

PROPRIEDADES MECÂNICAS DO POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE REFORÇADO COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE

ERICK NEI MORAIS¹; CAMILA DA SILVA FIGUEIRÓ²; RAFAEL DE AVILA DELUCIS³

¹Universidade Federal de Pelotas (UFPEL) – moraiserickfbi@gmail.com

²Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros – figueiro.camila@senairs.org.br

³Universidade Federal de Pelotas (UFPEL) – rafael.delucis@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros termoplásticos oferecem muitas vantagens, como reciclabilidade e facilidade de processamento, mas para aplicações específicas, é essencial reconhecer suas limitações e buscar aprimorar suas propriedades. O polietileno de alta densidade (PEAD), amplamente empregado devido à sua alta versatilidade, baixo custo e facilidade de processamento, precisa ser aprimorado para atender às exigências cada vez mais rigorosas do mercado de embalagens para a contenção de gases e fluídos.

Nesse contexto, existem diversas possibilidades para incrementar propriedades mecânicas do PEAD, incluindo a inserção reforços, formando compósitos com micro-partículas, nano-partículas, fibras, nano-fibras, elastômeros, copolímeros, blendas, entre muitos outros (SABA; TAHIR; JAWAID, 2014). Esses agentes de reforços podem ter inúmeras composições e origens.

A incorporação de nanocristais de celulose (CNC) surge como uma inovação significativa. Os CNC são nanoestruturas extraordinariamente pequenas, derivadas da celulose, um dos polímeros naturais mais abundantes na Terra. Essas nanoestruturas são caracterizadas por sua morfologia alongada e cristalina, com diâmetros da ordem de nanômetros e relações comprimento/diâmetro que podem exceder 1000:1 (JI; WANG, 2023). Os CNC têm atraído crescente interesse nas áreas de materiais avançados, biotecnologia, nanomedicina, embalagens sustentáveis, revestimentos, entre muitas outras, pois exibem propriedades únicas, incluindo alta resistência mecânica, rigidez, transparência óptica, baixa densidade e alta biocompatibilidade (DAI et al., 2020). Este artigo aborda a necessidade de aprimoramento das propriedades mecânicas do PEAD e explora a viabilidade dos CNC como uma abordagem disruptiva para otimizar seu desempenho, abrindo perspectivas para aplicações avançadas.

2. METODOLOGIA

As atividades desenvolvidas nesse trabalho são parte do projeto intitulado “Manufatura avançada utilizando materiais compósitos, polímeros nanocarregados e biopolímeros para vasos de pressão (MACOPV)”, aprovado no edital FAPERGS 02/2022 - Inova Clusters Tecnológicos. O projeto conta com dezenas de pesquisadores de empresas privadas, instituições de ensino gaúchas, como UFRGS, UFPel, UFSM e IFSul, além de instituições estrangeiras, como o IPF-Dresden (Alemanha), Universidade de Aveiro (Portugal) e a Queen’s University of Belfast (Reino Unido).

O CNC não é fabricado em escala industrial no Brasil e, portanto, foi importado da empresa CelluForce®, que tem sede única em Montreal/Canadá. O PEAD (referência HD PEAD 4601 U natural) foi adquirido comercialmente da

empresa Braskem. O CNC foi seco em estufa a 60 °C por 21 h e então foi mesclado ao PEAD usando um misturador termocinético, formando pastas chamadas masterbatches. Após, os masterbatches foram encaminhados a um processo de moldagem por injeção (Figura 1 – parte superior). Os corpos de prova injetados (Figura 1 – parte inferior) foram ensaiados em tração, flexão e impacto, segundo as normas ASTM D638, ASTM D790 e ASTM D256-10, respectivamente. Portanto, essas normas regeram as dimensões das amostras, velocidades dos ensaios e outros detalhes envolvidos. Os equipamentos utilizados na fabricação dos compósitos CNC/PEAD foram fabricados pela Pavan Zanetti. Já os dispositivos usados nos ensaios mecânicos são da marca Instron. Toda essa infraestrutura é pertencente ao Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros, localizado em São Leopoldo/RS.



Figura 1 – Fotografias dos masterbatches e corpos de prova usados nos ensaios mecânicos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como pode ser observado na Tabela 1, a incorporação do CNC diminuiu o módulo em até 6,8% se comparado ao PEAD puro, embora também aumentou a deformação no escoamento de 8,87% para até 9,47%. Em concentrações mais elevadas (> 1%), os CNCs podem levar a uma diminuição do módulo de elasticidade, um fenômeno conhecido como "efeito de diluição". Portanto, seria interessante testar teores de CNC mais baixos visando ganhos nessa propriedade. Já o aumento de deformação no escoamento pode estar relacionado à interferência dos CNCs na movimentação das cadeias poliméricas, permitindo maior deformação antes da quebra ou deslizamento das cadeias (SHOJAEIARANI; BAJWA; CHANDA, 2021). Segundo o conhecido livro editado por (MCCAULEY, 2016), intitulado Machinery's Handbook, materiais poliméricos destinados a embalagens devem ter uma tensão de escoamento mínima de 10 MPa. Outro requisito, dito associado nessa referência a componentes de construção e peças automotivas é uma tensão de ruptura mínima de 20 MPa. Então, os compósitos em estudo são adequados segundo esses critérios.

Tabela 1 – Propriedades em tração dos PEAD com diferentes teores de CNC.

Amostra	Tensão no Escoamento (MPa)	Deformação no Escoamento (%)	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PEAD	21,79 ± 0,51	8,87 ± 0,76	34,05 ± 0,56	587,94 ± 65,64	252,91 ± 16,83
PEAD + 1% CNC	21,98 ± 0,42	9,52 ± 0,46	33,05 ± 1,42	613,2 ± 11,11	236,67 ± 14,38
PEAD + 3% CNC	21,99 ± 0,23	9,36 ± 0,25	33,64 ± 3,60	578,64 ± 73,78	240,49 ± 5,65
PEAD + 5% CNC	21,83 ± 0,41	9,47 ± 0,29	30,22 ± 1,89	573,71 ± 31,62	235,80 ± 5,28

Os níveis de tensão de escoamento mantiveram um padrão estável mesmo com a adição de CNC, enquanto a tensão de ruptura apresentou leves decréscimos, especialmente quando a concentração de CNC atingiu 5%. Quanto à redução da tensão de ruptura atribuída à inserção do CNC, esse fenômeno é comumente observado em materiais compósitos, e a presença de CNCs pode introduzir áreas de descontinuidade ou micro-trincas que afetam a resistência final do material (HOU et al., 2021).

Em relação as propriedades de flexão (Tabela 2), a incorporação de CNCs no PEAD resultou em variações modestas nas propriedades em flexão, com algumas tendências indicando uma melhoria de até 6% na rigidez (módulo de elasticidade) do material, enquanto outras propriedades, como a tensão máxima e a deflexão máxima, permaneceram relativamente consistentes. Esses resultados sugerem que a adição de CNCs teve um efeito limitado nas propriedades em flexão dos compósitos. Isso indica que os CNCs estão bem dispersos na matriz polimérica. No caso dos CNCs que não têm uma boa compatibilidade química com o PEAD, uma dispersão inadequada certamente levaria a perdas em propriedades em flexão (INAL et al., 2018).

Tabela 2 – Propriedades em flexão dos PEAD com diferentes teores de CNC.

Amostra	Tensão Máxima na Flexão (MPa)	Deflexão Máxima (mm/mm)	Módulo de elasticidade (MPa)
PEAD	16,05 ± 0,07	0,102 ± 0,001	454 ± 20
PEAD + 1% CNC	15,54 ± 0,12	0,101 ± 0,001	419 ± 24
PEAD + 3% CNC	16,24 ± 0,08	0,099 ± 0,001	480 ± 23
PEAD + 5% CNC	16,34 ± 0,07	0,101 ± 0,001	483 ± 17

A partir da Tabela 3, fica claro que a resistência ao impacto dos PEADs é negativamente afetada pela presença de CNCs. As perdas em resistência ao impacto ocorridas para todos os teores de CNC atingiram um nível máximo de 72%. Além disso, à medida que o teor de CNC aumentou de 1% para 3%, a resistência ao impacto diminuiu substancialmente. Esse efeito indica que os CNCs dispersos na matriz polimérica atuam como descontinuidades ou áreas de fragilidade induzidas, que levam à propagação de trincas e à diminuição da resistência ao impacto (VAHIDI et al., 2022). Segundo o Machinery's Handbook (MCCAULEY, 2016), componentes poliméricos que precisam resistir a choques ou impactos devem ter uma resistência ao impacto mínima de 5 kJ/m². Assim, novamente todos os compósitos poliméricos em estudo se mostraram adequados.

Tabela 3 - Resistência ao impacto dos PEAD com diferentes teores de CNC.

Amostra	Resistência ao Impacto (kJ/m ²)
PEAD	55,30 ± 1,25
PEAD + 1% CNC	19,15 ± 0,74
PEAD + 3% CNC	15,13 ± 0,49
PEAD + 5% CNC	15,36 ± 0,49

4. CONCLUSÕES

A adição de CNC ao PEAD resultou em uma ligeira diminuição na rigidez do polímero devido ao conhecido "efeito de diluição". Ainda assim, a presença dos CNCs permitiu uma maior deformação antes da falha do polímero. As propriedades em flexão tiveram variações mínimas, indicando uma boa dispersão dos CNCs na matriz polimérica. Já a resistência ao impacto foi significativamente reduzida com a adição de CNCs, provavelmente pois o CNC atuou como concentrador de tensões e facilitou a propagação de trincas induzidas. Contudo, as propriedades mecânicas em geral permaneceram dentro das faixas aceitáveis para várias aplicações de interesse. Esses resultados foram obtidos na fase inicial do projeto e, nas próximas etapas, os CNCs serão tratados com agentes modificadores de suas características químicas a fim de adequar sua afinidade com a matriz polimérica e obter melhores propriedades mecânicas e de barreira para a fabricação de cilindros de pressão para a contenção de combustíveis gasosos e líquidos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DAI, H. et al. Recent advances on cellulose nanocrystals for Pickering emulsions: Development and challenge. **Trends in Food Science and Technology**, v. 102, n. 2, p. 16–29, 2020.
- HOU, Y. et al. Strengthening and Toughening Hierarchical Nanocellulose via Humidity-Mediated Interface. **ACS Nano**, v. 15, n. 1, p. 1310–1320, 26 jan. 2021.
- INAL, N. H. et al. Interfaces in polyethylene oxide modified cellulose nanocrystal - polyethylene matrix composites. **Composites Science and Technology**, v. 154, p. 128–135, jan. 2018.
- JI, C.; WANG, Y. Nanocellulose-stabilized Pickering emulsions: Fabrication, stabilization, and food applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 318, p. 102970, 2023.
- MCCAULEY, C. J. **Machinery's Handbook**. 30ª ed. [s.l.] Industrial Press Inc., 2016.
- SABA, N.; TAHIR, P. M.; JAWAID, M. A review on potentiality of nano filler/natural fiber filled polymer hybrid composites. **Polymers**, v. 6, n. 8, p. 2247–2273, 2014.
- SHOJAEIARANI, J.; BAJWA, D. S.; CHANDA, S. Cellulose nanocrystal based composites: A review. **Composites Part C: Open Access**, v. 5, p. 100164, jul. 2021.
- VAHIDI, G. et al. Experimental investigation into the direct feeding of coupling agent, cellulose nanocrystals, and nano zinc oxide in high-density polyethylene. **Composites Part C: Open Access**, v. 8, p. 100287, jul. 2022.