



AValiação DAS PROPRIEDADES TéRMICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6 REFORÇADOS COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Dutra, N. F.¹; Rodrigues, L. F.²; Schwonke, R. P.³; Morais, E. N.³; Missio, A. L.¹;
Delucis, R. A.¹; Oliveira, A. D.¹

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM),
Universidade Federal de Pelotas – (UFPEL), Pelotas-RS,

naurienni@gmail.com

andreluizmissio@gmail.com

Autor para correspondência: adoliveira@ufpel.edu.br

²Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Engenharia de Materiais, UFPEL, Pelotas-
RS

luanafreire1992@gmail.com

³Centro de Engenharias, Engenharia Civil, UFPEL, Pelotas-RS

roschwonke@hotmail.com

moraiserickfbi@gmail.com

rafael.delucis@ufpel.edu.br

RESUMO – Este trabalho tem como objeto principal desenvolver nanocompósitos utilizando poliamida 6 (PA6) como matriz polimérica e nanocristais de celulose (CNC) como materiais de reforço. Os CNCs foram funcionalizados com líquido iônico (CNC_LI) em etanol, a fim de melhorar a compatibilidade com a matriz polimérica. Os nanocompósitos foram preparados a partir de mistura no estado fundido, utilizando para isto uma extrusora de rosca simples. Foram utilizadas as concentrações de 1 e 1,5% em massa de CNC e os nanocompósitos foram caracterizados por ensaios de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados de DSC mostraram que a adição de CNC modificado com LI causou um leve aumento na temperatura de fusão da PA6, enquanto a análise de TGA revelou que os nanocompósitos mantiveram a estabilidade térmica até 500°C, com comportamento de degradação semelhante ao da PA6 pura. A presença dos CNCs funcionalizados com LI melhorou a estabilidade térmica dos nanocompósitos, resultando em propriedades térmicas superiores quando comparadas à PA6 pura.

Palavras Chave: Nanocristais de celulose; Poliamida 6; nanocompósitos; estabilidade térmica.

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia abrange a ciência e engenharia dedicadas ao desenvolvimento, síntese, caracterização e emprego de materiais e dispositivos organizados em escala nanométrica. Nanomateriais possuem uma ou mais dimensões em escala menor que 100 nm e destacam-se por suas propriedades únicas, sejam físicas, químicas ou biológicas, diferenciando-se significativamente dos materiais em macroescala (1). Esse campo emergente tem aplicabilidade em diversos setores econômicos, impulsionando a criação de materiais e produtos inovadores, refletindo sua crescente importância e versatilidade nas últimas décadas.

Nesse contexto, a inovação no campo dos materiais poliméricos, impulsionada pelo avanço da nanotecnologia, destaca-se pela exploração de polímeros naturais como a nanocelulose cristalina (CN). Essa combinação traz vantagens da nanoescala para as propriedades da celulose, como abundância, baixa densidade, biodegradabilidade, não toxicidade, elevada área superficial e boas propriedades mecânicas, tornando os nanocristais de celulose um reforço atraente para materiais compósitos. Tais fatores têm despertado o interesse acadêmico e industrial por estes materiais (2,3). Nesse aspecto, se destacam por sua variedade de aplicações, incluindo biomédica, sistemas de armazenamento de energia e embalagens (4).

No entanto, um dos desafios na utilização dos CNCs em matrizes poliméricas, especialmente em polímeros apolares, é sua natureza hidrofílica. A presença de grupos hidroxila na superfície dos CNCs lhes confere esta característica, que pode resultar em baixa dispersão nas matrizes poliméricas apolares, comprometendo a eficiência do nanocompósito. Para superar essa limitação, várias técnicas de funcionalização da superfície dos CNCs têm sido desenvolvidas para melhorar sua interação com polímeros apolares. Essa modificação é crucial para garantir uma melhor transferência de tensão entre a carga e a matriz, resultando em propriedades mecânicas e térmicas superiores do nanocompósito final (5).

As forças de interações na interface são cruciais para as propriedades mecânicas de um compósito. Uma aderência eficaz entre a matriz e o reforço pode reduzir a absorção de umidade pelos reforços celulósicos, elevando sua resistência mecânica. Essa propriedade pode ser alcançada isolando o material de reforço hidrofílico em uma matriz polimérica hidrofóbica ou assegurando compatibilidade entre

ambos, promovendo uma melhor interação. Nesse cenário, as poliamidas emergem como candidatas potenciais para matrizes compatíveis com nanocelulose (6,7,8,9).

Para alcançar propriedades mecânicas e térmicas específicas, a funcionalização dos CNCs tem envolvido diversas técnicas, como acetilação, esterificação, silanização, amidização e oxidação (10).

Essas modificações são essenciais para adaptar os CNCs a diferentes tipos de matrizes poliméricas, garantindo compatibilidade e desempenho superior. Recentemente, os líquidos iônicos (LIs) têm se destacado como um meio promissor para a funcionalização dos CNCs devido à sua capacidade de melhorar a estabilidade térmica e a compatibilidade dos CNCs funcionalizados com matrizes poliméricas.

Os líquidos iônicos têm sido amplamente utilizados em materiais celulósicos devido à sua capacidade de desintegrar a celulose, formando géis, pastas ou soluções líquidas (11). No entanto, o uso de LIs para modificar CNC sem desintegrá-los e melhorar sua compatibilidade com polímeros é uma inovação relativamente recente na literatura. Esse processamento requer a escolha adequada do solvente usado para a funcionalização, uma vez que o solvente pode influenciar diretamente na formação de agregados ou na baixa dispersão do CNC, impactando negativamente na eficiência da reação de funcionalização.

A poliamida 6 (PA6), também conhecida como nylon 6, é um polímero semicristalino amplamente utilizado em aplicações que requerem resistência mecânica, estabilidade térmica e resistência ao desgaste. Sua estrutura baseada na repetição de unidades de caprolactama confere à PA6 uma combinação de rigidez e flexibilidade. Essas características tornam a PA6 um material de escolha em várias indústrias, como a automotiva, têxtil e eletrônica (12). No entanto, a PA6 apresenta limitações, como a absorção de umidade e a tendência à deformação sob cargas elevadas, que podem ser mitigadas pela incorporação de cargas de reforço, tais como a nanocelulose.

Nesse aspecto, a sinergia entre a PA6 e a nanocelulose pode resultar em um nanocompósito com propriedades mecânicas superiores, maior estabilidade térmica e melhor desempenho ambiental, desde que a interface entre a matriz polimérica e o nanomaterial seja adequadamente gerida. Os nanocompósitos de PA6 reforçados com nanocelulose apresentam um grande potencial para aplicações em diversas áreas industriais.

O desafio da união de nanocompósitos de poliamidas com nanofibras de celulose se dá devido à baixa estabilidade térmica das nanoestruturas celulósicas e à temperatura de processamento relativamente alta das poliamidas, maior que a temperatura de degradação térmica das fibras de celulose. No entanto, essa composição tem atraído a atenção de novas pesquisas.

O estudo de Benkaddour (13) demonstrou que nanocristais de celulose adicionados como reforço em poliamida 6 (PA6) resultaram em melhorias significativas na resistência mecânica e no módulo de elasticidade, tornando os materiais mais adequados para aplicações que exigem alta resistência e durabilidade. Além disso, estudos como os de Rahim *et al.* (14) e Jose *et al.* (15) demonstraram que a adição de nanocristais de celulose pode melhorar a estabilidade térmica de nanocompósitos com matriz de poliamida, aumentando a resistência ao calor e a durabilidade do material em condições adversas.

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da concentração e da funcionalização de nanocristais de celulose nas propriedades térmicas de nanocompósitos com matriz de PA6.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A Poliamida 6 utilizada neste estudo foi adquirida da empresa Polyform, de nome comercial B300. Segundo dados fornecidos pelo fabricante, o material apresenta densidade de 1,13 g/cm³ e índice de fluidez de 2,9 g/10min (235 °C/2,16kg). Os nanocristais de celulose (CNCs) foram utilizados de duas formas: sem tratamento e funcionalizados utilizando etanol. O objetivo da funcionalização foi melhorar a compatibilidade dos NCCs com a matriz de poliamida 6 (PA6).

2.2 Métodos

Funcionalização dos CNCs

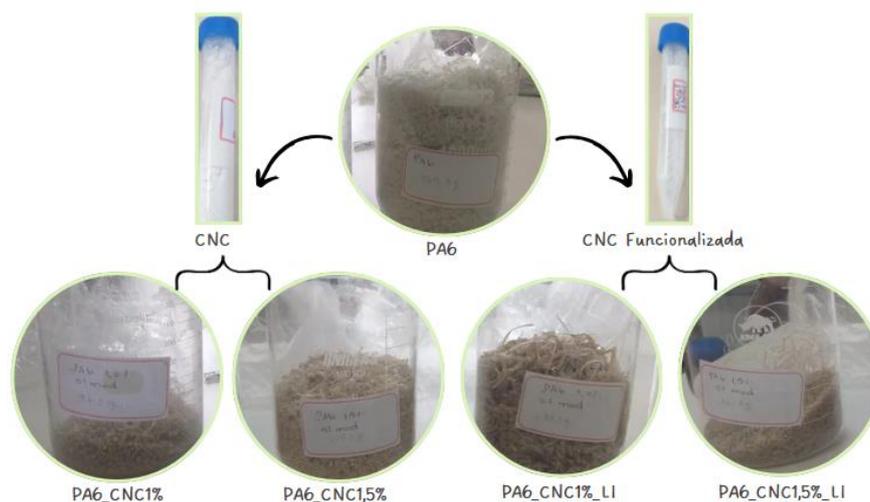
Para a funcionalização dos CNCs foi utilizada a metodologia descrita por Kerche *et al.* (16) com modificações. Para isto, 1 grama de CNC foi disperso em 100 mL de etanol com auxílio de um processador ultrassônico de sonda a 60% de amplitude e modo contínuo por 15 minutos em um banho de gelo. Foi adicionado o

líquido iônico 1-hexadecil-3-metilimidazólio a uma concentração de 1% em relação à massa de CNC, e a mistura foi colocada em um banho ultrassônico a 50 °C por 30 minutos, seguido pela evaporação do solvente em um evaporador rotativo (17).

Processamento dos nanocompósitos

Os nanocompósitos foram preparados através do processo de extrusão. Tanto a PA6 quanto os CNCs foram secos, previamente, em estufa para a remoção de qualquer umidade que pudesse afetar o processo de extrusão. A temperatura de secagem da PA6 foi à 80 °C, enquanto os CNCs foram secos à 40°C, ambos por 24 horas. Quatro composições distintas foram desenvolvidas, conforme indicado na Figura 1:

Figura 1 – Composições das amostras estudadas.



A CNC modificada foi funcionalizada com líquido iônico em etanol. No preparo inicial das composições, misturou-se mecanicamente os componentes no intuito de obter-se uma distribuição inicial uniforme.

Posteriormente, os compósitos de PA6 com CNC foram produzidos por meio da técnica de extrusão utilizando a extrusora da Marca AX Plásticos, localizada no Laboratório de Materiais Poliméricos da UFPel. O processo de extrusão ocorreu a uma temperatura de 220 °C com uma rotação de 40 rpm.

Tanto o polímero quanto os nanocompósitos foram caracterizados por DSC e TGA.

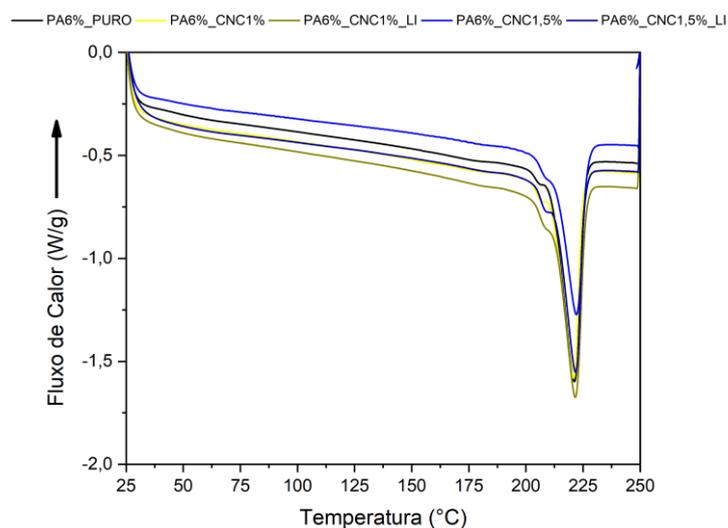
Paras as análises de DSC foi utilizado um equipamento da TA Instruments, Modelo Q20, as análises foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio, em fluxo constante de 50 ml/min. As amostras foram inicialmente aquecidas até 250°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, depois foram resfriadas e aquecidas novamente, sempre com taxa de 10°C/min. Foram utilizados os resultados do segundo aquecimento.

Já a análise termogravimétrica foi realizada sob atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, a partir da temperatura ambiente até 800°C. As análises foram realizadas em um equipamento da TA Instruments, modelo Q50.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise térmica foi conduzida para investigar o comportamento dos nanocompósitos de PA6 reforçados com CNC sem funcionalização e funcionalizados com líquido iônico (LI). A Figura 2 apresenta os resultados de DSC para as amostras estudadas. É possível observar um pico endotérmico principal por volta de 220-230°C, indicando o ponto de fusão da poliamida 6.

Figura 2 – Resultados de DSC para as amostras estudadas.



Comparando as amostras, observa-se que a adição de CNC e CNC_LI, nas concentrações de 1% e 1,5%, geraram variações sutis no comportamento térmico da PA6.

A amostra PA6_CNC1% exibiu uma leve redução na temperatura de fusão, o que pode estar relacionado à interferência física das nanopartículas de CNC na

estrutura cristalina da PA6. O CNC, atuando como agente nucleante, pode alterar a organização das cadeias poliméricas, resultando em um material menos cristalino, como já observado por Rahimi *et al.* (14) que também relatam que a adição de CNC em compósitos de PA6 pode influenciar as propriedades térmicas do material.

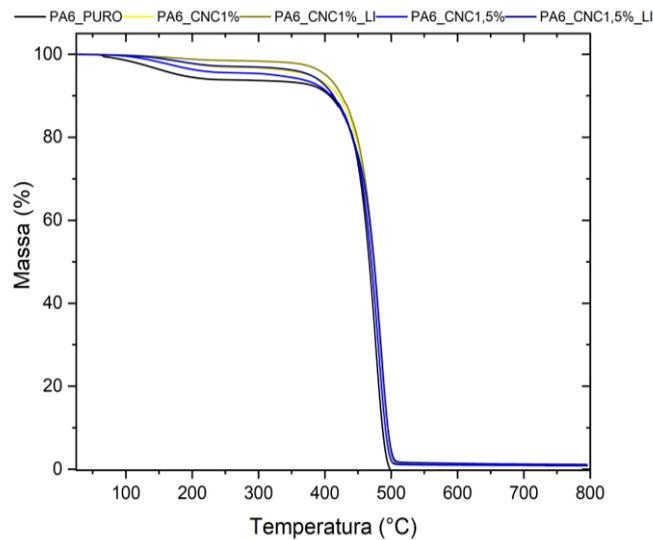
Além disso, as amostras PA6_CNC1%_LI e PA6_CNC1,5%_LI aparentemente apresentaram um ligeiro aumento da temperatura de fusão, quando comparadas à PA6 pura, o que sugere que a funcionalização pode facilitar a organização estrutural da matriz polimérica.

A Figura 3 apresenta os resultados de TGA para as amostras estudadas. Observa-se uma leve perda de massa inicial nas amostras PA6_CNC_LI, que pode ser atribuída à volatilização do etanol residual. Dessa forma, pode-se considerar que essa volatilização não impactou significativamente o comportamento geral de decomposição, reforçando a alta estabilidade térmica do líquido iônico empregado, conforme discutido por Espino *et al.* (18).

Adicionalmente, as amostras com CNC_LI mantiveram a estabilidade térmica até altas temperaturas, com comportamento similar ao da PA6 pura, sugerindo que a presença de CNC_LI não comprometeu a estabilidade térmica dos nanocompósitos. Este resultado está de acordo com os resultados obtidos por Ogunsona *et al.* (6), que demonstraram que reforços baseados em nanocelulose em nanocompósitos de PA6, resultam em uma melhoria significativa nas propriedades térmicas, sem comprometer a estabilidade térmica global do material.

Além disso, foi observada uma leve perda de massa inicial (em torno de 100-150°C) em algumas amostras, possivelmente relacionada à perda de umidade residual. Essa etapa foi mais pronunciada nas amostras contendo CNC_LI, mas sem impacto significativo no comportamento de decomposição. O uso de líquidos iônicos em sistemas celulósicos, como discutido por Salama & Hesemann (11), tem mostrado eficácia na melhoria da dispersão de CNC e na compatibilização com matrizes poliméricas, corroborando os resultados observados no presente trabalho. Nesse aspecto, este estudo demonstrou que o tratamento com líquidos iônicos, pode atenuar a degradação térmica e melhorar a estabilidade térmica dos nanocompósitos. Além disso, o estudo de Benkaddour *et al.* (13) também confirmou que a adição de CNC pode melhorar a resistência térmica em compósitos de PA6.

Figura 3 – Resultados de TGA das amostras estudadas.



3. CONCLUSÃO

Este estudo demonstrou que a adição de nanocristais de celulose (CNC) e a funcionalização com líquidos iônicos (LI) em nanocompósitos de PA6 resulta em melhorias significativas nas propriedades térmicas dos nanocompósitos. A análise de DSC mostrou que a presença de CNC funcionalizado contribuiu para um leve aumento da temperatura de fusão.

A análise de TGA mostrou que a decomposição térmica das amostras ocorreu principalmente entre 450°C e 500°C, com comportamento semelhante ao da PA6 pura. A adição de CNCs funcionalizados com líquido iônico não alterou significativamente a temperatura de degradação, sugerindo que ambos os nanoreforços são compatíveis com a matriz polimérica. Os resultados indicam que as interações físico-químicas promovidas pelo líquido iônico são eficazes em melhorar a resistência térmica do material.

4. REFERÊNCIAS

1. MALIK, S.; MUHAMMAD, K.; WAHEED, Y. Nanotechnology: A revolution in modern industry. *Molecules*, v. 28, 2023. <https://doi.org/10.3390/molecules28020661>.
2. ARANTES, T. M. Nanocompósitos biocompatíveis de poliuretana com hidroxiapatita e nanocelulose. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.
3. IDUMAH, C. I.; OBELE, C. M.; EMMANUEL, E. O.; HASSAN, A. Recently emerging nanotechnological advancements in polymer nanocomposite coatings for anti-corrosion,

anti-fouling and self-healing. *Surfaces and Interfaces*, v. 21, p. 100734, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100734>.

4. CALLE-GIL, R.; CASTILLO-MARTÍNEZ, E.; CARRETERO-GONZÁLEZ, J. Cellulose nanocrystals in sustainable energy systems. *Advanced Sustainable Systems*, v. 6, n. 4, p. 2100395, 2022.

5. OBERLINTNER, A.; LIKOZAR, B.; NOVAK, U. Hydrophobic functionalization reactions of structured cellulose nanomaterials: Mechanisms, kinetics and in silico multi-scale models. *Carbohydrate Polymers*, v. 259, p. 117742, 2021.

6. OGUNSONA, E.; CODOU, A.; MISRA, M.; MOHANTY, A. Thermally stable pyrolytic biocarbon as an effective and sustainable reinforcing filler for polyamide bio-composites fabrication. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 26, p. 3574-3589, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1232-5>.

7. ZAGHLOUL, M.; STEEL, K.; VEIDT, M.; HEITZMANN, M. Wear behaviour of polymeric materials reinforced with man-made fibres: A comprehensive review about fibre volume fraction influence on wear performance. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 41, p. 215-241, 2021. <https://doi.org/10.1177/07316844211051733>.

8. REDONDO, A.; BAST, L.; DJEGHDI, K.; AIROLDI, M.; JANG, D.; KORLEY, L.; STEINER, U.; BRUNS, N.; GUNKEL, I. Rendering polyurethane hydrophilic for efficient cellulose reinforcement in melt-spun nanocomposite fibers. *Advanced Materials Interfaces*, v. 10, 2023. <https://doi.org/10.1002/admi.202201979>.

9. RAJAK, D.; PAGAR, D.; MENEZES, P.; LINUL, E. Fiber-reinforced polymer composites: Manufacturing, properties and applications. *Polymers*, v. 11, 2019. <https://doi.org/10.3390/polym11101667>.

10. RANA, A. K.; FROLLINI, E.; THAKUR, V. K. Cellulose nanocrystals: Pretreatments, preparation strategies and surface functionalization. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 182, p. 1554-1581, 2021.

11. SALAMA, A.; HESEMANN, P. Recent trends in elaboration, processing and derivatization of cellulosic materials using ionic liquids. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 8, n. 49, p. 17893-17907, 2020.

12. MENG, Z., JIN, S., YU, M., MEHARI, A., & JIANG, L. Analysis of the Boss Structure of Type IV Composite Vessel for a High-Pressure Hydrogen Tube Trailer. *Sustainability*, 16(12), 5098, 2024.

13. BENKADDOUR, A.; DEMIR, E. C.; JANKOVIC, N. C.; KIM, C. I.; McDERMOTT, M. T.; AYRANCI, C. A hydrophobic coating on cellulose nanocrystals improves the mechanical properties of polyamide-6 nanocomposites. *Journal of Composite Materials*, v. 56, n. 11, p. 1775-1788, 2022. <https://doi.org/10.1177/00219983221075418>.

14. RAHIMI, S. K.; OTAIGBE, J. U. Polyamide 6 nanocomposites incorporating cellulose nanocrystals prepared by in situ ring-opening polymerization: Viscoelasticity, creep behavior and melt rheological properties. *Polymer Engineering and Science*, v. 56, p. 1045-1060, 2016.

15. JOSE, C.; ANJU, T. R.; THARAYIL, A.; SOBOLCIAK, P.; KRUPA, I.; AL MAADEED, M. A. A.; THOMAS, S. Date palm cellulose nanocrystals (CNCs)/polyamide composites: Tailoring morphological, mechanical and thermal properties. *Journal of Composites Science*, v. 7, n. 1, p. 17, 2023.
16. KERCHE, E. F. et al. The influence of ionic liquid concentration on microcrystalline cellulose modification. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, v. 3, p. 100211, 2022.
17. SCHWONKE, R. P.; FARIAS, D. T.; DELUCIS, R. A. Nanocristais de celulose tratados com líquido iônico em solventes de diferentes polaridades. 9ª Semana Integrada – UFPEL. Realizada de 20 a 24 de novembro de 2023. Pelotas, RS, Brasil - <https://wp.ufpel.edu.br/cic/anais/anais-2023/>
18. ESPINO, E., CAKIR, M., DOMENEK, S., ROMÁN-GUTIÉRREZ, A. D., BELGACEM, N., & BRAS, J. (2014). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from industrial by-products of Agave tequilana and barley. *Industrial Crops and Products*, 62, 552-559.

EVALUATION OF THERMAL PROPERTIES OF POLYAMIDE 6 NANOCOMPOSITES REINFORCED WITH CELLULOSE NANOCRYSTALS

ABSTRACT – This study aims to develop nanocomposites using polyamide 6 (PA6) as the polymer matrix and cellulose nanocrystals (CNCs) as reinforcement materials. The CNCs were functionalized with ionic liquid (CNC_IL) in ethanol to enhance compatibility with the polymer matrix. The nanocomposites were prepared through melt mixing using a single-screw extruder. They were produced with CNC concentrations of 1% and 1.5% by mass and characterized through thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The DSC results showed that the addition of CNC and IL caused a slight increase in PA6 crystallinity, while TGA analysis revealed that the nanocomposites maintained thermal stability up to 500°C, exhibiting degradation behavior similar to pure PA6. The presence of IL improved the thermal stability of the CNCs, resulting in enhanced thermal properties.

Keywords: Cellulose nanocrystals; Polyamide 6; nanocomposites; thermal stability.