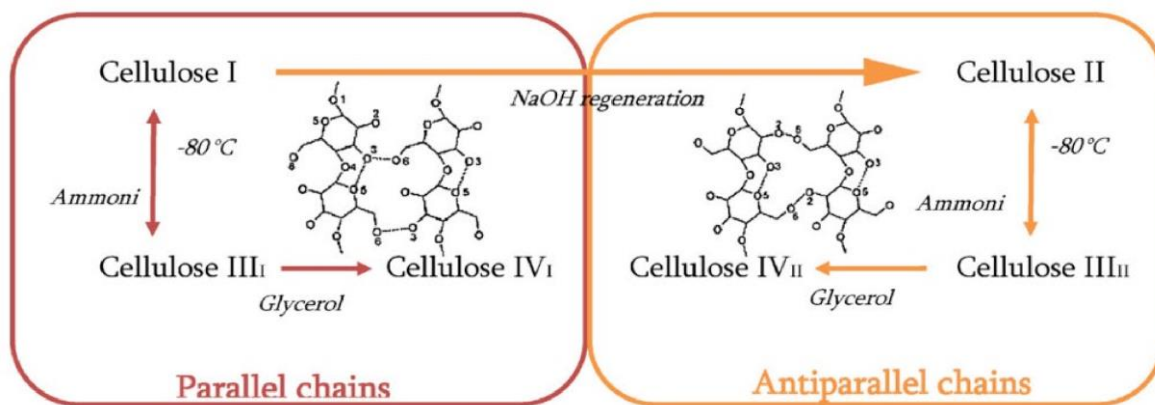
Figura 1 - Estrutura polimérica da celulose, apresentando as extremidades não redutora e redutora da cadeia, e a unidade anidroglicose como unidade repetitiva.



Fonte: ASSIS; SILVA, 2003.

Os grupos hidroxila presentes na molécula de celulose possibilita fortes ligações de hidrogênio intermoleculares e intermoleculares entre as cadeias. Isso leva à formação de fibras, o que é um fator que contribui para a alta insolubilidade da celulose em água e outros solventes (ETALE et al., 2023). A celulose possui quatro polimorfos diferentes: celulose I, II, III e IV (Figura 2). A celulose I ou celulose nativa é a forma encontrada na natureza e ocorre em dois alomorfos, I α e I β . A celulose II ou celulose regenerada surge da recristalização ou mercerização com hidróxido de sódio aquoso. É a forma cristalina mais estável. A principal distinção entre essas duas formas de celulose está na disposição de seus átomos: as cadeias da celulose I estão em direção paralela, enquanto a celulose II tem empacotamento antiparalelo. A celulose III é feita a partir do tratamento com amônia da celulose I ou II, e a celulose IV é finalmente produzida a partir da celulose III por tratamento com glicerol (POULOSE et al., 2022).

Figura 2 - Métodos de obtenção de diferentes polimorfos de celulose.

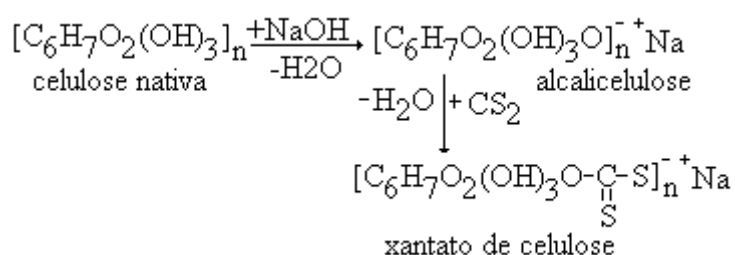


Fonte: POULOSE et al., 2022.

Uma das tecnologias mais desenvolvidas para regenerar a celulose é o processo Viscose. Neste método, a celulose é tratada com hidróxido de sódio 18% para a produção do álcali-celulose, seguida da reação com bissulfeto de carbono (CS_2) que tem como produto o xantato de celulose (Figura 3) (PERES, 2001). A celulose regenerada é produzida a partir da extrusão contínua da solução em banho de ácido (WEISSL et al., 2018). As principais vantagens desta técnica de regeneração em relação à eficiência incluem seu método bem

estabelecido e seu baixo custo econômico. Respeito ao impacto ambiental, o produto final é biodegradável. Além disso, em termos de qualidade do produto, obtém-se uma celulose homogênea com capacidade de ser fiado, sendo especialmente útil na indústria têxtil (SOUZA, 2009). No entanto, a recuperação de subproduto e a baixa resistência mecânica, propensão à quebra ou fragilidade do material, precisam ser melhorados e tomados em consideração.

Figura 3 - Reações envolvidas na formação do xantato de celulose.



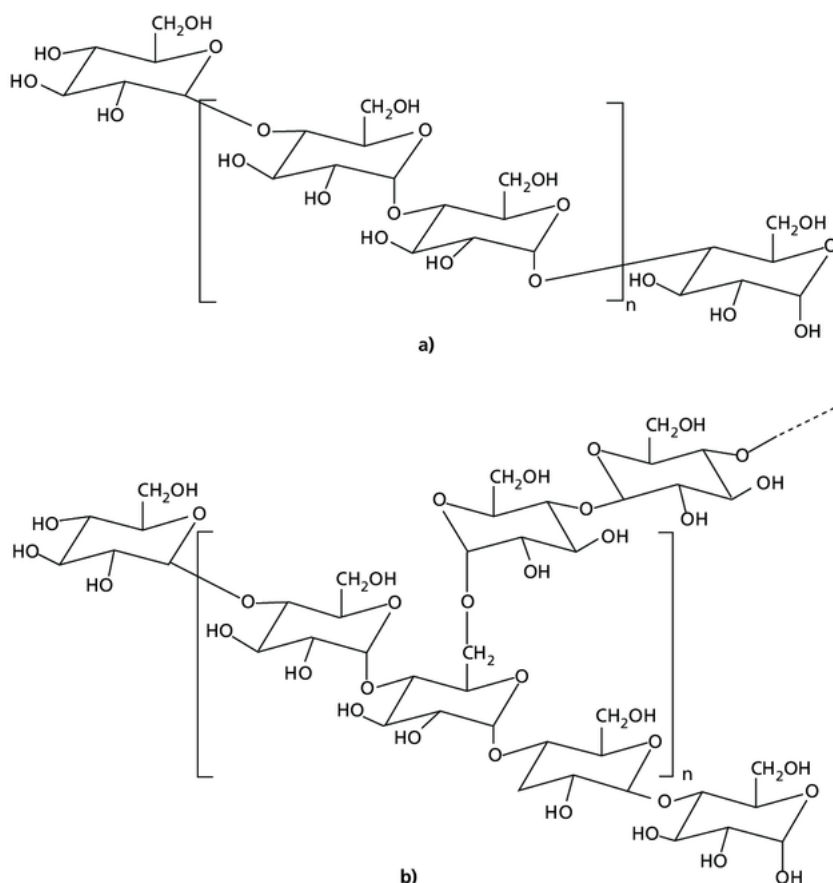
Fonte: PERES, 2001

A adição de plastificantes, como glicerol, pode resultar em filmes menos frágeis e mais flexíveis, por meio da diminuição da intensidade de ligação entre as moléculas do polímero. No entanto, os plastificantes também podem ser responsáveis por alterações nas propriedades de barreira do filme, geralmente aumentando a permeabilidade ao vapor de água (CAZÓN; VELAZQUEZ; VÁZQUEZ, 2019). Estudos recentes indicam que uma boa plastificação implica em ligações secundárias, também conhecidas como forças intermoleculares, com o polímero. A atração entre as moléculas do plastificante e o polímero deve ser tão forte quanto as interações entre as moléculas nos componentes individuais para gerar uma interação eficiente entre polímero e plastificante (BONIFACIO et al., 2023).

O amido é a principal forma de armazenamento de energia nas plantas e é obtido comercialmente a partir de grãos e tubérculos (Figura 4). Ele é constituído por uma mistura de dois polissacarídeos, chamados glucanos. A amilose, o menor desses polissacarídeos, é um polímero linear formado por unidades de α -D-glicopiranosil conectadas. Já a amilopectina, o polímero maior, possui ligações α e pontos de ramificação α . Esses polímeros estão

naturalmente presentes em pequenas estruturas chamadas grânulos de amido. A natureza granular do amido influencia significativamente suas propriedades químicas e físicas (WHISTLER; DANIEL, 2000).

Figura 4 - Representação estrutural do amido. a) amilose. b) amilopectina.



Fonte: CORRADINI et al., 2005.

Nas últimas décadas do século XX, o amido tem sido empregado como componente principal em misturas poliméricas, sendo integrado em plásticos em vez de ser utilizado em sua forma nativa. Nesse processo, os grânulos de amido são plastificados com a adição de plastificantes sob aquecimento e cisalhamento, formando uma fase contínua na forma de um fundido viscoso, que pode ser processado por técnicas convencionais de processamento de plástico, como moldagem por injeção e extrusão. O produto obtido é conhecido como amido termoplástico (TPS). Diferentes plastificantes têm sido aplicados para transformar o amido em TPS, como glicerol, água, ureia, formamida, etileno bis formamida, sorbitol, ácido cítrico, N(2-hidroxietil) formamida e aminoácidos.

Embora a água seja mais eficaz como plastificante do que o glicerol, este último é o mais amplamente utilizado na preparação de TPS devido ao seu alto ponto de ebulição, disponibilidade e baixo custo (KASEEM; HAMAD; DERI, 2012).

Foi reportado na literatura que é possível reforçar e aumentar a resistência de filmes de amido plastificado simultaneamente através de celulose regenerada como fase reforçadora, algo muito significativo do ponto de vista de formulação de fontes renováveis. Os compósitos produzidos apresentaram uma melhor estabilidade térmica, resistência mecânica e resistência à água, se comparados aos filmes de amido de milho plastificado com glicerol. Essas melhorias podem ser atribuídas à dispersão uniforme de celulose regenerada com a matriz de amido plastificado e à interação entre as regiões cristalinas da celulose com as cadeias moleculares do amido (CAI et al., 2016). Em um estudo sobre a estrutura e propriedades de filmes de mistura de celulose-amido regenerados a partir de solução aquosa de hidróxido de sódio foi reportado que esses filmes possuem uma estrutura porosa e que esses poros existem separadamente um do outro. Também foi observado que não havia compatibilidade das regiões cristalinas da mistura e que a celulose e o amido eram miscíveis até certo ponto na região amorfa (MIYAMOTO et al., 2009).

Neste cenário, o objetivo principal deste estudo envolveu a dissolução da celulose através do método viscose devido à sua capacidade de gerar um derivado de celulose altamente solúvel em solução aquosa de NaOH. Na fase inicial deste projeto foi desenvolvido e definido o procedimento experimental da regeneração do xantato de celulose por imersão em soluções aquosas de glicerol, conseguindo obter filmes de celulose regenerada plastificada com glicerol. Esses filmes foram devidamente caracterizados. Em uma etapa final do projeto procurou-se usar a celulose regenerada plastificada junto com o amido para desenvolver materiais base amido-celulose regenerada.

Assim, neste, na Etapa I, a celulose regenerada foi obtida por meio do gotejamento do xantato de celulose em solução de ácido sulfúrico 2M para formar esferas visando posterior processamento. Na Etapa II, como insumo granulados carregados de plastificante para produzir compósitos base amido por

extrusão com celulose regenerada. Na Etapa III foram elaborados compósitos em camadas por termoprensagem, juntando filmes de TPS com filmes de celulose regenerada plastificada com glicerol. E como alternativa adicional, na Etapa IV, foi avaliada a incorporação de partículas de TPS no xantato de celulose para posterior regeneração em conjunto. Com isso, foi possível preparar distintos materiais compósitos que foram posteriormente caracterizados.

1. DESENVOLVIMENTO

1.1. OBJETIVOS

Este projeto teve como objetivo principal desenvolver materiais à base de amido e celulose regenerada plastificada, englobando tanto a preparação quanto a caracterização dos materiais obtidos. A combinação dos componentes principais, amido e celulose regenerada, foi explorada principalmente na forma de compósitos. Desse modo, procurou-se dar diferentes aplicações à celulose regenerada, especialmente no desenvolvimento de filmes, além de dar continuidade a estudos anteriores no grupo de pesquisa relacionados à celulose regenerada. Para atingir o objetivo principal, este trabalho apresenta diversas abordagens para o desenvolvimento de materiais à base de amido e celulose regenerada, empregando diferentes metodologias para integrar esses biomateriais. O projeto foi estruturado em objetivos específicos, apresentados a continuação como etapas:

- Produção de celulose regenerada no formato de esferas. (Etapa I);
- Elaboração de compósitos por extrusão com matriz de amido termoplástico (TPS) e reforços de celulose regenerada. (Etapa II);
- Elaboração de compósitos tipo laminados ou em camadas por termoprensagem (Etapa III);
- Incorporação de partículas de amido termoplástico na fase contínua de celulose regenerada (Etapa IV).

1.2. MATERIAIS E MÉTODOS

1.2.1. Materiais

- Polpa celulósica de eucalipto branqueada (fornecida pela Suzano S.A.)
- Solução de NaOH 6% (63,8g de NaOH pérolas para 1 L de solução);
- Solução de NaOH 18% (219,5 g de NaOH pérolas para 1 L de solução);
- Bissulfeto de Carbono (CS_2) fornecido pela Sigma Aldrich, grau 200, 99,9% de pureza;
- Solução de ácido sulfúrico 2M (111 mL de H_2SO_4 concentrado para 1 L de solução);
- Glicerol fornecido pela Sigma Aldrich, grau 200, 99,5% de pureza;
- Placas de Petri de Teflon (Diâmetro 7,6 cm);
- Amido de milho (*Zea mays* e/ou *Bacillus thuringiensis* e/ou *Streptomyces viridochromogenes* e/ou *Agrobacterium tumefaciens* e/ou *Sphingobium herbicidovorans* e/ou *Diabrotica firgifera*) marca Maisena.

1.2.2. Etapas

1.2.2.1. Etapa I – Produção de celulose regenerada em forma de esferas

O primeiro passo da produção de celulose regenerada em forma de esferas foi a elaboração do álcali celulose. Para esse passo foram dissolvidos 16 g de polpa celulósica (massa seca), previamente picotada, em 500 mL de solução de NaOH 18%, previamente preparada, para formar a álcali celulose. Utilizou-se uma chapa com banho de água para manter a reação a 40°C por 20 minutos. A álcali celulose foi filtrada a vácuo para remoção do excesso de água. Após isso o álcali foi triturado (WOODINGS, 2001).

Para preparar o xantato de celulose, 15 g do álcali celulose foram transferidos para um tubo de vidro de base plana, onde adicionou-se 1,5 mL de CS₂. Em seguida, o tubo foi vedado. A reação foi mantida em temperatura ambiente por três horas. Adicionou-se 75 mL de solução de NaOH 6%, previamente preparada, ao tubo que contém o xantato de celulose formado. A mistura foi mantida em agitação mecânica até a homogeneização total. Essa solução é denominada solução viscosa (WOODINGS, 2001).

Para realizar a regeneração em forma de esferas, o xantato de celulose foi gotejado manualmente na solução de H₂SO₄ 2M utilizando uma seringa. Assim, diversos sistemas de lavagem foram usados, como são descritos a continuação:

- As esferas de celulose regenerada foram lavadas em água para remoção do ácido, e foram denominadas CRB.
- As esferas CRB foram colocadas em uma solução de 20% de glicerol em repouso com a tentativa de absorver e plastificar a celulose, e depois deixar elas na capela para o equilíbrio de umidade com o meio ambiente e obter apenas Esferas de Celulose Regenerada com Glicerol, denominadas CRBG.
- Como forma de controle, algumas amostras CRB foram colocadas na capela para perder o excedente de água de um jeito natural denominadas CRBS.
- Posteriormente, as amostras CRBS foram imersas em uma solução de 20% de glicerol para verificar se as esferas voltaram ao seu tamanho original e foram denominadas CRBSG

1.2.2.2. Etapa II – Elaboração de compósitos por extrusão com matriz de amido termoplástico e de celulose regenerada com diferentes proporções.

Foi proposta uma técnica para a incorporação de celulose regenerada numa matriz de TPS. O TPS (30% glicerol) foi preparado misturando 70 g de

amido em pó e 30 g de glicerol em uma sacola plástica e deixando em repouso por 48 h. Todas as formulações de TPS com diferentes concentrações de celulose regenerada foram obtidas via extrusão utilizando uma extrusora monorosca da AX Plásticos, modelo LAB-16, com uma rosca de 16 mm, L/D 26. As melhores condições encontradas para extrusão das blendas foram com o perfil de temperatura 110, 115 e 120°C, sentido da alimentação para saída, operando com rotação de 50 rpm. O material extrudado foi picotado e prensado a 140°C em uma prensa hidráulica (Solab-SL10) a fim de obter filmes. Adicionalmente, pretendeu-se avaliar a influência de diferentes proporções de celulose regenerada em forma de esferas sobre as propriedades mecânicas dos materiais obtidos. Foram preparados os seguintes compósitos:

1. 100 g de TPS + 0% de celulose regenerada (TPS0CR).
2. 100 g de TPS + 0,5% de celulose regenerada (TPS0,5CR).
3. 100 g de TPS + 1% de celulose regenerada (TPS1CR).

1.2.2.3. Etapa III – Elaboração compósitos laminados ou em camadas por termoprensagem

Com o objetivo de utilizar filmes de celulose regenerada, foram desenvolvidos filmes multicamadas por termoprensagem. Essa abordagem visa combinar diferentes biomateriais em forma de filme, resultando em propriedades aprimoradas em comparação com filmes monocamadas de amido ou de celulose regenerada. Assim, nesta etapa foram produzidos dois tipos de filmes multicamadas através da termoprensagem dos filmes de celulose regenerada e TP em camadas, apresentadas a continuação e posteriormente caracterizadas:

1. Duas camadas de amido termoplástico extrudado com outra de celulose regenerada plastificada com Glicerol. Assim o filme multicamada teria Amido termoplástico - Celulose regenerada - Amido termoplástico ou denominado TPS-CR-TPS.
2. Duas camadas de celulose regenerada plastificada com glicerol e uma camada de amido termoplástico termo prensado em seu interior. Assim o

filme multicamada teria Celulose regenerada - Amido termoplástico - Celulose regenerada ou denominado TPS-CR-TPS.

1.2.2.4. Etapa IV - Incorporação de partículas de amido termoplástico na fase contínua de celulose regenerada

Para a produção do compósito, a partir da regeneração da celulose na presença do TPS, o amido termoplástico picotado foi misturado com solução de viscosa correspondente a 0,5 g de celulose em uma placa de teflon (10 mm de diâmetro). Após a coagulação, o sólido formado foi descolado da placa. A regeneração da celulose em presença de amido termoplástico foi realizada com vapor de HCl. O material obtido, denominado CRTPS-FC, foi lavado com água destilada e seco em estufa a 45 °C.

1.2.3. Identificação de amostras

Para identificar as amostras obtidas, foram designados códigos para cada uma delas. Na Tabela 1 encontram-se representados os códigos definidos para as amostras elaboradas neste trabalho, divididas por etapas.

Tabela 1 - Códigos dados às amostras elaboradas neste trabalho, divididas por etapas.

Etapa I	CRBS	Celulose regenerada em forma de esferas seca
	CRBG	Celulose regenerada em forma de esferas submergida em uma solução de 20% Glicerol
	CRBSG	Celulose regenerada em forma de esferas seca submergida em uma solução de 20% Glicerol
Etapa II	TPS0G	100 g de TPS + 0% de celulose regenerada
	TPS0,5G	100 g de TPS + 0,5% de celulose regenerada
	TPS1G	100 g de TPS + 1% de celulose regenerada

Etapa III	TPS-CR-TPS	Duas camadas de amido termoplástico extrudado com outra de celulose regenerada em uma solução de 20% Glicerol termoprensada em seu interior
	CR-TPS-CR	Duas camadas de celulose regenerada em uma solução de 20% Glicerol com uma camada de amido termoplástico extrudado termoprensado em seu interior
Etapa IV	CRTPS-FC	Partículas de amido termoplástico incorporadas na fase contínua de celulose regenerada

Fonte: Autoria própria.

1.2.4. Técnicas de caracterização

1.2.4.1. Análise morfológica: microscopia óptica e aspecto visual

Uma das caracterizações realizadas com as amostras obtidas foi a análise morfológica usando a microscopia óptica e por inspeção visual. As imagens de microscopia óptica foram obtidas com ampliação de 50 e 100 vezes utilizando um microscópio óptico - marca Leica, modelo DM2700M com uma câmera digital e o software Las v4.6 acoplados.

1.2.4.2. Análise estatística

Os diâmetros das esferas de celulose regenerada plastificada foram calculados através da análise de fotos das amostras das esferas em diferentes condições pelo software ImageJ. Após isso, foi feita uma análise estatística monomodal dos diâmetros dessas amostras no software Origin com o intuito de observar se há uma variância significativa no diâmetro das amostras.

1.2.4.3. Termogravimetria (TGA)

O comportamento térmico das amostras foi analisado por termogravimetria (TGA). A partir desta técnica foi possível determinar a contribuição dos diferentes componentes da amostra de celulose regenerada em forma de esferas e realizar a análise térmica dessa amostra. Para essa análise

foi utilizada um termo balança da marca Shimadzu, modelo TGA-50, com atmosfera de nitrogênio, vazão de 20 mL min⁻¹, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, massa de amostra em torno de 8 mg, intervalo de temperatura de ambiente até 600 °C e suporte de amostra de platina.

1.2.4.4. Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

As amostras de celulose regenerada em forma de esferas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para que a superfície pudesse ser visualizada. As esferas foram quebradas com cuidado em nitrogênio líquido para avaliar a seção transversal. Elas também foram separadas em dois grupos: liofilizadas e secas através do acondicionamento na capela.

As fotomicrografias MEV foram obtidas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD (model 7060), operando com feixe de elétrons de 10 kV. As amostras foram recobertas com aproximadamente 5 nm de ouro em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein) e mantidas em dessecador até o momento de análise. As micrografias foram feitas com magnificação de 100X e 500X.

1.2.4.5. Ensaios de Tração

Os ensaios de tração foram realizados para avaliar a resistência mecânica dos compósitos elaborados em camadas. O equipamento utilizado foi a máquina universal de tração Instron 5969 localizado no Laboratório de Materiais Poliméricos do Departamento de Engenharia de Materiais – USP. Corpo de prova retangular, comprimento total da amostra de 50 mm, comprimento inicial ou distância entre as garras de 25 mm, largura de 10 mm, espessura em torno de 1 mm e velocidade do ensaio de 10 mm/min. O acondicionamento das amostras foi realizado na sala de acondicionamento a 53% de umidade relativa a 23°C, por 48 horas. Foi reportada a resistência à tração, a elongação na ruptura e o módulo de elasticidade.

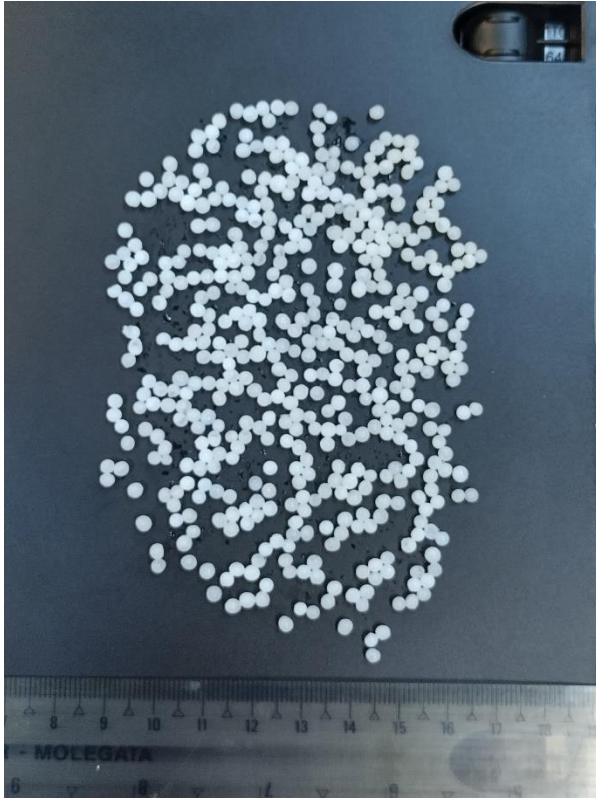
1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

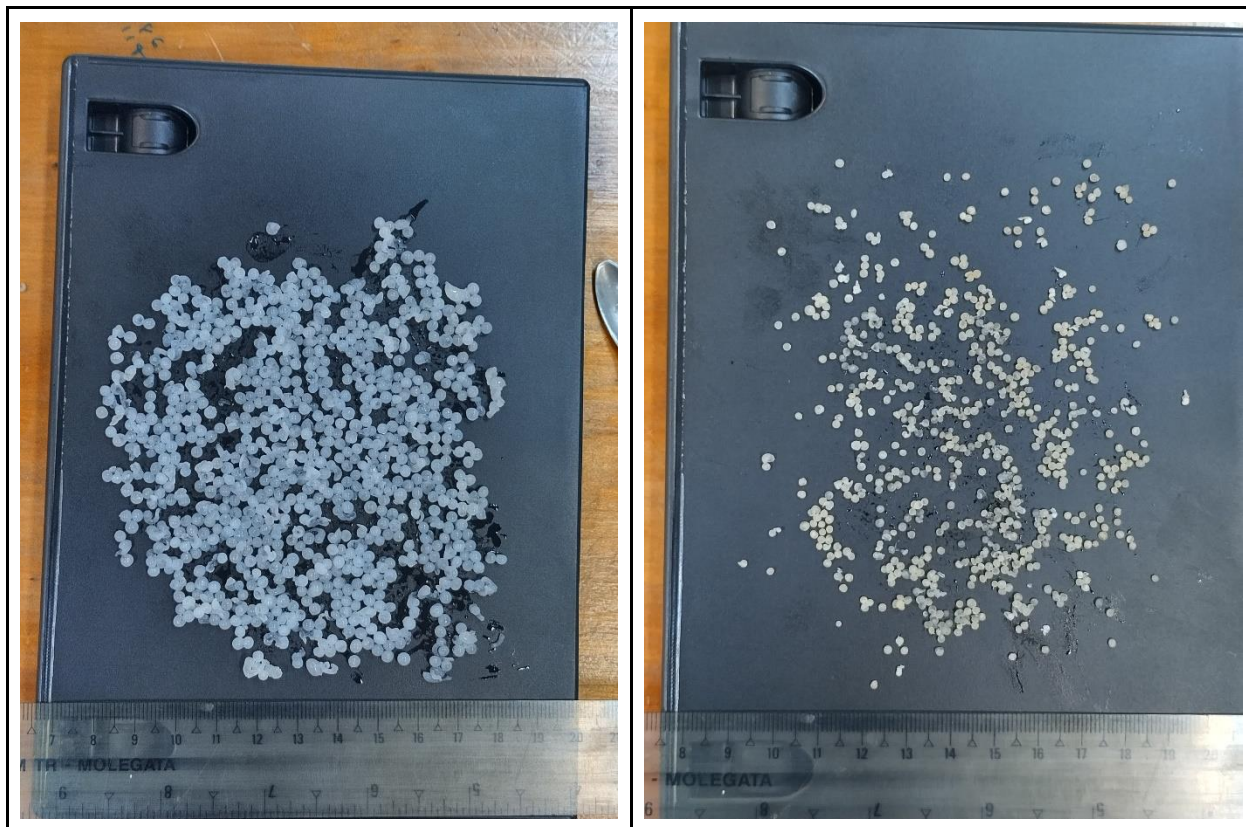
1.3.1. Etapa I – Produção de celulose regenerada em forma de esferas

1.3.1.1. Análise morfológica: microscopia óptica e aspecto visual

A regeneração com “esferas” levou a formação de celulose regenerada na forma de esferas brancas de aproximadamente 2 mm de diâmetro. Esse formato esférico ocorre pelo fato de ao submergir a gota de xantato de celulose na solução de H_2SO_4 , as moléculas de celulose rapidamente se regeneram e permanecem unidas, mantendo o formato esférico da gota. Uma amostra de 10 esferas foi seca na estufa para que fosse possível determinar a massa de celulose regenerada em cada esfera. Elas apresentaram por volta de 1 mg de celulose. Uma parcela das esferas foi seca na capela. As esferas úmidas foram colocadas diretamente na solução de 20% de glicerol e secas posteriormente na capela e o mesmo foi feito com as esferas que haviam sido secas na capela. O aspecto visual das amostras de celulose regenerada na forma de esferas se encontra representado na Figura 5.

Figura 5 - Aspecto visual das amostras de celulose regenerada na forma de esferas.

Celulose regenerada na forma de esferas	Celulose regenerada na forma de esferas secas na capela
	
Celulose regenerada na forma de esferas submergidas na solução de 20% de glicerol	Celulose regenerada na forma de esferas secas e submergidas na solução de 20% de glicerol

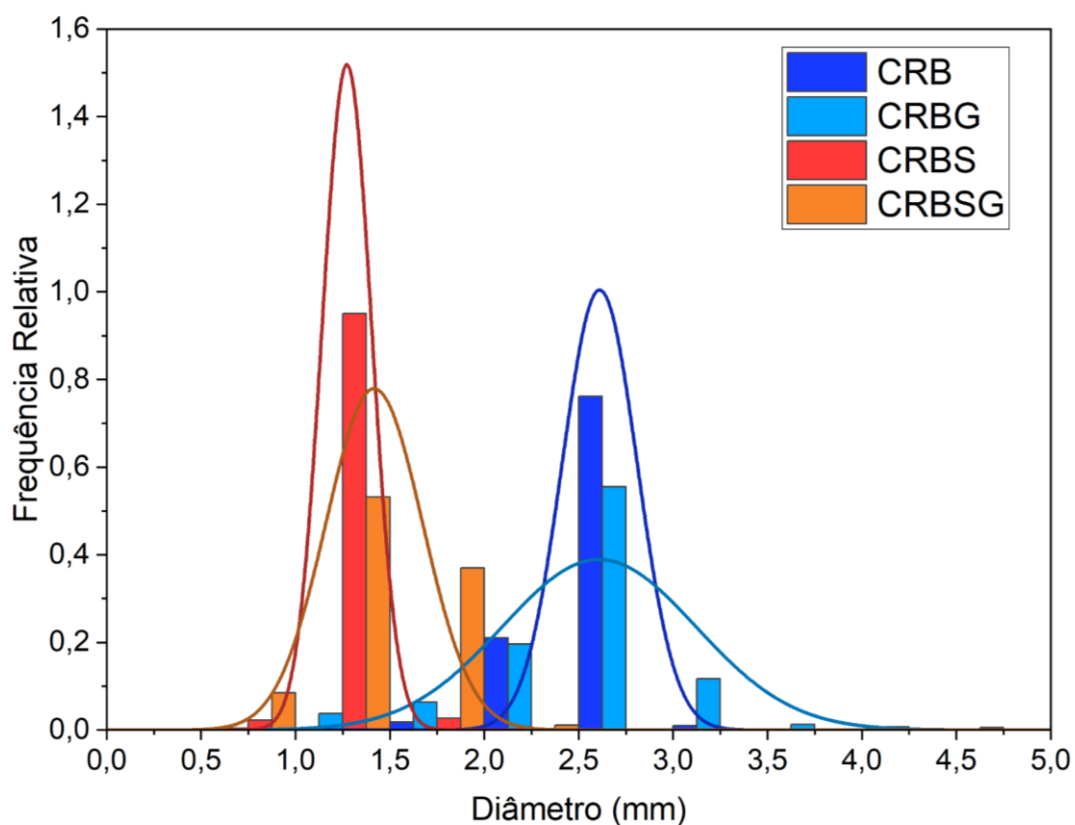


Fonte: Autoria própria.

1.3.1.2. Análise estatística

Foi feita uma análise estatística monomodal com aproximadamente 300 esferas, antes e depois da secagem e antes e depois da adição de glicerol, com o objetivo de estimar suas distribuições de diâmetro, com o auxílio do software ImageJ. As esferas úmidas apresentaram um diâmetro médio de 2,6 mm tanto antes quanto após a adição de glicerol, porém, antes da adição, os diâmetros variaram menos que depois da adição. Já as esferas secas possuem diâmetros médios de 1,3 mm e 1,5 mm antes e após a adição de glicerol, respectivamente. Com isso foi possível observar que o glicerol não recupera o tamanho original das esferas, mesmo havendo um leve aumento no diâmetro das esferas. Assim como nas esferas úmidas, os diâmetros variaram mais depois da adição de glicerol. Essa variação maior nos diâmetros se dá pelo fato de que provavelmente o glicerol penetra em quantidade diferente nas esferas, fazendo com que algumas aumentem mais de diâmetro que as outras. Os histogramas obtidos pelo Origin para a análise estatística se encontram representados na figura 6.

Figura 6 - Histogramas obtidos para a análise estatística das amostras de celulose regenerada em forma de esferas.

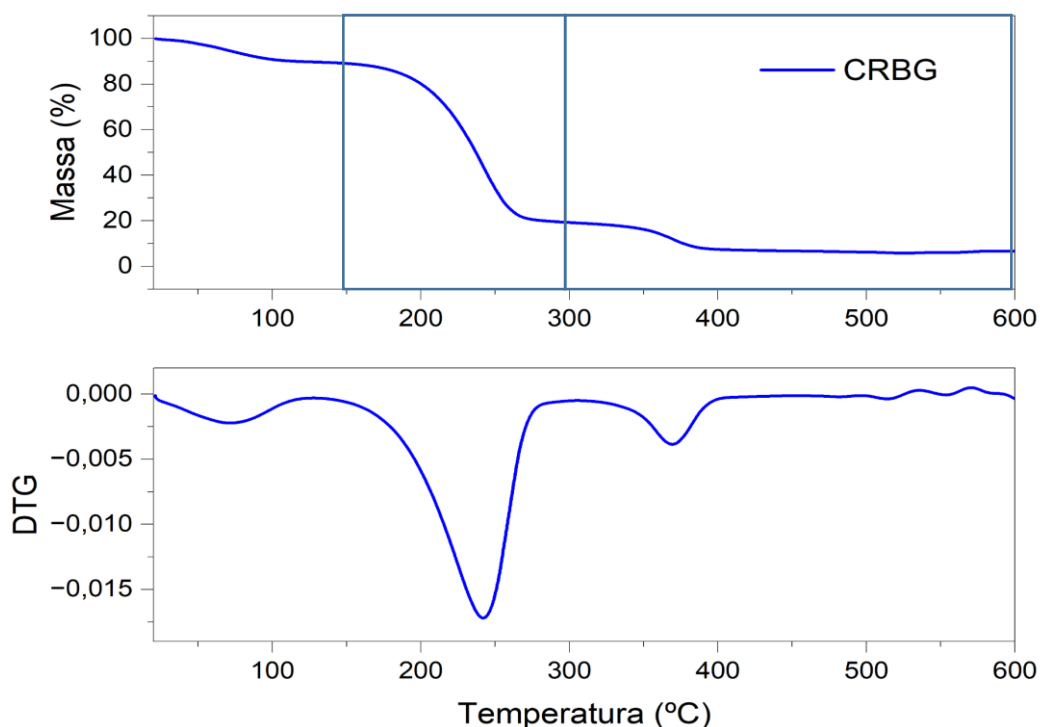


Fonte: Autoria própria.

1.3.1.3. Termogravimetria (TGA)

As amostras de celulose regenerada na forma de esferas foram analisadas pelo emprego de técnicas termogravimétricas. As amostras foram caracterizadas para estimar as composições das amostras. Curvas TG e DTG da amostra, são mostradas na Figura 7. A partir dos dados obtidos da curva TG, foi possível identificar as regiões onde houve perda de massa, quantificar essa perda e determinar a massa residual. Os dados retirados da Figura 9 estão presentes na Tabela 2.

Figura 7 - TG e DTG da amostra CRBG.



Fonte: autoria própria.

Tabela 2 - Perdas de massa em cada intervalo de temperatura, massa residual e análise térmica da amostra CRBG.

Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
20 - 150	11
150 - 300	70
300 - 600	12
Massa residual (%)	7
Somatória (%)	100
T _{d,máx} (°C)	242, 368

Fonte: autoria própria.

A primeira região de perda de massa, que pode ser identificada na análise de TG da amostra de celulose regenerada, ocorreu no intervalo de temperatura de 20 a 150 °C. A perda de massa nessa região foi de 11% e representa a umidade das amostras. A segunda região de perda de massa ocorre no intervalo de 150 a 300 °C. A perda de massa foi de 70% e representa a evaporação do

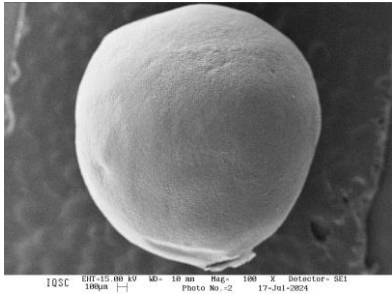
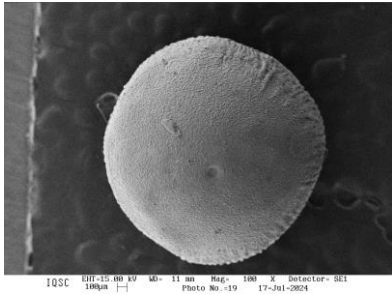
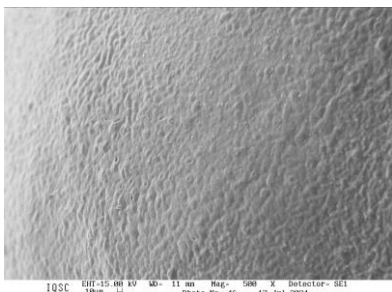
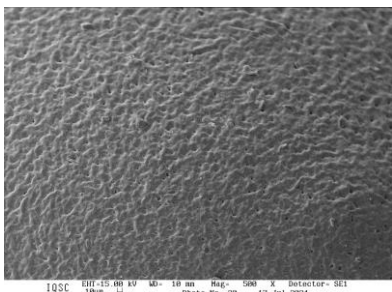
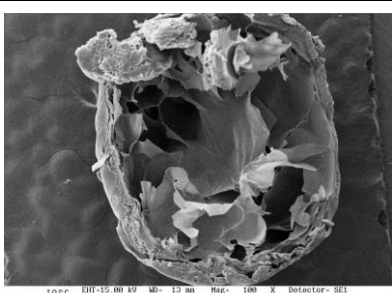
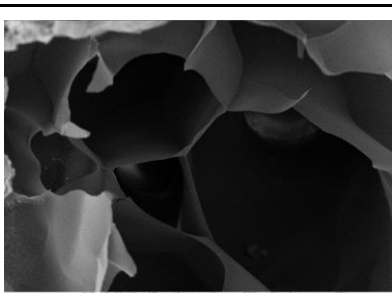
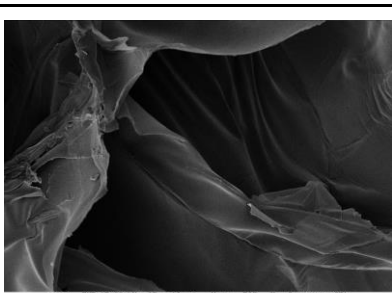
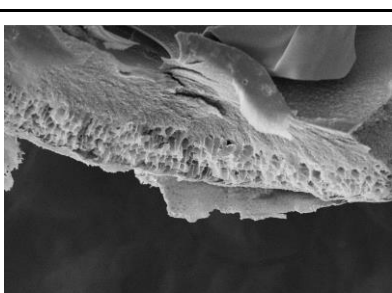
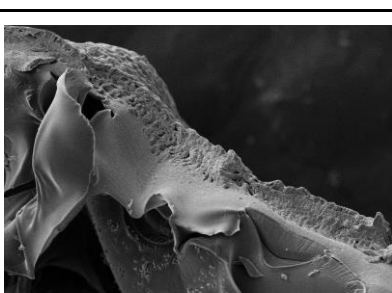
glicerol presente na amostra. A terceira região de perda de massa ocorre no intervalo de 300 a 600 °C. A perda de massa foi de 12% e representa a degradação da celulose presente na amostra. A massa residual foi de 7% e representa o resíduo carbonizado que ficou nas amostras mesmo após o aquecimento até 600 °C.

Ao analisar as curvas DTG foi possível determinar as temperaturas máximas de degradação ($T_{d, \text{máx}}$) da amostra CRBG por região, reportados na Tabela 2. A amostra apresentou $T_{d, \text{máx}}$ de 242 e 368 °C, referentes ao glicerol e à celulose respectivamente. Na literatura é reportado $T_{d, \text{máx}}$ de 164 e 315 °C para o glicerol e para a celulose respectivamente (MOREIRA et al., 2024). A temperatura de ebulição do glicerol é 290 °C, o que está de acordo com o resultado obtido.

1.3.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A amostra CRBG foi analisada por MEV para que sua superfície pudesse ser observada. Na tabela 3 encontram-se representadas as fotomicrografias tanto das esferas liofilizadas quanto das secas na capela, na superfície e na seção transversal (interna e borda) em 100 e 500 aumentos. Ao observar a superfície das amostras é possível observar que tanto as liofilizadas quanto as secas na capela apresentaram uma boa homogeneidade, sendo a maior diferença entre elas o seu formato. Enquanto a amostra liofilizada preserva melhor o formato esférico, a amostra seca na capela apresenta algumas deformações, provenientes da secagem.

Tabela 3 - Micrografias MEV das amostras de celulose regenerada em forma de esferas.

Micrografia	Amostras liofilizadas	Amostras secas na capela
Esferas 100X		
Superfície das esferas 500X		
Seção transversal das esferas 100x		
Interior da seção transversal das esferas 500x		
Borda da seção transversal das esferas 500x		

Fonte: autoria própria.

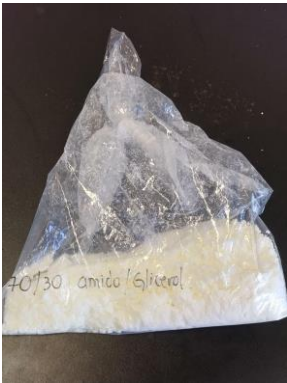
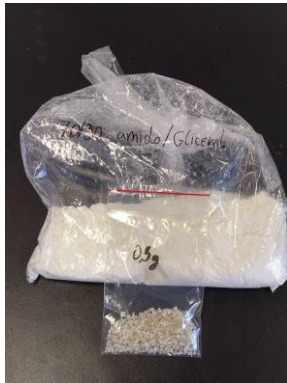
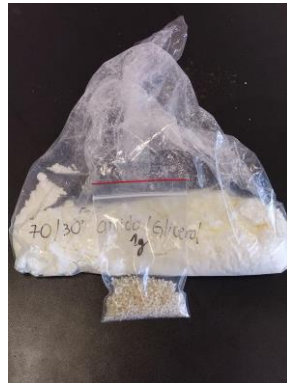
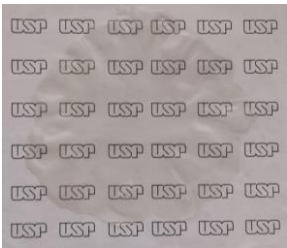
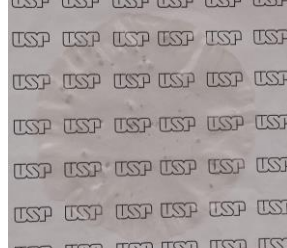
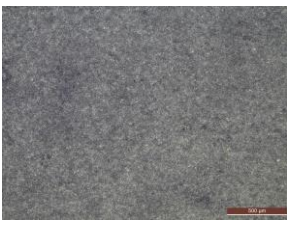
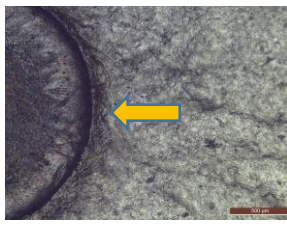
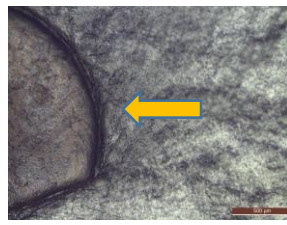
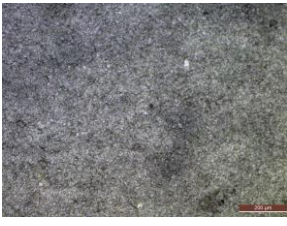
Ao observar a seção transversal das esferas foi possível perceber que elas não apresentavam fibras em seu interior, sendo um indicativo da regeneração da celulose. Também pode-se perceber que as esferas possuem uma estrutura porosa composta por lâminas de celulose orientadas e torcidas aleatoriamente. Essa estrutura apresentou grandes similaridades com esferas de celulose fabricadas por precipitação a partir da solução de celulose em líquido iônico, seguida de congelamento, troca de solvente e secagem (MA et al., 2016).

1.3.2. Etapa II – Elaboração de compósitos por extrusão com matriz de amido termoplástico e de celulose regenerada com diferentes proporções.

1.3.2.1. Análise morfológica: microscopia óptica e aspecto visual

Foram elaborados os compósitos por extrusão com matriz de TPS e esferas de celulose regenerada com diferentes proporções. Esses compósitos se apresentaram como filmes de TPS transparentes com esferas de celulose regenerada aderidas na matriz de TPS. Mesmo após as prensagens, as esferas de celulose regenerada presentes nos compósitos não quebraram, diferente do observado para as esferas de celulose puras, o que evidencia a boa aderência da celulose na matriz de TPS. Na Tabela 4 se encontram representadas as imagens de aspecto visual e microscopia óptica de ambos os compósitos. Foram tiradas fotos tanto das amostras antes da preparação dos compósitos por extrusão, quanto dos filmes já prensados.

Tabela 4 - Aspecto visual e microscopia óptica dos compósitos elaborados por extrusão com matriz de TPS e de celulose regenerada com diferentes proporções.

Imagem	TPS0CR	TPS0,5CR	TPS1CR
Sacolas utilizadas na elaboração do compósito			
Compósito após a prensagem			
Microscópio óptico 5x			
Microscópio óptico 10x			

Fonte: autoria própria.

Quanto maior a proporção de celulose regenerada no compósito, maior o número de esferas aderidas ao filme de TPS. Por mais que a celulose tenha aderido na matriz de TPS, os dois polímeros não se misturaram por conta de suas diferenças estruturais. A celulose é um polímero linear composto por unidades de anidroglicose unidas por ligações β -1,4-glicosídicas (KLEMM et al.,

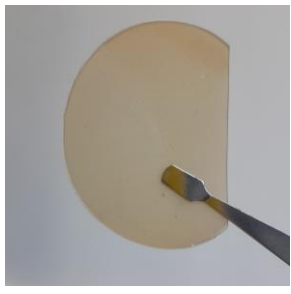
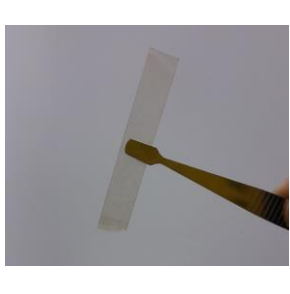
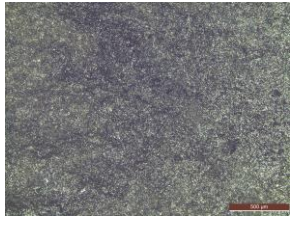
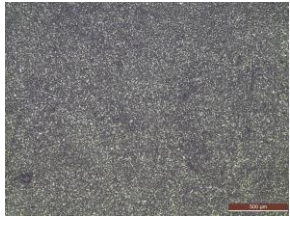
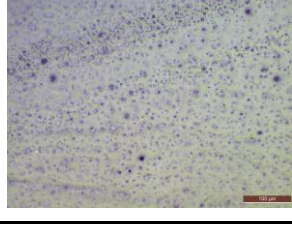
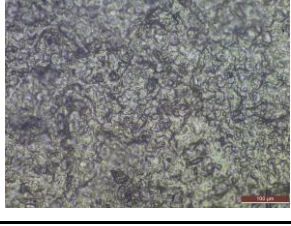
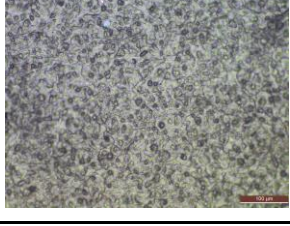
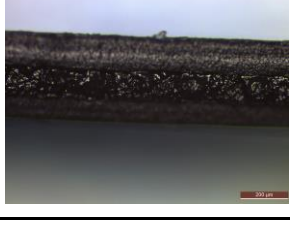
2005), enquanto o amido é uma mistura de dois polímeros: a amilose e a amilopectina (WHISTLER; DANIEL, 2000). Essas diferenças estruturais fazem com que não haja a formação de blendas.

1.3.3. Etapa III - Elaboração compósitos laminados ou em camadas por termoprensagem

1.3.3.1. Análise morfológica: microscopia óptica e aspecto visual

Foram elaborados os compósitos em camadas. O compósito TPS-CR-TPS se apresentou como um filme amarelado transparente composto por três camadas. Já o compósito CR-TPS-CR se apresentou como um filme esbranquiçado transparente de três camadas. Na Tabela 5 se encontram representadas as imagens de aspecto visual e microscopia óptica de ambos os compósitos, juntamente com a celulose regenerada utilizada para a formação deles. Foram observadas imagens de microscópio tanto da superfície quanto da seção transversal dos compósitos.

Tabela 8 - Aspecto visual e microscopia óptica dos compósitos elaborados em camadas.

Imagem	CR	TPS-CR-TPS	CR-TPS-CR
Compósito			
Microscópio óptico superfície 5x			
Microscópio óptico superfície 10x			
Microscópio óptico superfície 20x			
Microscópio óptico seção transversal 10x	-		

Fonte: autoria própria.

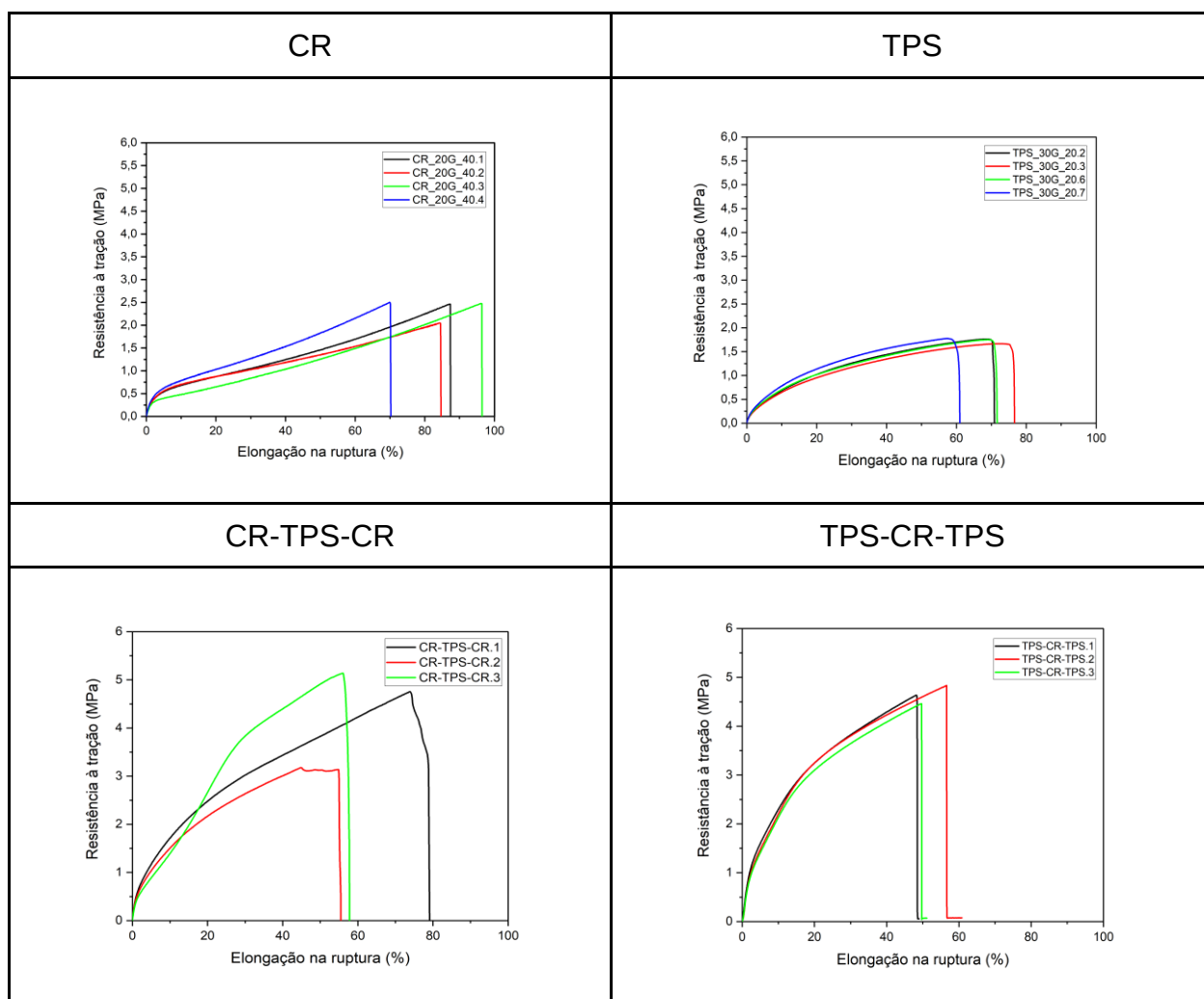
Ambos os compósitos apresentaram camadas muito bem definidas como pode ser observado nas fotomicrografias da seção transversal. Cada camada possui por volta de 100 μm , fazendo com que os filmes formados tenham por volta de 300 μm de espessura. Ao comparar os compósitos com o filme de celulose regenerada, é possível perceber que ambos preservaram a

homogeneidade do filme. Além disso, as camadas de celulose regenerada não quebraram mesmo após as prensagens, demonstrando a ótima aderência entre os polissacarídeos.

1.3.3.2. Ensaios de Tração

Para verificar a resistência mecânica dos compósitos multicamadas foram realizados ensaios de tração. Na Figura 8 encontram-se representados os gráficos de resistência à tração versus elongação na ruptura das amostras de CR e TPS originais e dos compósitos elaborados em camadas. Os compósitos tiveram um aumento considerável na resistência à tração, indo de 2,4 e 1,7 MPa nas amostras CR e TPS, respectivamente, para 4,3 e 4,6 MPa nas amostras CR-TPS-CR e TPS-CR-TPS, respectivamente. Esses valores consideram a espessura dos filmes e compósitos. Isso é um indicativo de que a elaboração desses compósitos melhorou as propriedades mecânicas de ambos os filmes de celulose regenerada e TPS originais.

Figura 10 - Comportamento mecânico à tração das amostras de CR e TPS e dos compósitos elaborados em camadas: CR-TPS-CR e TPS-CR-TPS: Resistência à tração versus alongação.



Fonte: autoria própria.

Houve uma leve diminuição na alongação na ruptura dos compósitos se comparada às amostras originais. Enquanto nas amostras CR e TPS a alongação na ruptura foi de 92,0 e 73,9% respectivamente, nas amostras CR-TPS-CR e TPS-CR-TPS foi de 61,8 e 51,5% respectivamente. Já o módulo elástico foi maior nos compósitos se comparado aos filmes originais. Enquanto nas amostras CR e TPS o módulo elástico foi de 3,5 e 5,5 MPa, respectivamente, nas amostras CR-TPS-CR e TPS-CR-TPS foi de 13,1 e 19,7 MPa, respectivamente. Em um estudo sobre as interações entre amido plastificado e celulose em compósitos de polissacarídeos foi reportado que fibras de celulose

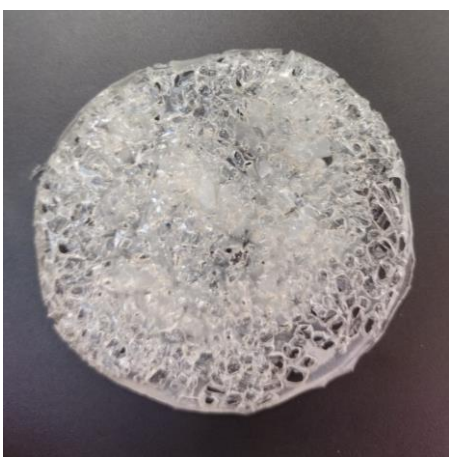
reforçam os filmes de TPS (AVÉROUS; FRINGANT; MORO, 2001). Como apresentado anteriormente, este comportamento também foi observado utilizando filmes de celulose regenerada plastificada

1.3.4. Etapa IV - Incorporação de partículas de amido termoplástico na fase contínua de celulose regenerada

1.3.4.1. Análise morfológica: microscopia óptica e aspecto visual

Para preparar o compósito, primeiramente, o TPS foi misturado com a solução viscosa correspondente a 0,5 g de celulose em uma placa de teflon. Após a água evaporar, o xantato de celulose coagulado foi retirado da placa e regenerado com vapor de HCl. O produto obtido foi um filme branco poroso com TPS aderido em sua estrutura. Da mesma forma que nos compósitos por extrusão e termoprensagem, o amido e a celulose não se misturaram, por conta de suas diferenças estruturais. O aspecto visual da solução viscosa misturada com TPS e da amostra CRTPS-FC se encontram representados na Figura 9.

Figura 9 - Aspecto visual da solução viscosa misturada com TPS e da amostra CRTPS-FC.

Solução viscosa misturada com TPS	CRTPS-FC
	

Fonte: autoria própria.

Esse filme foi observado no microscópio óptico (Figura 10). Na imagem obtida é possível observar que não houve o recobrimento da partícula de amido termoplástico pela celulose regenerada e os poros presentes na estrutura. Se compararmos este compósito com os elaborados nas etapas anteriores, esse foi o que apresentou resultados menos satisfatórios.

Figura 10 - Micrografia óptica do compósito formado pela incorporação de TPS na fase contínua de celulose regenerada. 32x



Fonte: autoria própria.

2. CONCLUSÃO

Com este trabalho foi possível investigar alternativas de preparação para desenvolver materiais empregando como componentes principais celulose regenerada e amido termoplástico.

Em relação à etapa I, foi possível obter insumos granulados carregados de glicerol na forma de esferas, visando serem usadas na produção de compósitos base de amido com celulose regenerada por extrusão. As esferas de celulose regenerada demonstraram ser eficazes para auxiliar na elaboração de compósitos, apresentando uma superfície homogênea e estrutura interna porosa isenta de fibras de celulose tipo I. A imersão e o armazenamento delas em uma solução de 20% de glicerol resultaram na plastificação do material (esferas plastificadas). Observou-se uma leve variação no diâmetro após a adição de glicerol, atribuída à penetração do plastificante (glicerol), resultando em valores

de diâmetro médio em torno de 2,6 mm. Por outro lado, as esferas de celulose sem a adição de glicerol precisavam ser armazenadas em água, caso contrário a perda da água por evaporação leva a um rearranjo das cadeias poliméricas, tornando o material rígido. Em contrapartida, as esferas com incorporação de glicerol não requerem de um meio de armazenamento específico e mantêm seu tamanho e composição.

Em relação à Etapa II, etapa que focou na utilização direta das esferas de celulose regenerada como insumo granulados no processo de extrusão (mono rosca), observamos comportamentos diferenciados no processamento e no material obtido. Do ponto de vista do processamento, as esferas junto com o amido auxiliaram a dosagem na zona de alimentação da extrusora. Quanto ao material resultante, conseguiu-se desestruturar os grânulos de amido e obter uma fase contínua de amido termoplástico. No entanto, a celulose regenerada não sofreu quebra ou desestruturação sob a termoprensagem ao qual foi exposta. Como resultado, as esferas de celulose mantiveram sua forma original e foram simplesmente dispersas e aderidas à matriz de TPS. Porém mesmo com essa aderência, não houve formação de blenda entre o TPS e a celulose regenerada.

Em relação a Etapa III, foi possível obter materiais multicamadas por termoprensagem: celulose regenerada-TPS-Celulose regenerada e TPS-Celulose regenerada-TPS. Os resultados desta etapa foram os que mais satisfazem os objetivos do projeto, dado o fato de que houve uma boa aderência entre as camadas de polissacarídeos e os filmes ficaram com a superfície muito homogênea enquanto à aparência visual. Os ensaios de tração dos compósitos em camadas demonstraram melhorias nas propriedades mecânicas, seja no valor correspondente à resistência à tração e o módulo elástico, comparado com os monofilmes de TPS quanto com a celulose regenerada. No entanto, houve uma redução no alongamento dos materiais na fratura. Assim, a termoprensagem foi efetiva para a formação dos filmes compósitos.

Por fim, na Etapa IV, o compósito elaborado com incorporação de partículas de amido termoplástico na fase contínua de xantato de celulose, e

posterior regeneração com água/glicerol permitiu a regeneração da celulose, mas a fase do amido manteve uma aparência de gel e desse jeito o amido não conseguiu ser fixado na matriz de celulose regenerada. Assim não houve um recobrimento das partículas de TPS pela celulose regenerada. Esta alternativa não foi a apropriada para materiais que se dissolvem em meio alcalino e aquoso, assim o procedimento teria que ser adaptado para atingir o objetivo. O compósito final se apresentou como um filme poroso com falta de adesão entre os dois polissacarídeos, e sem se misturar.

Considerando os objetivos do projeto, os resultados obtidos foram satisfatórios e forneceram uma base sólida para definir e orientar os próximos passos da pesquisa. No entanto, aprimorar a elaboração dos compósitos e complementar a análise com outras técnicas de caracterização são aspectos que podem ser explorados nas etapas seguintes, tendo como referência os resultados apresentados neste trabalho.

REFERÊNCIAS

IBÁ - Indústria Brasileira de Árvores. Disponível em: <<https://iba.org/publicacoes/cenarios>>. Acesso em: 6 mar. 2024.

KLEMM, D. et al. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 30 maio 2005.

ASSIS, O. B. G.; SILVA, V. L. Caracterização Estrutural e da Capacidade de Absorção de Água em Filmes Finos de Quitosana Processados em Diversas Concentrações. *Polímeros*, v. 13, n. 4, p. 223–228, 2003.

ETALE, A. et al. Cellulose: A Review of Water Interactions, Applications in Composites, and Water Treatment. *Chemical Reviews*, v. 123, n. 5, p. 2016–2048, 9 Jan. 2023.

POULOSE, A. et al. Nanocellulose: A Fundamental Material for Science and Technology Applications. *Molecules*, v. 27, n. 22, p. 8032, 19 nov. 2022.

PERES, A. C. C. Processo de Obtenção de Compósitos de Borracha Nitrílica Carboxilada e Celulose Regenerada. Unpublished, 2001.

WEISSL, M. et al. Homogeneous cellulose thin films by regeneration of cellulose xanthate: properties and characterization. *Cellulose*, v. 25, n. 1, p. 711–721, 15 nov. 2018.

SOUZA, Edmar Eustáquio de. Síntese e Caracterização de Membranas de Celulose Regenerada a Partir da Celulose Extraída do Bagaço de Cana-de-açúcar para Produção de Cuprofane. 2009. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

CAZÓN, P.; VELAZQUEZ, G.; VÁZQUEZ, M. Novel Composite Films from Regenerated Cellulose-glycerol-polyvinyl Alcohol: Mechanical and Barrier Properties. *Food Hydrocolloids*, v. 89, p. 481–491, abr. 2019.

BONIFACIO, A. et al. Plasticizer Design Strategies Enabling Advanced Applications of Cellulose Acetate. *European Polymer Journal*, v. 197, p. 112360, 10 out. 2023.

WHISTLER, R. L.; DANIEL, J. R. Starch. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4 dez. 2000.

CORRADINI, E. et al. Estudo Comparativo de Amidos Termoplásticos Derivados do Milho com Diferentes Teores de Amilose. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, v. 15, n. 4, p. 268-273, 2005.

KASEEM, M.; HAMAD, K.; DERI, F. Thermoplastic Starch Blends: A Review of Recent Works. *Polymer Science Series A*, v. 54, n. 2, p. 165–176, fev. 2012.

CAI, X. et al. Simultaneously Reinforcing and Toughening Plasticized Starch Film via Regenerated Cellulose as Reinforcing Phase. *Journal of Polymer Research*, v. 23, n. 2, 6 jan. 2016.

MIYAMOTO, H. et al. Structure and Properties of Cellulose-Starch Blend Films Regenerated from Aqueous Sodium Hydroxide Solution. *Food Science and Technology Research*, v. 15, n. 4, p. 403–412, 2009.

WOODINGS, C. *Regenerated Cellulose Fibres*. Cambridge, England: Woodhead Publishing, 2001.

MOREIRA, R. et al. Novel Thermally Regenerated Flexible Cellulose-based Films. *European Journal of Wood and Wood Products*, v. 82, n. 6, p. 1813–1826, 2024.

MA, X. et al. Porous Cellulose Spheres: Preparation, Modification and Adsorption Properties. *Chemosphere*, v. 165, p. 399–408, dez. 2016.

AVÉROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. Plasticized Starch–cellulose Interactions in Polysaccharide Composites. *Polymer*, v. 42, n. 15, p. 6565–6572, 1 Jul. 2001.

Anexo A – Relatório de verificação



Recibo digital

Esse recibo confirma que o seu documento foi recebido por **Turnitin**. Abaixo você encontrará a informação do recibo referente ao seu envio.

A primeira página do seu documento está exibida abaixo.

Autor do material: Igor Augusto Vieira
Título do Trabalho: Autochecagem Turnitin
Título do envio: Monografia-Igor - Ap.docx
Nome do arquivo: Monografia-Igor_-_Ap.docx
Tamanho de arquivo: 19.45M
Contagem de páginas: 35
Contagem de palavras: 6,975
Contagem de caracteres: 38,745
Data de envio: 18-dez-2024 05:13PM (UTC-0300)
Identificação do Envio: 2524958713

