

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

***PREPARAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE A PARTIR DE FIBRAS
DE CURAUÁ PARA DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS
POLIMÉRICOS COM EVA***

Ana Carolina Corrêa

São Carlos
2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

***PREPARAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE A PARTIR DE FIBRAS
DE CURAUÁ PARA DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS
POLIMÉRICOS COM EVA***

Ana Carolina Corrêa

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTORA EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Co-orientador: Dr. Luiz Antonio Pessan

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos
2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

C824pn

Corrêa, Ana Carolina.

Preparação de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA / Ana Carolina Corrêa. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

130 f.

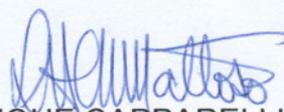
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Nanocompósitos. 2. Compósitos. 3. Fibras naturais. I. Título.

CDD: 620.192 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
ANA CAROLINA CORRÊA
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 10 DE MARÇO DE 2010.

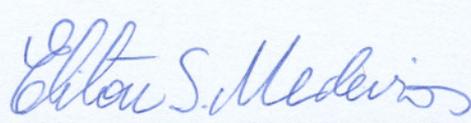
BANCA EXAMINADORA:



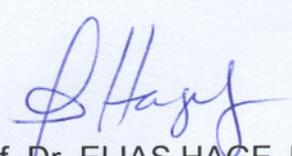
Prof. Dr. LUIZ HENRIQUE CAPPARELLI MATTOSO
Orientador
EMBRAPA – CNPDIA / PPG-CEM / UFSCar



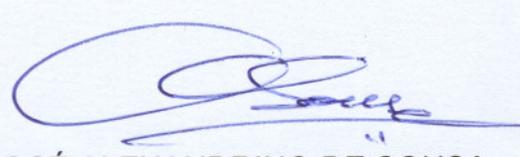
Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE
UNESP – Ilha Solteira



Prof. Dr. ELITON SOUTO DE MEDEIROS
DEMat / UFPB



Prof. Dr. ELIAS HAGE Jr.
PPG-CEM / UFSCar



Prof. Dr. JOSÉ ALEXANDRINO DE SOUSA
PPG-CEM / UFSCar

DEDICATÓRIA

A Deus, nosso pai, por iluminar o meu caminho e me ajudar a caminhar.

Aos meus pais José Roberto e Sueli, pelo carinho e incentivo em todos os momentos de minha vida.

Aos meus irmãos Ariane e Daniel, que eu admiro muito e tenho imenso carinho. E a minha sobrinha Laura, por proporcionar muita alegria as nossas vidas.

Ao meu marido André, pelo companheirismo, paciência e confiança.

CURRICULUM VITAE

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2005);
Engenheira de Materiais pela UFSCar (2002).

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luiz H. C. Mattoso, pela orientação para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz A. Pessan, pela orientação e apoio em momentos decisivos do projeto.

A Eliângela, pela amizade e orientação, que foram responsáveis pela evolução de grande parte deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Alberto M. Jorge Jr. pela inestimável ajuda e grande paciência com as microscopias de transmissão.

Aos amigos Cybele, Cristiano, Adriana, Kelcilene, Alexandra, Talick e Marconcini pelas boas idéias e por estarem sempre prontos para ajudar no que fosse necessário.

Aos técnicos dos laboratórios da Embrapa, Renê, Silviane, Adriana, Matheo, pelas ajudas técnicas e pela amizade.

Aos técnicos dos laboratórios do DEMa, Helena, Lourival, Carlinhos e José Luiz, pela amizade e cooperação no projeto.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A todos que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Este projeto de doutorado teve como objetivo a obtenção de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá e sua aplicação no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA (copolímero etileno-co-acetato de vinila). Inicialmente, foi realizado um estudo de extração das nanofibras frente às variações no pré-tratamento da fibra de curauá (mercerização com soluções com 5, 10, 15 e 17,5% de NaOH), tipo de ácido empregado na hidrólise (ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorídrico (HCl) e mistura de ácidos sulfúrico e clorídrico (2:1 v/v)) e temperaturas de extração (45°C e 60°C). As análises morfológicas apresentaram nanofibras com formato acicular e com dimensões semelhantes. A introdução de HCl na hidrólise aumentou a estabilidade térmica das nanofibras, em relação àquelas hidrolisadas somente com H_2SO_4 , independente do pré-tratamento a que as fibras foram submetidas. Nanocompósitos e compósitos foram preparados com EVA e nanofibras ou fibras mercerizadas, com teores entre 1 e 7% em massa de nanofibras e entre 1 e 30% em massa de fibras, para avaliar o efeito da concentração e da ação reforçante das nanofibras na matriz polimérica em relação às fibras micrométricas. O processo de extrusão, para a incorporação de nanofibras na matriz de EVA, não foi eficiente na dispersão e desagregação dos aglomerados de nanofibras, que se comportaram como partículas micrométricas com baixa razão de aspecto, mas com boa adesão na matriz, mesmo sem a utilização de agentes compatibilizantes. As propriedades mecânicas dos nanocompósitos apresentaram um pequeno aumento no módulo elástico, com decaimento da elongação na ruptura. Porém, não foram observadas alterações significativas nas propriedades térmicas e no comportamento reológico dos nanocompósitos. Para os compósitos com fibras de curauá mercerizadas, o processo de extrusão proporcionou uma boa dispersão das fibras na matriz. Os compósitos apresentaram aumento das propriedades mecânicas, principalmente módulo elástico, com o aumento do teor de fibras maiores que 7%, porém sem alterações significativas nas propriedades térmicas.

Palavras-chave: Curauá, Nanofibras de celulose, Compósitos, Nanocompósitos, EVA

PREPARATION OF CELLULOSE NANOFIBERS FROM CURAUA FIBERS TO DEVELOP EVA/CELLULOSE NANOCOMPOSITES

ABSTRACT

The objective of the current project was the obtainment of cellulose nanofibers from curaua fibers and their application on the development of polymeric nanocomposites with EVA. A study of cellulose extraction according to the pre-treatment of the curaua fibers (mercerization with 5, 10, 15 and 17.5% NaOH solutions), acid solution used in acid hydrolysis (sulfuric (H₂SO₄), hydrochloric (HCl), and a mix of them (2:1 v/v)) and temperature of hydrolysis (45°C e 60°C) was carried out. Morphological analysis presented nanofibers with needle-like morphology, and similar lengths and diameters. It was noticed that the addition of hydrochloric acid to promote hydrolysis improved thermal stability of nanofibers, if compared to those hydrolyzed with sulphuric acid only, independent of fibers pre-treatment of the fibers. Nanocomposites and composites were prepared with EVA and nanofibers or mercerized fibers, with 1, 3, 5 and 7 wt% of nanofibers and 1-30 wt% of mercerized fibers, to evaluate the effect of concentration and reinforcement of nanofibers on composites properties as compared with micrometric scale fibers. The extrusion process, to incorporation of nanofibers in EVA matrix, was not enough to disperse and break of clusters of nanofibers down, which behaved as micrometric particles with low aspect ratio, but they were well adhered to the matrix, even without the use of compatibilizers. Mechanical properties of the nanocomposites presented a small increase in elastic modulus with a decrease in strain at break. For composites with mercerized curaua fibers, the extrusion process presented good fiber dispersion. The composites showed an increase on mechanical properties, mainly elastic modulus, with the increase of fiber content, greater than 7%, but with no significant changes in thermal properties.

Key words: Curaua, Cellulose nanofibers, Composites, Nanocomposites, EVA

PUBLICAÇÕES

- Corrêa, A. C.; Teixeira, E. de M.; Pessan, L. A.; Mattoso, L. H. C. – “Cellulose nanofibers from curaua fibers”. Cellulose – Artigo submetido
- Corrêa, A. C.; Teixeira, E. de M.; Marconcini, J. M.; Pessan, L. A.; Mattoso, L. H. C. – “Nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá”. Polímeros: Ciência e Tecnologia – Artigo submetido
- Teixeira, E. de M.; Corrêa, A. C.; Palladin, P. D.; Oliveira, C. R.; Mattoso, L. H. C. – “Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida”. Polímeros: Ciência e Tecnologia – Artigo aceito para publicação.
- Teixeira, E. de M.; Corrêa, A. C.; Manzoli, A.; Leite, F. de L.; Ribeiro, C.; Mattoso, L. H. C. – “Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers”. Cellulose, 17, 3, 565 – 606, 2010.
- Corrêa, A. C.; Teixeira, E. de M.; Marconcini, J. M.; Pessan, L. A.; Mattoso, L. H. C. – “Nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá”. In: 10^o CBPol – Foz do Iguaçu – PR. Outubro, 2009. – Apresentação oral.
- Teixeira, E. de M.; Corrêa, A. C.; Palladin, P.; Ribeiro, C.; Mattoso, L. H. C. – “Nanofibras de algodão extraída sobre diferentes condições ácidas”. In: 10^o CBPol – Foz do Iguaçu – PR. Outubro, 2009. – Apresentação de pôster.
- Teixeira, E. de M.; Teodoro, K. B. R.; Bondancia, T. J.; Corrêa, A. C.; Mattoso, L. H. C. – “Nanofibras celulósicas coloridas”. In: V Workshop de Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio – São Carlos – SP. Setembro, 2009. Apresentação de pôster.

- Corrêa, A. C.; Teixeira, E. de M.; Pessan, L. A.; Mattoso, L. H. C. – *“Nanofibras obtidas diretamente da fibra de Curauá via hidrólise ácida”*. In: V Workshop de Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio – São Carlos – SP. Setembro, 2009. Apresentação de pôster.

- Teixeira, E. de M.; Martins, M. A.; Corrêa, A. C.; Ferreira, M.; Mattoso, L. H. C. - *“Cotton Fibers and Cellulose Cotton Whiskers: Thermal Stability”*. In: ICAM 2009 – Rio de Janeiro – RJ. Setembro, 2009. Apresentação de pôster.

- Teixeira, E. de M.; Corrêa, A. C.; Manzoli, A.; Leite, F. de L.; Ribeiro, C.; Mattoso, L. H. C. – *“Naturally colored cotton cellulose nanofibers: Preparation and characterization”*. In: VII SBPMat – Guarujá – SP. Outubro, 2008. Apresentação de pôster.

LISTA DE ABREVIações

NaOH – hidróxido de sódio

H₂SO₄ – ácido sulfúrico (60% v/v)

HCl – ácido clorídrico (36,5% v/v)

H₂SO₄:HCl – mistura de soluções de H₂SO₄ e HCl (2:1 v/v)

EVA – copolímero de Etileno-co-Acetato de Vinila

Amostras

Fibras

Bruta – Fibra de curauá sem tratamento

Na5 – Fibra de curauá mercerizada com solução de NaOH 5%

Na10 – Fibra de curauá mercerizada com solução de NaOH 10%

Na15 – Fibra de curauá mercerizada com solução de NaOH 15%

Na17 – Fibra de curauá mercerizada com solução de NaOH 17,5%

Nanofibras

n60s – extraída da fibra bruta, hidrólise com H₂SO₄ (60°C, 45 min)

n45s – extraída da fibra bruta, hidrólise com H₂SO₄ (45°C, 75 min)

n45m – extraída da fibra bruta, hidrólise com H₂SO₄:HCl (45°C, 75 min)

n45c – extraída da fibra bruta, hidrólise com HCl (45°C, 75 min)

nNa560s – extraída da fibra Na5, hidrólise com H₂SO₄ (60°C, 45 min)

nNa545s – extraída da fibra Na5, hidrólise com H₂SO₄ (45°C, 75 min)

nNa545m – extraída da fibra Na5, hidrólise com H₂SO₄:HCl (45°C, 75 min)

nNa545c – extraída da fibra Na5, hidrólise com HCl (45°C, 75 min)

nNa1060s – extraída da fibra Na10, hidrólise com H₂SO₄ (60°C, 45 min)

nNa1045s – extraída da fibra Na10, hidrólise com H₂SO₄ (45°C, 75 min)

nNa1560s – extraída da fibra Na15, hidrólise com H₂SO₄ (60°C, 45 min)

nNa1545s – extraída da fibra Na15, hidrólise com H₂SO₄ (45°C, 75 min)

nNa1760s – extraída da fibra Na17, hidrólise com H₂SO₄ (60°C, 45 min)

nNa1745s – extraída da fibra Na17, hidrólise com H₂SO₄ (45°C, 75 min)

nNa1745m – extraída da fibra Na17, hidrólise com H₂SO₄:HCl (45°C, 75 min)

nNa1745c – extraída da fibra Na17, hidrólise com HCl (45°C, 75 min)

Compósitos

EVA 1F – EVA + 1% de fibra de curauá Na17

EVA 3F – EVA + 3% de fibra de curauá Na17

EVA 5F – EVA + 5% de fibra de curauá Na17

EVA 7F – EVA + 7% de fibra de curauá Na17

EVA 10F – EVA + 10% de fibra de curauá Na17

EVA 20F – EVA + 20% de fibra de curauá Na17

EVA 30F – EVA + 30% de fibra de curauá Na17

Nanocompósitos

EVA 1NF – EVA + 1% de nanofibra nNa1745m

EVA 3NF – EVA + 3% de nanofibra nNa1745m

EVA 5NF – EVA + 5% de nanofibra nNa1745m

EVA 7NF – EVA + 7% de nanofibra nNa1745m

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
PUBLICAÇÕES	iv
LISTA DE ABREVIACÕES	vi
ÍNDICE DE TABELAS	xii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
2.1 - Fibras lignocelulósicas	3
2.1.1 - Celulose	5
2.1.2 - Hemicelulose	7
2.1.3 - Lignina	9
2.1.4 - Fibras de curauá	10
2.2 - Nanofibras de Celulose	11
2.3 - EVA (copolímero de Etileno-co-Acetato de Vinila)	13
2.4 - Compósitos Poliméricos	13
2.4.1 - Teoria do reforçamento mecânico em compósitos	16
2.5 - Nanocompósitos	28
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
3.1 - Nanofibras de celulose	30
3.2 - Compósitos e Nanocompósitos	34
3.2.1 - Propriedades dos compósitos com fibras naturais e com fibras de curauá	34
3.2.2 - Propriedades dos nanocompósitos	35

4 - MATERIAIS	39
4.1 - Fibras de curauá.....	39
4.2 - Poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA)	39
4.3 - Preparação dos compósitos e nanocompósitos	39
5 - MÉTODOS.....	40
5.1 - Fibras de curauá.....	40
5.1.1 - Mercerização das fibras de curauá brutas	40
5.1.2 - Determinação do Teor de Lignina	40
5.1.3 - Determinação do Teor de Holocelulose	41
5.1.4 - Determinação do Teor de α -Celulose	42
5.1.5 - Caracterização das Fibras	43
5.1.5.1 - Difração de raios x (DRX)	43
5.1.5.2 - Termogravimetria (TG).....	44
5.2 - Nanofibras de Celulose	44
5.2.1 - Extração de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá	44
5.2.1.1 - Cálculo de rendimento	46
5.2.2 - Secagem das nanofibras	46
5.2.3 - Caracterização das nanofibras de celulose	46
5.2.3.1 - Análises Morfológicas	46
5.2.3.2 - Difração de raios x (DRX)	47
5.2.3.3 - Termogravimetria (TG).....	47
5.3 - Obtenção dos compósitos com fibras de curauá mercerizadas e com nanofibras obtidas a partir das fibras de curauá	47
5.3.1 - Caracterização dos compósitos e nanocompósitos	48
5.3.1.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
5.3.1.2 - Espectroscopia de absorção na região do Infra- Vermelho (FTIR).....	49
5.3.1.3 - Análises térmicas	49
5.3.1.4 - Módulo e resistência à tração (ASTM D-638)	50

5.3.1.5 -Medidas reológicas.....	50
5.3.1.6 -Determinação do índice de fluidez dos compósitos e nanocompósitos (MFI) (ASTM D-1238)	50
6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
6.1 - Fibras de curauá bruta e mercerizadas.....	51
6.1.1 -Difração de Raios X (DRX).....	52
6.1.2 - Termogravimetria (TG).....	54
6.2 - Nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá	56
6.2.1 -Análise morfológica	56
6.2.2 -Difração de Raios X (DRX).....	63
6.2.3 - Termogravimetria (TG).....	69
6.3 - Compósitos de EVA com fibras de curauá (Na17) e com nanofibras de celulose (nNa17 45m)	72
6.3.1 -Análise morfológica	74
6.3.2 -Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	80
6.3.3 -Análise térmica	84
Termogravimetria (TG).....	84
Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	86
6.3.4 -Análise Termo-Dinâmico-Mecânica (DMTA)	89
6.3.5 -Ensaio Mecânico de Tração	94
6.3.6 -Ensaio Reológicos	97
6.3.7 -Índice de Fluidez (MFI).....	101
7 - CONCLUSÕES	103
8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
ANEXO I.....	115
Análises morfológicas das nanofibras	115
Histogramas – Comprimentos e diâmetros das nanofibras.....	120
ANEXO II.....	122
Análises Térmicas (TG) das nanofibras	122

ANEXO III.....	126
Espectros de FT-IR.....	126
ANEXO IV	128
Análises térmicas dos compósitos de EVA com fibras e nanofibras.....	128
ANEXO V	130
Curvas de $\tan \delta$ e módulo E' obtidas por DMTA no modo de flexão.	130

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 5.1: Codificação das fibras de acordo com a mercerização. Temperatura de 80°C por 60 min.....	40
Tabela 5.2: Codificação das nanofibras de acordo com a fibra de origem e a hidrólise ácida.....	45
Tabela 5.3: Compósitos e nanocompósitos de acordo com o teor de carga	48
Tabela 6.1: Teores de celulose, hemicelulose e lignina das fibras de curauá bruta e tratadas com soluções de NaOH em diferentes concentrações	52
Tabela 6.2: Índice de Cristalinidade (I_c) determinados por DRX e Temperatura de início da degradação térmica (T_{onset}) obtidas por TG em atmosfera de ar sintético das fibras de curauá brutas e das fibras tratadas com soluções de NaOH 5, 10, 15 e 17,5%...	55
Tabela 6.3: Caracterizações morfológicas por MET das nanofibras de celulose.....	61
Tabela 6.4: Índices de cristalinidade (I_c) das fibras e nanofibras de celulose, obtidas a partir de fibras de curauá, de acordo com o tipo de secagem	65
Tabela 6.5: Valores médios das transições térmicas de fusão (T_m), de cristalização (T_c) e entalpia de fusão (Δh_f) e de cristalização (Δh_c), observadas por DSC, para o EVA puro, compósitos e nanocompósitos.....	88
Tabela 6.6: Propriedades mecânicas dos compósitos e nanocompósitos	96
Tabela II.1: Temperatura de início da degradação térmica das nanofibras de celulose de acordo com o tipo de secagem.....	122

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1: Estrutura física da fibra lignocelulósica ^[12]	4
Figura 2.2: Ilustração esquemática da interação das moléculas de celulose ^[18] ..	6
Figura 2.3: Cadeia de celulose pela união de β -D-glucose ^[19]	6
Figura 2.4: Açúcares que compõem as unidades de hemicelulose ^[19]	8
Figura 2.5: Estrutura geral da lignina ^[26]	10
Figura 2.6: Planta de curauá, mostrando folhas e fruto	10
Figura 2.7: Visualização de métodos para obtenção de nanofibras de celulose a partir da fibra lignocelulósica, adaptada de Pääko et al., 2007 ^[3] ..	12
Figura 2.8: Representação da estrutura molecular do EVA ^[28]	13
Figura 2.9: Modelos de (a) isodeformação (Modelo de Voigt) e (b) isotensão (Modelo de Reuss) ^[45]	18
Figura 2.10: Curvas tensão-deformação para a fibra, matriz e compósito ^[46] ..	19
Figura 2.11: Frações volumétricas mínima ($\Phi_{f \text{ min}}$) e crítica ($\Phi_{f \text{ crit}}$) para reforçamento ^[45]	20
Figura 2.12: Dependência do módulo elástico longitudinal (E_{cl}) e transversal (E_{ct}) do compósito em relação à fração volumétrica de fibras (Φ_f) ^[45] ..	22
Figura 2.13: Esquema de uma fibra de alto módulo embebida numa matriz de baixo modulo.	22
Figura 6.1: Fibras de curauá (a) formato original, (b) moída e (c) após mercerização com solução de NaOH 5%	51
Figura 6.2: Difractogramas de raios X das fibras de curauá brutas e pré- tratadas com solução alcalina em concentrações de 5, 10, 15 e 17,5%p, com respectivas deconvoluções em picos cristalinos e amorfo. ...	53
Figura 6.3: Curva TG das fibras de curauá brutas e após tratamentos com soluções de NaOH. Taxa de aquecimento: 10°C/min, atmosfera: ar sintético; fluxo: 60 mL/min.	56
Figura 6.4: Amostra nNa545s – nanofibra extraída a partir da fibra tratada com solução NaOH 5%, hidrólise com ácido sulfúrico a 45°C por 75min	

- (a) suspensão aquosa; (b) micrografia por MET (escala 200nm) e
(c) micrografia por AFM (escala 2 μm) 57
- Figura 6.5: Amostra nNa545m - nanofibra extraída a partir da fibra tratada com
solução NaOH 5%, hidrólise com mistura de ácidos sulfúrico e
clorídrico a 45°C por 75min (a) suspensão aquosa e (b) micrografia
por MET (escala 100nm) 57
- Figura 6.6: Amostra nNa545c - nanofibra extraída a partir da fibra tratada com
solução NaOH 5%, hidrólise com ácido clorídrico a 45°C por 75min
(a) suspensão aquosa e (b) micrografia por MET (escala 100nm) 58
- Figura 6.7: Amostra nNa1745s - nanofibra extraída a partir da fibra tratada com
solução NaOH 17,5%, hidrólise com ácido sulfúrico a 45°C por
75min (a) suspensão aquosa; (b) micrografia por MET (escala
100nm)..... 58
- Figura 6.8: Amostra nNa1745m - nanofibra extraída a partir da fibra tratada
com solução NaOH 17,5%, hidrólise com mistura de ácidos
sulfúrico e clorídrico a 45°C por 75min (a) suspensão aquosa; (b)
micrografia por MET (escala 100nm)..... 59
- Figura 6.9: Amostra nNa1745c - nanofibra extraída a partir da fibra tratada com
solução NaOH 17,5%, hidrólise com ácido clorídrico a 45°C por
75min (a) suspensão aquosa; (b) micrografia por MET (escala
200nm)..... 59
- Figura 6.10: Exemplos de nanofibras de celulose secas (a) por liofilização e (b)
em estufa com circulação de ar 63
- Figura 6.11: Difrátogramas de raios-X da fibra de origem bruta e de suas
respectivas nanofibras, extraídas com ácido sulfúrico a 60°C por 45
min (n60s); à 45°C por 75 min (n45s); extraídas com mistura de
ácidos a 45°C por 75 min (n45m) e extraídas com ácido clorídrico a
45°C por 75 min (n45c); secas em estufa com circulação de ar (-ar)
e liofilizadas (-liof.) 66
- Figura 6.12: Difrátogramas de raios-X da fibra de origem Na5 e de suas
respectivas nanofibras, extraídas com ácido sulfúrico a 60°C por 45
min (nNa560s); a 45°C por 75 min (nNa545s); extraídas com

mistura de ácidos à 45°C por 75 min (nNa545m) e extraídas com ácido clorídrico a 45°C por 75 min (nNa545c); secas em estufa com circulação de ar (-ar) e liofilizadas (-liof.).....	67
Figura 6.13: Difrátogramas de raios-X da fibra de origem Na10 e de suas respectivas nanofibras, extraídas com ácido sulfúrico a 60°C por 45 min (nNa1060); à 45°C por 75 min (nNa1045), secas em estufa com circulação de ar (-ar) e liofilizadas (-liof.).....	67
Figura 6.14: Difrátogramas de raios-X da fibra de origem Na15 e de suas respectivas nanofibras, extraídas com ácido sulfúrico a 60°C por 45 min (nNa1560); a 45°C por 75 min (nNa1545), secas em estufa com circulação de ar (-ar) e liofilizadas (-liof.).....	68
Figura 6.15: Difrátogramas de raios-X da fibra de origem Na17 e de suas respectivas nanofibras, extraídas com ácido sulfúrico a 60°C por 45 min (nNa1760s); a 45°C por 75 min (nNa1745s); extraídas com mistura de ácidos a 45°C por 75 min (nNa1745m) e extraídas com ácido clorídrico a 45°C por 75 min (nNa1745c); secas em estufa com circulação de ar (-ar) e liofilizadas (-liof.).....	68
Figura 6.16: Termogramas das nanofibras extraídas da fibra Na17 secas (a) por liofilização e (b) em estufa de circulação de ar	70
Figura 6.17: Temperaturas de início de degradação (T_{onset}) obtidas por TG para nanofibras secas por liofilização e em estufa com circulação de ar	71
Figura 6.18: Imagem dos corpos de prova (a) EVAp, (b) EVA+1NF, (c) EVA+3NF, (d) EVA+5NF e (e) EVA+7NF	72
Figura 6.19: Imagem dos corpos de prova (a) EVAp, (b) EVA+1F, (c) EVA+3F, (d) EVA+5F, (e) EVA+7F, (f) EVA+10F, (g) EVA+20F e (h) EVA+30F	73
Figura 6.20: Micrografia por MEV da superfície de fratura da matriz polimérica de EVA (EVA p).....	74
Figura 6.21: Micrografia por MEV do nanocompósito de EVA + 1NF	75
Figura 6.22: Micrografia por MEV do nanocompósito de EVA + 3NF	75
Figura 6.23: Micrografia por MEV do nanocompósito de EVA + 5NF	76

Figura 6.24: Micrografia por MEV do nanocompósito de EVA + 7NF	76
Figura 6.25: Micrografia por MEV do compósito de EVA + 1F	77
Figura 6.26: Micrografia por MEV do compósito de EVA + 3F	77
Figura 6.27: Micrografia por MEV do compósito de EVA + 5F	78
Figura 6.28: Micrografia por MEV do compósito de EVA + 7F	78
Figura 6.29: Micrografia por MEV do compósito de EVA + 10F	79
Figura 6.30: Micrografia por MEV do compósito de EVA + 20F	79
Figura 6.31: Micrografia por MEV do compósito de EVA + 30F	80
Figura 6.32: Espectro de absorção FTIR da matriz de EVA puro, da nanofibra e dos nanocompósitos	82
Figura 6.33: Espectro de absorção FTIR da matriz de EVA puro, da fibra tratada e dos compósitos com fibras	83
Figura 6.34: Curvas de termogravimetria dos nanocompósitos.....	85
Figura 6.35: Curvas de termogravimetria dos compósitos EVA - fibras de curauá.....	86
Figura 6.36: Curvas de DSC (1º aquecimento e resfriamento) dos nanocompósitos.....	87
Figura 6.37: Curvas de DSC (1º aquecimento e resfriamento) dos compósitos com fibras	89
Figura 6.38: Gráficos comparativos entre (a) $\tan \delta$ e (b) módulo E' dos nanocompósitos de EVA.....	90
Figura 6.39: Gráficos comparativos entre (a) $\tan \delta$ e (b) módulo E' dos compósitos de EVA com fibras	93
Figura 6.40: Curvas representativas de tensão em função da deformação dos compósitos com fibras e nanocompósitos	95
Figura 6.41: Gráfico viscosidade x taxa de cisalhamento dos compósitos de EVA com fibras de curauá ($T_{\text{ensaio}} = 150^{\circ}\text{C}$).....	98
Figura 6.42: Gráfico da relação entre o incremento da viscosidade com o teor de fibras no compósito.....	99
Figura 6.43: Gráfico viscosidade x taxa de cisalhamento dos nanocompósitos de EVA com nanofibras de celulose ($T_{\text{ensaio}} = 150^{\circ}\text{C}$).....	100

Figura 6.44: Índices de fluidez dos compósitos de EVA com fibras e nanofibras	101
Figura I.1: Amostra n60s – nanofibra extraída a partir da fibra bruta, hidrólise com ácido sulfúrico à 60°C por 45min (a) suspensão aquosa; (b) micrografia por MET (escala 100 nm) e (c) micrografia por AFM (escala 1 µm).....	115
Figura I.2: Amostra n45s - nanofibra extraída a partir da fibra bruta, hidrólise com ácido sulfúrico à 45°C por 75min (a) suspensão aquosa; (b) micrografia por MET (escala 100nm) e (c) micrografia por AFM (escala 1 µm).....	115
Figura I.3: Amostra n45m - nanofibra extraída a partir da fibra bruta, hidrólise com mistura de ácidos sulfúrico e clorídrico à 45°C por 75min (a) suspensão aquosa e (b) micrografia por MET (escala 100nm) ...	116
Figura I.4: Amostra n45c - nanofibra extraída a partir da fibra bruta, hidrólise com ácido clorídrico à 45°C por 75min (a) suspensão aquosa e (b) micrografia por MET (escala 100nm)	116
Figura I.5: Amostra nNa560s - nanofibra extraída a partir da fibra tratada com solução de NaOH 5%, hidrólise com ácido sulfúrico à 60°C por 45min (a) suspensão aquosa; (b) micrografia por MET (escala 100nm) e (c) micrografia por AFM (escala 2 µm)	117
Figura I.6: Amostra nNa1060 - nanofibra extraída a partir da fibra tratada com solução de NaOH 10%, hidrólise com ácido sulfúrico à 60°C por 45min (a) suspensão aquosa; (b) micrografia por MET (escala 100nm) e (c) micrografia por AFM (escala 2 µm)	117
Figura I.7: Amostra nNa1045 - nanofibra extraída a partir da fibra tratada com solução de NaOH 10%, hidrólise com ácido sulfúrico à 45°C por 75min (a) suspensão aquosa; (b) micrografia por MET (escala 100nm) e (c) micrografia por AFM (escala 2 µm)	118
Figura I.8: Amostra nNa1560 - nanofibra extraída a partir da fibra tratada com solução de NaOH 15%, hidrólise com ácido sulfúrico à 60°C por 45min (a) suspensão aquosa; (b) micrografia por MET (escala 100nm)	118

Figura I. 9: Amostra nNa1545 - nanofibra extraída a partir da fibra tratada com solução de NaOH 15%, hidrólise com ácido sulfúrico à 45°C por 75min (a) suspensão aquosa; (b) micrografia por MET (escala 50nm).....	119
Figura I.10: Amostra nNa1760s - nanofibra extraída a partir da fibra tratada com solução de NaOH 17,5%, hidrólise com ácido sulfúrico à 60°C por 45min (a) suspensão aquosa; (b) micrografia por MET (escala 200nm).....	119
Figura II.1: Curvas termogravimétricas das nanofibras extraídas da fibra bruta secas (a) por liofilização e (b) em estufa de circulação de ar	123
Figura II.2: Curvas termogravimétricas das nanofibras extraídas da fibra Na5 secas (a) por liofilização e (b) em estufa de circulação de ar	124
Figura II.3: Curvas termogravimétricas das nanofibras extraídas da fibra Na10 secas por liofilização e em estufa de circulação de ar.....	125
Figura II.4: Curvas termogravimétricas das nanofibras extraídas da fibra Na15 secas por liofilização e em estufa de circulação de ar.....	125
Figura III.1: Espectro de FTIR da fibra bruta de curauá	126
Figura III.2: Espectro de FTIR da fibra de curauá mercerizada com solução de NaOH 17,5%.....	126
Figura III.3: Espectro de FTIR da nanofibra obtida a partir da hidrólise da fibra Na17 em mistura de ácidos sulfúrico e clorídrico (2:1 v/v) à 45°C por 75min. Suspensão seca em estufa com circulação de ar - nNa1745m-ar.....	127
Figura V.1: Gráficos comparativos de $\tan \delta$ e módulo E' entre os compósitos e nanocompósitos com os mesmos teores de carga (a) $\tan \delta$ e (a') E' de compósitos com 1%, (b) $\tan \delta$ e (b') E' de compósitos com 3%, (c) $\tan \delta$ e (c') E' de compósitos com 5%, (d) $\tan \delta$ e (d') E' de compósitos com 7%.....	130

1 - INTRODUÇÃO

O curauá (*Ananas erectifolius*) é uma planta da região amazônica. Suas folhas são rígidas, eretas e com faces planas, podendo chegar a 1,5 m de comprimento e 5 cm de largura ^[1-3]. O processo de obtenção das fibras consiste em desfibrar as folhas, secá-las, amaciá-las e branqueá-las manual ou mecanicamente ^[1]. As fibras, extraídas das folhas, são relativamente macias e com elevada resistência mecânica. As fibras de curauá eram utilizadas pelos índios da região amazônica para fazer redes de dormir, cordas e linhas de pesca ^[1-4].

Atualmente vem crescendo o interesse da indústria, principalmente a automobilística, em compósitos poliméricos com fibras de curauá, e pesquisas vêm sendo realizadas para avaliar as propriedades desses compósitos. Os resultados obtidos até agora são bastante animadores, uma vez que as fibras de curauá apresentam resistência mecânica comparável à de fibras de sisal e juta. Além disso, compósitos com fibras de curauá apresentaram um substancial aumento de rigidez, com relação à matriz de referência. As fibras de curauá, assim como outras fibras lignocelulósicas, são constituídas por um feixe de filamentos, o que pode ajudar na aderência com a resina polimérica ^[5].

Nanofibras de celulose podem ser obtidas a partir de fibras de curauá por hidrólise ácida sob condições controladas, que destrói as regiões amorfas ao redor e entre as microfibrilas de celulose. Porém, não foram encontradas na literatura, publicações que reportassem a obtenção de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá.

A cinética da hidrólise na região amorfa é mais rápida do que na região cristalina, devido à maior permeabilidade da região amorfa ao ácido, mantendo os cristalitos de celulose intactos, resultando numa hidrólise seletiva das fibrilas de celulose, levando à formação dos nanocristais de celulose ^[6].

As nanofibras extraídas por hidrólise ácida, quando neutras, estão em suspensões aquosas, e dependendo do tipo de extração formam suspensões coloidais. Devido ao fato das nanofibras apresentarem alta tendência à

aglomeração, o método mais comumente utilizado pela literatura tem sido a preparação de nanocompósitos por *casting*, ou seja, a suspensão de nanofibras é misturada ao polímero, geralmente solúvel em água, e a mistura é seca lentamente ^[7]. Analogamente, as nanofibras podem ser dispersas em um solvente comum ao polímero, seguido de uma mistura mecânica de líquidos, com posterior evaporação do solvente ^[8; 9].

Neste trabalho, os objetivos foram a obtenção de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá, para que estas fossem incorporadas em uma matriz polimérica de EVA pelo processo de extrusão. O EVA apresenta temperatura de processamento relativamente baixa, entre 150 a 190°C, e a presença de grupos químicos (C=O) polares, torna possível a incorporação de fibras e nanofibras de celulose sem a necessidade da utilização de agentes compatibilizantes.

As propriedades dos nanocompósitos foram comparadas às de compósitos equivalentes preparados com fibras de curauá mercerizadas com comprimento milimétrico.

2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 - *Fibras lignocelulósicas*

No Brasil, existe uma grande variedade de fibras vegetais com diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas. A utilização de fibras naturais em substituição às fibras sintéticas como reforço de compósitos poliméricos é uma possibilidade bastante promissora, principalmente por serem biodegradáveis, atóxicas, de fonte renovável e por apresentarem baixo custo, o que condiz com os atuais esforços de proteção ao meio ambiente ^[10]. As fibras naturais vegetais, originadas ou não de resíduos, citadas na literatura especializada como potenciais modificadores de polímeros termoplásticos são: sisal, coco, juta, rami, curauá, bagaço de cana de açúcar, soja, açáí, taboa, etc. ^[11]

Fisicamente, cada fibra celulósica é composta por quatro partes: parede primária, espessa parede secundária, parede terciária e o lúmen. As paredes celulares são formadas de várias camadas de estruturas fibrilares, consistindo de fibrilas. Na parede primária, a fibrila tem uma estrutura reticulada. Na parede secundária exterior, que está localizada no interior da parede primária, as fibrilas estão arrançadas em espiral, com um ângulo de 40° (para a fibra de sisal) em relação às células axiais. As fibrilas, no interior da parede secundária, formam um ângulo menor, 18 a 25°. A parede terciária, fina, mais profunda, tem a estrutura fibrilar paralela às células axiais e inclui o lúmen. As fibrilas são construídas de microfibrilas com espessura de aproximadamente 20 nm, que por sua vez são compostas de cadeias de celulose com espessura de 0,7 nm e comprimento de poucos micrometros ^[12]. A **figura 2.1** mostra um esquema da estrutura física das fibras lignocelulósicas.

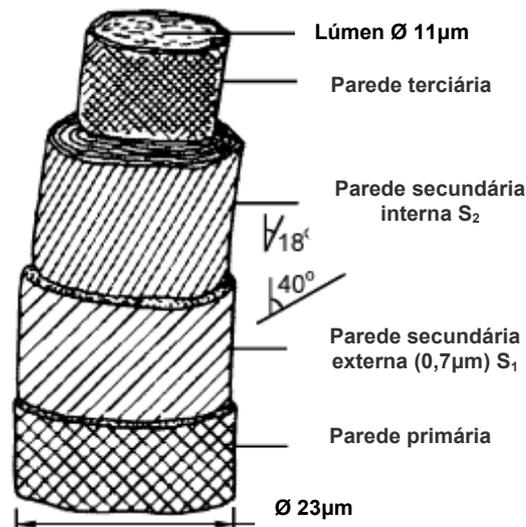


Figura 2.1: Estrutura física da fibra lignocelulósica ^[12]

As características das fibras dependem das propriedades dos constituintes individuais, da estrutura fibrilar e das lamelas ^[12]. As células fibrilares, em termos de composição química, estão ligadas através de lamelas médias, que consistem em celulose, hemicelulose, lignina e uma pequena quantidade de graxas e gorduras ^[13]. O teor de cada um desses componentes é variável em função da origem da fibra.

A massa seca das plantas consiste em aproximadamente de 45 a 50% de celulose, podendo variar para o algodão (90%) e para a fibra de colmo (30%), por exemplo ^[14].

As plantas contêm extrativos que são grupamentos químicos da parede celular, principalmente graxas, gorduras, ácidos graxos, fenóis, terpenos, esteróides, resinas, etc., existindo como monômeros, dímeros e polímeros ^[14].

Existem alguns fatores que afetam as propriedades das fibras, como por exemplo, a região da planta em que a fibra foi retirada, a idade da planta quando a fibra foi colhida, como a fibra foi isolada e a permeabilidade e higroscopicidade da parede celular da planta. Fibras retiradas da folha, do caule ou das raízes apresentam diferentes propriedades físico-químicas ^[14].

As fibras naturais possuem ampla aplicação, abrangendo desde aplicações clássicas na indústria têxtil, como em reforço em matrizes

poliméricas, dentre outras aplicações ^[11]. A seguir é feita uma breve descrição dos componentes majoritários das fibras lignocelulósicas.

2.1.1 - Celulose

A celulose é o componente orgânico mais abundante na terra, sendo um polissacarídeo de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$. A unidade repetitiva da celulose é composta por duas moléculas de glucose eterificadas por ligações β -1,4-glucosídicas, conhecidas como celobiose, que contém seis grupos hidroxila estabelecendo interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular. Devido a essas ligações de hidrogênio há uma forte tendência de a celulose formar cristais que a tornam completamente insolúveis em água e na maioria dos solventes orgânicos ^[6; 15-16]. Além disso, essas ligações podem melhorar a interação entre polímero e fibra em compósitos poliméricos ^[6; 17].

A celulose pode ser encontrada em diversas fontes: ^[18]

- a. Algas marinhas, como a valônia que possui longas microfibrilas;
- b. Pêlos de frutos – pericarpo: algodão, casca de côco;
- c. Fibras de floema-líber, como: juta, linho, cânhamo, rami, etc.;
- d. Gramíneas-monocotilêdoneas - esparto, bagaço de cana, bambu, palhas de cereais, etc.;
- e. Madeiras utilizadas comercialmente, de fibras longas e fibras curtas.

Os grupos hidroxilas (OH) são responsáveis pelo comportamento físico e químico da celulose, sendo capazes de formar ligações de hidrogênio, em função do seu posicionamento na unidade glucosídica. A **Figura 2.2** ilustra a disposição das moléculas de celulose para a formação de microfibrilas ^[18].

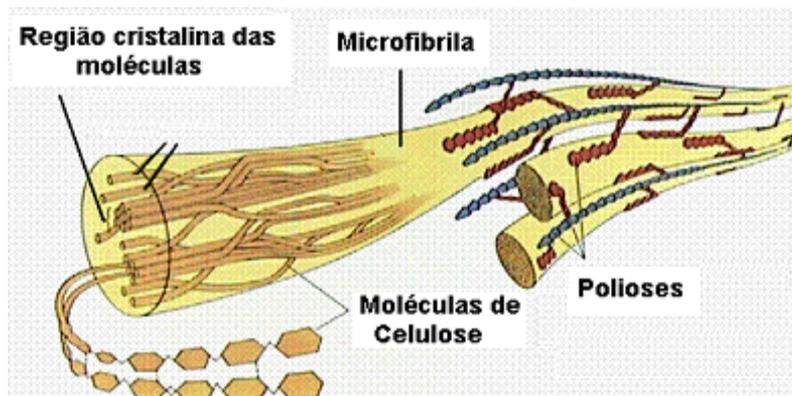


Figura 2.2: Ilustração esquemática da interação das moléculas de celulose ^[18].

Os feixes de cadeias moleculares são unidos por ligações de hidrogênio intermoleculares. A **Figura 2.3** mostra moléculas de celulose unidas por ligações β -D-glucose e locais de formação das ligações de hidrogênio nas moléculas.

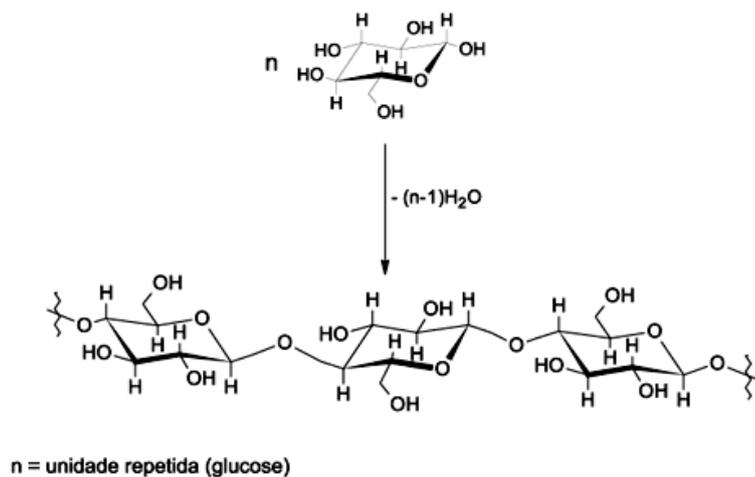


Figura 2.3: Cadeia de celulose pela união de β -D-glucose ^[19].

Existem seis estruturas cristalinas da celulose: celulose I, celulose II, celulose III₁, celulose III₂, celulose IV₁ e celulose IV₂. Entre essas seis estruturas cristalinas, a celulose I é a mais estudada, pois sua estrutura cristalina é a forma encontrada na natureza, ou seja, é a forma nativa da celulose. Celulose II, a segunda estrutura mais estudada, é obtida a partir da celulose I por dois processos: mercerização (tratamento com NaOH) ou

regeneração (solubilização da celulose I em algum solvente, seguido de precipitação com a adição de água). Celuloses III₁ e III₂ são formadas pelo tratamento da celulose I e II com amônia ou algumas aminas. Celuloses IV₁ e IV₂ respectivamente, são obtidas pelo aquecimento das celuloses III₁ e III₂ em glicerol a 206°C [20-22].

No processo de mercerização, não ocorre solubilização da celulose, e a estrutura das fibras é mantida. Quando a amostra de celulose I é tratada com solução alcalina, esta incha de acordo com o tipo e concentração da solução. Ou seja, em baixas concentrações da solução alcalina, somente os maiores poros da celulose são ocupados pelos cátions de Na⁺, mas em concentrações maiores, estes cátions podem chegar mais facilmente nos poros menores. O Na⁺ possui um diâmetro suficiente para penetrar e alargar desde os menores poros até o espaçamento basal entre os planos cristalinos da celulose, e avançar por eles. Após lavagem extensiva com água, os íons Na⁺ são removidos e outro tipo de reticulado cristalino se forma, dando origem à celulose II. A célula unitária da celulose tem geometria monoclinica, com a=8,3; b=10,3; c=7,9Å; β=84° (para celulose I) e a=8,1; b=10,3; c=9,1Å; β=62° (para celulose II). Apesar das mudanças nas dimensões da célula unitária da celulose, as moléculas estão aproximadamente alinhadas na direção 101, tendendo a formação de cristais conformados de estrutura lamelar [23-24].

Diferenças entre os padrões de ligações de hidrogênio são devidas às mudanças na conformação hidroximetil e à polaridade das cadeias [20]. Termodinamicamente, os cristais de celulose II são mais estáveis que os de celulose I [23].

2.1.2 - Hemicelulose

O termo hemicelulose ou poliose refere-se a uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molecular, os quais estão intimamente associados à celulose e à lignina nos tecidos vegetais.

A fração de hemicelulose das plantas consiste de polissacarídeos com menor grau de polimerização que a celulose, contendo alguns tipos de açúcares como D-xilopirranose, D-glicopirranose, D-galactopirranose,

L-arabinofuranose, D-manopiranoose e D-ácido glicopiranoselurônico, com menores quantidades de outros açúcares (**figura 2.4**). Os monômeros são ligados por ligações β -(1-4) com pontos de ramificação (1-2), (1-3) e/ou (1-6). As hemiceluloses normalmente consistem de mais de um tipo de unidade de açúcar e são referidas pelos que contém, por exemplo, galactoglucamana, arabinogalactana, etc. As hemiceluloses também contêm grupos substituintes acetil e metil ^[13-14].

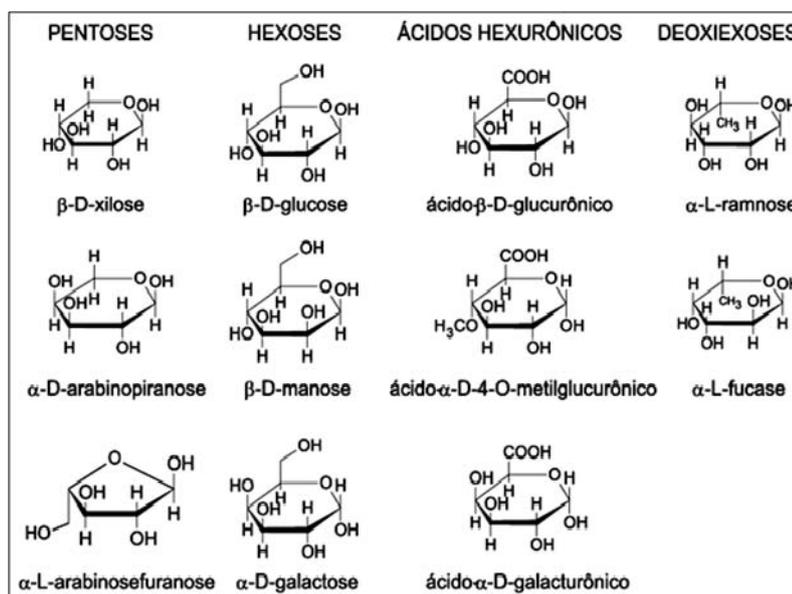


Figura 2.4: Açúcares que compõem as unidades de hemicelulose ^[19].

Devido à ausência de cristalinidade, sua baixa massa molecular e sua configuração irregular e ramificada, as polioses absorvem água facilmente. Este fato contribui para o intumescimento, a mobilidade interna e o aumento de flexibilidade das fibras, além do aumento da área específica ou de ligação das fibras ^[18].

A combinação de celulose e hemicelulose, maior porção de carboidratos da planta, é chamada de holocelulose. Esta corresponde a 65-70% do peso seco da planta. A holocelulose, por ser formada por celulose e hemicelulose, é rica em grupos hidroxilas, responsáveis pela absorção de umidade e pelas ligações de hidrogênio ^[14].

2.1.3 - Lignina

A lignina é uma macromolécula amorfa, aromática, distribuída pela parede secundária da célula, com alta concentração no meio da lamela. Está associada com a celulose e a hemicelulose na composição de materiais lignocelulósicos. É um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil ^[25].

As funções da lignina nas plantas são, entre outras, aumentar a rigidez da parede celular, unir as células umas às outras, reduzir a permeabilidade da parede celular à água, e protegê-las contra microorganismos (sendo essencialmente fenólica, a lignina age como um fungicida ^[18]. Ligninas são também associadas com a formação da hemicelulose, em alguns casos formando o complexo lignina-carboidrato, que são resistentes à hidrólise mesmo sob condições de polpação ^[14; 19].

As ligações éteres dominam a união entre as unidades da lignina, que apresenta um grande número de interligações. Esta resina amorfa atua como um cimento entre as fibrilas e no interior das fibras. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose ^[25].

Na **figura 2.5** é apresentada a estrutura química da lignina.

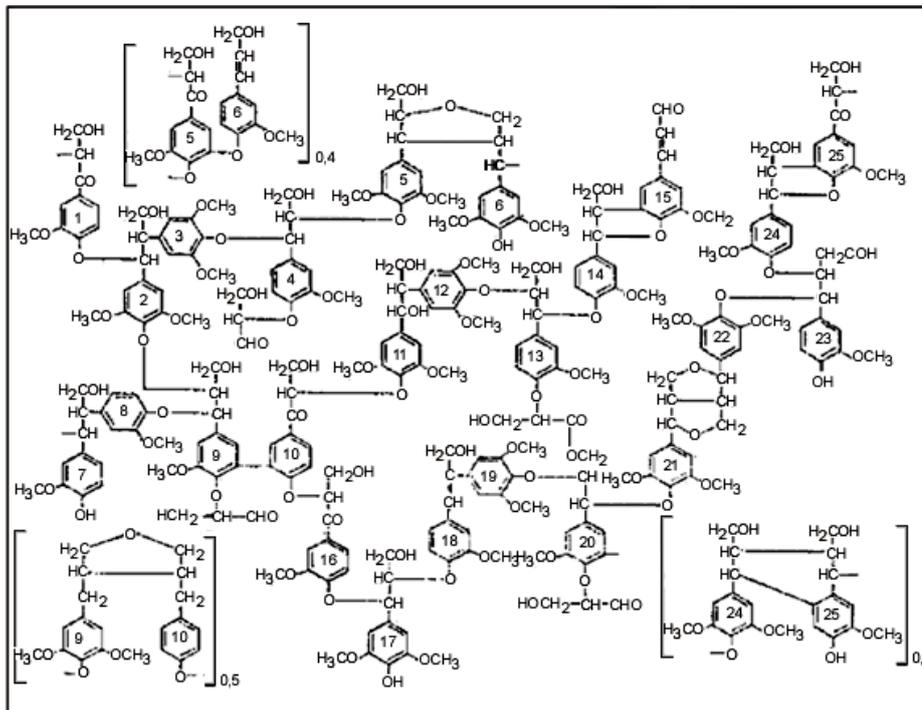


Figura 2.5: Estrutura geral da lignina [26]

2.1.4 - Fibras de curauá

Curauá, *Ananas erectifolius*, é uma planta da região amazônica, cujas fibras têm grande potencial de aplicação na indústria. A **figura 2.6** apresenta uma planta de curauá, cujas folhas são rígidas e eretas, podendo chegar a 1,5m de altura e 5 cm de largura [27].



Figura 2.6: Planta de curauá, mostrando folhas e fruto

Existem quatro variedades do curauá: branco, roxo, vermelho e branco brilhante. Os mais comuns são o curauá roxo com folhas roxo-avermelhadas e o branco, com folhas verde-claro ^[1].

O processo de obtenção das fibras consiste na desfibrção das folhas, ou seja, uma raspagem das folhas para retirada da mucilagem, seguida de secagem, amaciamento e clareamento das fibras. Este processo pode ser feito manual ou mecanicamente, produzindo fibras de curauá macias e resistentes. O resíduo do processo de desfibrção, chamado de mucilagem, é rico em celulose, podendo ser utilizado como ração animal ^[27]; e a toxina encontrada na mucilagem promove sua utilização para produzir bactericidas ^[1], entre outras aplicações.

Atualmente as fibras de curauá têm sido utilizadas para preparação de compósitos poliméricos, principalmente para a indústria automobilística, gerando uma demanda para os produtores dessas fibras, na região norte do país ^[27].

2.2 - Nanofibras de Celulose

Nanofibras de celulose podem ser isoladas a partir de diferentes fontes, ou fibras lignocelulósicas, podendo apresentar dimensões e estruturas diversas para sua célula unitária, originando diferentes polimorfos de celulose. Devido a diferentes procedências e condições de processos de isolamento, embora constituídas por moléculas de celulose, as nanofibras podem apresentar particularidades nas suas características dimensionais e superficiais e, conseqüentemente, no seu desempenho como partícula de reforço em matrizes poliméricas ^[25].

Como esquematizado na **figura 2.7**, pode-se observar que os principais processos de isolamento das nanofibras são químicos (com emprego de ácidos fortes) e/ou mecânicos. Esses processos se apóiam no fato de que as regiões cristalinas são insolúveis em ácidos, nas condições em que estes são empregados. Isso se deve à inacessibilidade que as mesmas apresentam pela elevada organização das moléculas de celulose na sua nanoestrutura. Por outro lado, a desorganização natural das moléculas de celulose nas regiões

amorfos favorece a acessibilidade dos ácidos e conseqüentemente a hidrólise das cadeias de celulose presentes nestas regiões. Assim, o isolamento das nanofibras de celulose é facilitado pela cinética de hidrólise mais rápida apresentada pelas regiões amorfas em relação às regiões cristalinas ^[25].

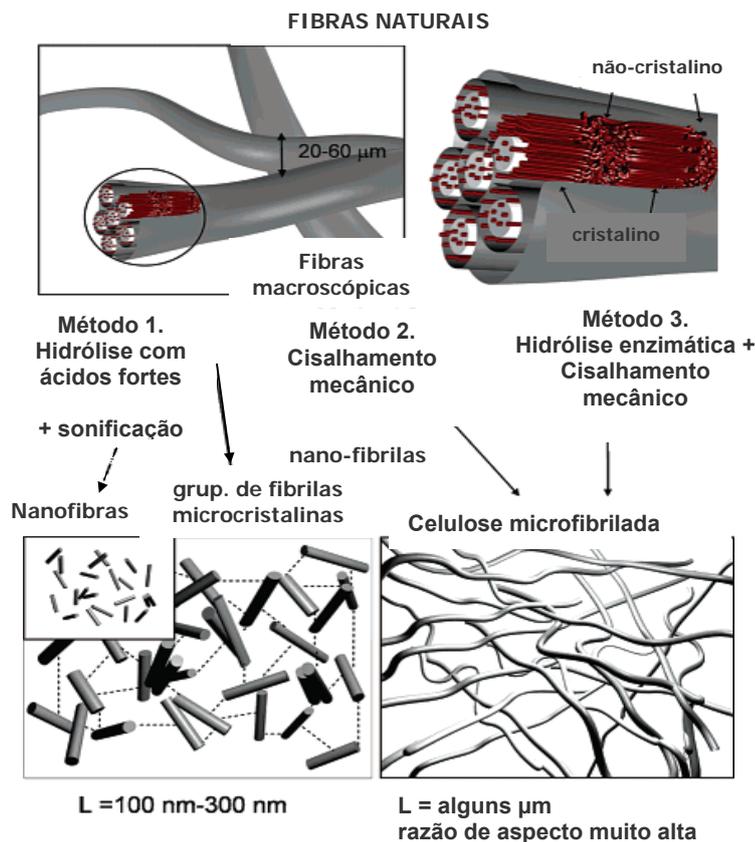


Figura 2.7: Visualização de métodos para obtenção de nanofibras de celulose a partir da fibra lignocelulósica, adaptada de Pääko et al., 2007 ^[3]

O processo para isolamento das nanofibras a partir de matérias primas celulósicas consiste de várias etapas, tendo início no pré-tratamento da fibra, que envolve o processo de branqueamento ou mercerização desta, para a remoção dos constituintes não celulósicos, passando pela hidrólise, centrifugação, neutralização por diálise e podendo chegar à filtração da suspensão de nanofibras obtida ^[25].

2.3 - EVA (copolímero de Etileno-co-Acetato de Vinila)

O copolímero poli [etileno-co-(acetato de vinila)] (EVA) é formado pelo encadeamento de seqüências aleatórias de meros originários do etileno e do acetato de vinila.

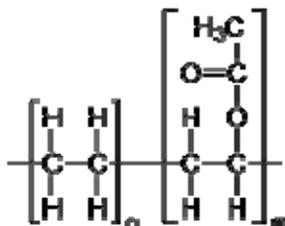


Figura 2.8: Representação da estrutura molecular do EVA [28]

Suas propriedades são geralmente intermediárias, quando comparadas as dos componentes puros, dependendo da proporção de cada mero. Conseqüentemente, sua morfologia é complexa, composta por uma fase cristalina (unidades etilênicas), uma região interfacial (segmentos etilênicos e segmentos de acetato de vinila), e uma fase amorfa (segmentos etilênicos e unidades de acetato de vinila) [28].

As propriedades do EVA variam de acordo com o teor de acetato de vinila (VA) no copolímero; pequenos teores levam a propriedades similares às do polietileno de baixa densidade (PEBD), enquanto que altos teores de VA levam a propriedades próximas às de elastômeros. Os grupos acetato limitam a capacidade de cristalização do PE, resultando num material com menor módulo de elasticidade, porém com maior transparência [29].

O EVA apresenta temperatura de processamento na faixa de 150 a 190°C, dependendo do teor de comonômero [30]. Este fato, aliado à presença de grupos químicos (C=O) polares, torna possível a incorporação de fibras e nanofibras de celulose, sem risco eminente de degradação termo-oxidativa da celulose.

2.4 - Compósitos Poliméricos

Nos compósitos poliméricos, a adição de grandes quantidades de cargas (geralmente entre 10 e 40%) como carbonato de cálcio, esferas de vidro e

talco, podem levar a aumentos significativos nas propriedades mecânicas dos compósitos. Um aumento adicional das propriedades mecânicas pode ser alcançado com o uso de cargas com alta razão de aspecto (L/D), ou seja, com o comprimento (L) maior que o diâmetro (D), como fibras de vidro, de carbono e kevlar. Quanto maior a razão de aspecto da carga, maior a área superficial de contato com a matriz polimérica, e se houver boas interações interfaciais, maior será o reforço proporcionado, pois a transferência de tensões da matriz para a carga será mais efetiva ^[29].

A utilização de fibras vegetais como reforço em matrizes poliméricas é uma maneira de melhorar algumas propriedades dos polímeros, com a introdução de fibras rígidas e fortes ^[31]. Fibras tradicionalmente cultivadas para a indústria têxtil como algodão, sisal, juta, linho, cânhamo, etc., estão sendo aplicadas como reforço em polímeros, para formação de compósitos utilizados pela indústria moveleira e da construção civil. O baixo custo associado à baixa densidade e ao fato de que compósitos com fibras naturais poderem ser reciclados pelos métodos tradicionais de reciclagem de polímeros, são algumas das vantagens dessas fibras sobre as sintéticas ^[27].

No entanto, as propriedades dos materiais compósitos dependem fortemente da qualidade da interface entre a fibra e a matriz. Se a matriz for hidrofílica, a absorção de água induzirá ao enfraquecimento da interface e conduzirá à falha mecânica. No entanto, muitas das matrizes utilizadas são hidrofóbicas e as propriedades interfaciais entre a matriz polimérica e a fibra lignocelulósica são fracas ^[32].

Por essas razões, as fibras são sujeitas a modificações superficiais, para melhorar a interação matriz / fibra, através de ligações covalentes, dando melhor adesão e formando compósitos de alto desempenho ^[32].

Os grupos hidroxilas das fibras naturais podem estar envolvidos em ligações de hidrogênio entre si, reduzindo a ligação com a matriz. Porém, modificações químicas na superfície da fibra podem melhorar características superficiais como molhabilidade, adesão, tensão superficial e porosidade. ^[33]

As fibras vegetais normalmente têm a superfície coberta por substâncias cerosas, que geralmente possuem baixa tensão superficial, dificultando a

interação com a matriz polimérica. A incompatibilidade das fibras de celulose polar com a matriz termoplástica apolar resulta em material com baixa adesão, obtendo conseqüentemente, um compósito com baixas propriedades mecânicas [33-34].

Diversos tipos de tratamentos têm sido estudados para melhorar a adesão entre o polímero e a fibra, como tratamentos químicos (mercerização), fotoquímicos, plasma, corona, laser, raios gama, etc. [12; 33].

A mercerização é uma das maneiras de melhorar a interação da fibra com a matriz polimérica, ou seja, remove as substâncias cerosas e a camada de cutícula da fibra, com a utilização de reagentes alcalinos, tornando a fibra mais hidrofóbica, semelhante aos polímeros sintéticos [33; 35].

A fibra mercerizada tem seu diâmetro e suas propriedades mecânicas reduzidas, pois a estrutura química da celulose da fibra muda parcialmente de celulose I para celulose II [36], dependendo das condições do processo de mercerização. A ação dos compostos alcalinos ocorre através da desestruturação dos complexos lignocelulósicos, solubilizando a hemicelulose, e aumentando a cristalinidade da fibra, devido à remoção de substâncias amorfas, como a lignina [34; 37]. A remoção dos materiais que tem função de cimento facilita a exposição de grupos hidroxilas na superfície da fibra melhorando a interação entre a fibra e a matriz polimérica [34; 38].

Com a mercerização, as fibras elementares são também separadas dos feixes de fibras, aumentando a superfície de contato, facilitando a adesão à matriz e melhorando a dispersão das fibras no compósito. As fibras, após o tratamento alcalino, tornam-se mais ásperas, o que favorece a adesão desta com a matriz polimérica [34; 39-40].

As irregularidades na superfície da fibra desempenham uma importante função na interação mecânica na interface matriz-fibra. Interações como forças de Van der Waals, interações dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio, etc. determinam a extensão da ligação física. As mudanças físicas após o tratamento químico podem interferir nas forças adesivas das fibras na matriz, melhorando as propriedades interfaciais do compósito [12; 33; 41].

Fibras de curauá apresentam propriedades físicas e mecânicas que superam as das fibras de sisal, juta e côco, mais utilizadas em compósitos poliméricos ^[1]. As fibras de curauá apresentam resistência à tração superiores a 400 MPa ^[27], dessa forma, estas também estão sendo aplicadas em resinas poliméricas, como polietileno, polipropileno, poliamidas, poliuretanas, entre outras, para composição de compósitos ^[42]. E os compósitos reforçados com essas fibras têm apresentado boas propriedades mecânicas, com aumento da resistência e rigidez ^[5; 27; 43].

2.4.1 - Teoria do reforçamento mecânico em compósitos

Micromecânica / Predição das propriedades mecânicas

A micromecânica pode ser definida como o estudo detalhado do comportamento mecânico de compósitos, onde a interação interfacial entre a fibra e a matriz é examinada em escala microscópica. Vários aspectos de um compósito fibroso devem ser examinados, sendo de grande importância a predição de suas propriedades mecânicas ^[44]. Um dos principais efeitos da incorporação de fibras de reforço numa matriz polimérica é o de aumentar o módulo de rigidez e a resistência mecânica do polímero. O tratamento teórico mais simplificado destes efeitos é baseado na “Regra de Misturas”, onde numa primeira aproximação, o módulo elástico longitudinal no compósito na direção paralela às fibras é dado por ^[45]:

$$E_c = E_f \cdot \phi_f + E_m(1 - \phi_f) \quad (2.1)$$

Onde E_c , E_f e E_m são os módulos do compósito, da fibra e da matriz, respectivamente e ϕ_f é a fração volumétrica da fibra. A Equação 2.1 é válida para compósitos com fibras longas (ou contínuas) alinhadas numa única direção, ensaiados na direção de orientação das fibras, sendo considerados os seguintes aspectos ^[45]:

- Perfeita adesão entre os componentes que formam o compósito;
- As seções planas do compósito permanecem planas após a deformação;
- Não existem vazios no compósito;
- Fibra e matriz têm comportamento elástico linear até a ruptura;
- Cada componente possui a mesma razão de Poisson.

2.4.1.1 - Cálculo teórico do módulo elástico de compósitos unidirecionais

Considerando os dois modelos de arranjos geométricos em um compósito com fibras unidirecionais, conforme ilustrado na **Figura 2.9**, pode-se assumir que, com a aplicação de uma força P no compósito (na direção de orientação das fibras) conforme ilustrado pela **Figura 2.9a**, cada componente sofrerá o mesmo deslocamento longitudinal Δl . Assim, a deformação em cada componente (fibra, matriz e compósito respectivamente) será igual:

$$\varepsilon_f = \varepsilon_m = \varepsilon_{cl} = \frac{\Delta l}{l} \quad (2.2)$$

Onde ε_{cl} é a deformação no compósito na direção longitudinal.

Esta situação é chamada de estado de isodeformação ou Critério de Voigt. Se a fibra e a matriz forem elásticas, pode-se relacionar a tensão nos dois componentes com a deformação, através do módulo de Young:

$$\sigma_f = E_f \cdot \varepsilon_{cl} \quad \text{e} \quad \sigma_m = E_m \cdot \varepsilon_{cl} \quad (2.3)$$

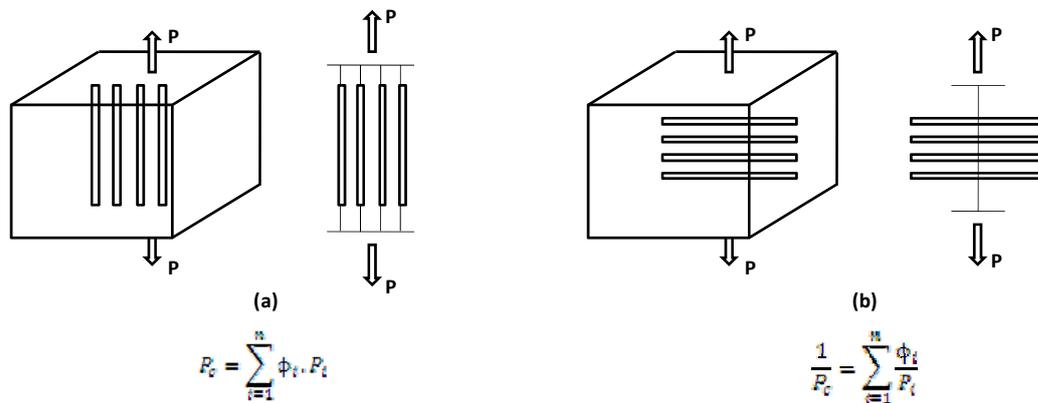


Figura 2.9: Modelos de (a) isodeformação (Modelo de Voigt) e (b) isotensão (Modelo de Reuss) ^[45].

O valor limite superior do módulo de elasticidade do compósito na direção paralela à direção das fibras, onde os índices m e f referem-se, respectivamente, à matriz e à fibra, Φ_f é a fração volumétrica de fibras no compósito e E_{cl} refere-se ao módulo do compósito na direção longitudinal (direção de orientação das fibras):

$$E_{cl} = E_f \cdot \phi_f + E_m \cdot (1 - \phi_f) \quad (2.4)$$

A Equação 2.4 mostra que o módulo do compósito é proporcional à fração volumétrica dos componentes individuais. Pode também ser utilizada para prever outras propriedades do compósito tais como densidade, condutividade térmica e elétrica na direção de orientação das fibras.

Para o cálculo da resistência à tração, a lei das misturas também é válida, equação 2.5 ^[44-45]:

$$\sigma_c = \sigma_f v_f + \sigma_m v_m \quad (2.5)$$

Onde σ_c é a tensão máxima do compósito, σ_f é a tensão máxima da fibra e σ_m é a tensão máxima da matriz.

Quando as fibras não são contínuas, e devido à existência de uma tensão não uniforme ao longo da fibra, a resistência à tração é dada pela equação 2.6 [46; 47].

$$\sigma_c = \sigma_f \phi_f + \sigma'_m (1 - \phi_f) \quad (2.6)$$

Onde σ'_m é a tensão na matriz correspondente à deformação na ruptura da fibra. A **Figura 2.10** ilustra as relações tensão-deformação para a fibra, matriz e compósito.

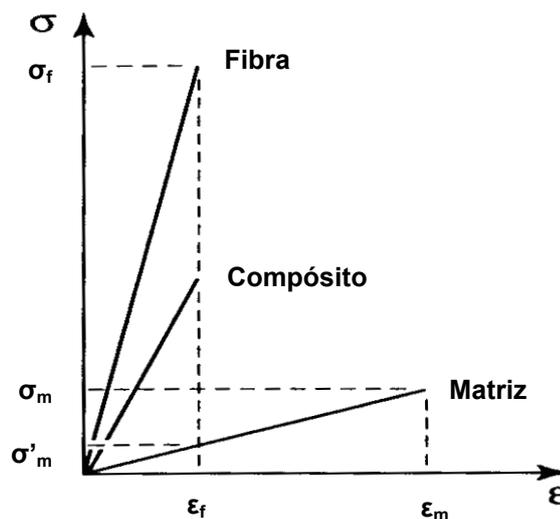


Figura 2.10: Curvas tensão-deformação para a fibra, matriz e compósito [46]

Para a solução da equação 2.7, a fração volumétrica das fibras (Φ_f) deve ser maior que a fração volumétrica crítica ($\Phi_{f,crit}$) para que as fibras reforcem o compósito. E a fração volumétrica crítica de fibras no compósito pode ser calculada a partir da equação 2.7 [45]:

$$\phi_{f,crit} = \frac{\sigma_m - \sigma'_m}{\sigma_f - \sigma'_m} \quad (2.7)$$

Para frações volumétricas menores que $\Phi_{f,crit}$, o comportamento do compósito não deve seguir a equação 2.7, pois pode não haver quantidade de fibras suficiente ($\Phi_{f,min}$) para controlar a elongação da matriz. Assim, a matriz domina o compósito, sendo a única a contribuir na resistência do compósito.

O compósito irá se romper após a ruptura das fibras se:

$$\sigma_c = \sigma_f \phi_f + \sigma'_m (1 - \phi_f) \geq \sigma_m (1 - \phi_f) \quad (2.8)$$

A fração volumétrica mínima de fibras no compósito ($\Phi_{f \min}$) pode ser calculada a partir da equação 2.9 [46]:

$$\phi_{f \min} = \frac{\sigma_m - \sigma'_m}{\sigma_f + \sigma_m - \sigma'_m} \quad (2.9)$$

A partir da **figura 2.11**, pode-se observar que quando $\Phi_f < \Phi_{f \min}$, a resistência do compósito é controlada pela deformação da matriz, sendo na verdade, menor que a da matriz. Quando $\Phi_{f \min} < \Phi_f < \Phi_{f \text{ crit}}$, a resistência do compósito é controlada pela deformação da fibra, mas a resistência do compósito é ainda menor que a da matriz. Somente quando $\Phi_f > \Phi_{f \text{ crit}}$, o compósito ganha resistência devido ao reforço exercido pelas fibras [45].

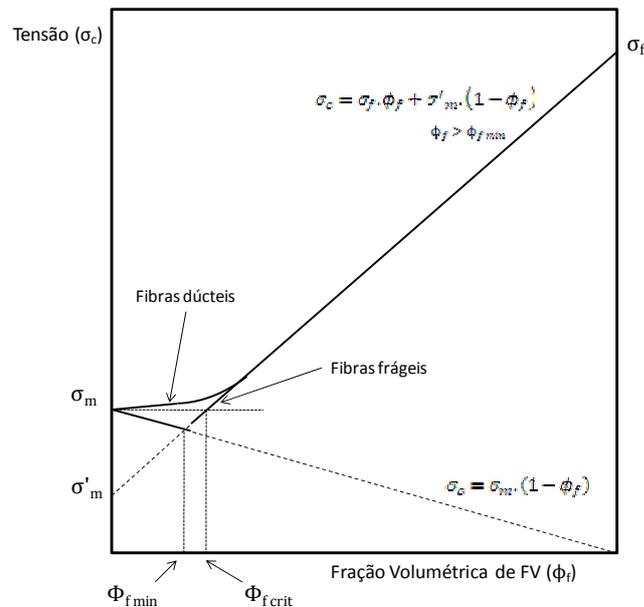


Figura 2.11: Frações volumétricas mínima ($\Phi_{f \min}$) e crítica ($\Phi_{f \text{ crit}}$) para reforçamento [45].

Para as propriedades na direção transversal, pode-se representar um compósito unidirecional como o da **Figura 2.12b**. Aplicando ao compósito uma força na direção transversal à direção de orientação das fibras tem-se a condição em que as tensões são iguais, tanto nas fibras como na matriz, representando o chamado estado de isotensão ou Critério de Reuss.

Assim:

$$\sigma_{ct} = \sigma_f = \sigma_m \quad \text{e} \quad \varepsilon_{ct} = \varepsilon_f + \varepsilon_m \quad (2.10)$$

Onde σ_{ct} e ε_{ct} são, respectivamente, a resistência e a deformação do compósito na direção transversal.

O deslocamento do compósito Δt_c na direção de sua espessura t_c é a soma dos deslocamentos dos componentes, ou seja, $\Delta t_c = \Delta t_f + \Delta t_m$. Dividindo por t_c tem-se a deformação do compósito na direção transversal:

$$\varepsilon_{ct} = \left(\frac{\Delta t_c}{t_c} \right) = \left(\frac{\Delta t_m}{t_c} \right) + \left(\frac{\Delta t_f}{t_c} \right) \quad (2.11)$$

Sendo $\Delta t_m = \varepsilon_m \cdot t_m$ e $\Delta t_f = \varepsilon_f \cdot t_f$:

$$\varepsilon_{ct} = \varepsilon_m \cdot \left(\frac{t_m}{t_c} \right) + \varepsilon_f \cdot \left(\frac{t_f}{t_c} \right) \quad (2.12)$$

Para uma dada seção transversal do compósito, as frações volumétricas da matriz e da fibra são respectivamente: $\Phi_m = (t_m/t_c)$ e $\Phi_f = (t_f/t_c)$. Dessa forma:

$$\varepsilon_{ct} = \varepsilon_m \cdot \phi_m + \varepsilon_f \cdot \phi_f \quad (2.13)$$

Considerando que os componentes (polímero e fibra) são elásticos, com relação ao comportamento linear tensão-deformação, e que $\sigma_{ct} = \sigma_f = \sigma_m$, então:

$$\frac{1}{E_{ct}} = \frac{\phi_f}{E_f} + \frac{\phi_m}{E_m} \quad \text{ou} \quad E_{ct} = \frac{E_f \cdot E_m}{E_m \cdot \phi_f + E_f \cdot (1 - \phi_f)} \quad (2.14)$$

A **Figura 2.12** mostra a relação entre o módulo do compósito e a fração volumétrica de fibras para os dois modelos, sendo o modelo de Voigt (isodeformação) representado pela curva E_{cl} e o modelo de Reuss (isotensão) representado pela curva E_{ct} . Esses são, respectivamente, a rigidez máxima e mínima do compósito, a uma dada concentração de fibras. Deve-se lembrar que estas relações são obtidas a partir de aproximações simplificadas, desconsiderando, por exemplo, a existência de vazios no compósito.

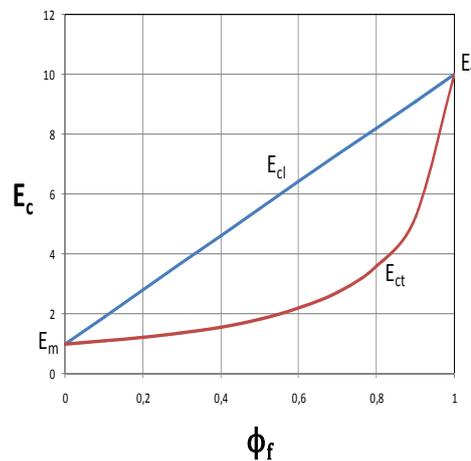


Figura 2.12: Dependência do módulo elástico longitudinal (E_{cl}) e transversal (E_{ct}) do compósito em relação à fração volumétrica de fibras (ϕ_f)^[45].

2.4.1.2 - Transferência de tensão em compósitos reforçados com fibras curtas

Um esquema de uma fibra de alto módulo, embebida em uma matriz de baixo módulo pode ser observado na **Figura 2.13**.

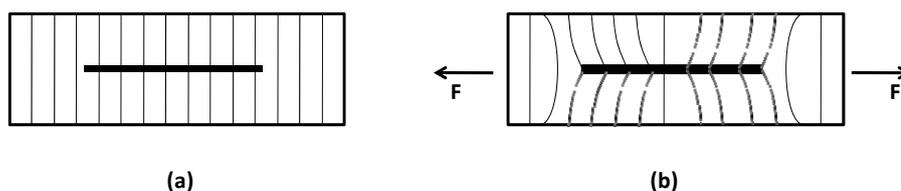


Figura 2.13: Esquema de uma fibra de alto módulo embebida numa matriz de baixo módulo.

A **Figura 2.13(a)** mostra o compósito não tensionado (sem aplicação de forças externas) enquanto que a **Figura 2.13(b)** representa o carregamento uniaxial do compósito. Neste último caso, a fibra e a matriz sofrerão deslocamentos axiais localmente diferentes devido à diferença de módulo elástico existente entre os dois componentes. Diferenças de deslocamentos axiais entre as fibras e a matriz significam que deformações cisalhantes são produzidas na matriz em planos e direção paralelos ao eixo da fibra. Assim, as linhas inicialmente paralelas apresentam-se distorcidas. A transferência de tensão ocorre através dessa deformação cisalhante na matriz.

Em compósitos, a carga não é aplicada diretamente na fibra, mas sim aplicada na matriz e transmitida às fibras através dos seus finais e também através da superfície das fibras. Quando o comprimento da fibra é muito maior que o comprimento acima do qual a transferência de tensão ocorre, os efeitos das extremidades podem ser negligenciados e a fibra pode ser considerada contínua. No caso dos compósitos com fibras curtas, os efeitos das extremidades finais não podem ser negligenciados e as propriedades do compósito são funções do comprimento da fibra ^[45].

Assumindo que a matriz ao redor das fibras é um material rígido perfeitamente plástico (com a tensão de cisalhamento não variando com a deformação em cisalhamento), a tensão de cisalhamento interfacial é constante ao longo do comprimento da fibra e é igual à tensão de escoamento da matriz em cisalhamento τ_y . Então:

$$\sigma_f = \frac{2 \cdot \tau_y \cdot x}{r_f} \quad (2.15)$$

Onde σ_f é a tensão na fibra na direção axial; τ_y é a tensão de cisalhamento na interface fibra-matriz e r_f é o raio da fibra.

Para fibras curtas, a tensão máxima na fibra ocorre na metade do comprimento da fibra ($x = l_f/2$). Portanto:

$$\sigma_{f\max} = \frac{\tau_y \cdot l_f}{r_f} \quad (2.16)$$

Onde l_f é o comprimento da fibra.

Porém, se a tensão na fibra tiver um valor limitante, a Equação 2.16 não pode prevê-la. O valor limitante da tensão na fibra é a tensão que poderia ser aceita por uma fibra contínua ou com comprimento infinito, para uma dada tensão aplicada ao compósito. Assumindo que $\varepsilon_c = \varepsilon_f = \varepsilon_m$, para fibras contínuas carregadas ao longo de seus eixos, pode-se mostrar que a tensão máxima na fibra é dada por:

$$\sigma_{f\text{máx}} = \frac{\sigma_c \cdot E_f}{E_c} \quad (2.17)$$

Onde σ_c é a tensão aplicada no compósito, e E_c o módulo do compósito. O comprimento mínimo da fibra, no qual a máxima tensão na fibra ($\sigma_{f\text{máx}}$) pode ser atingida, pode ser definido como um comprimento de transferência de tensão (l_t).

O comprimento de fibra crítico (l_{crit}), independente da tensão aplicada, pode ser definido como o comprimento mínimo de fibra no qual a resistência da fibra (σ_f) pode ser atingida. Assim,

$$\left(\frac{l_t}{d_f} \right)_{\text{crit}} = \frac{\sigma_f}{2\tau_{\text{int}}} \quad (2.18)$$

A Equação 2.18, conhecida como equação de Kelly-Tyson, mostra que quanto maior for o valor da resistência ao cisalhamento interfacial fibra-matriz ou a tensão de escoamento da matriz (τ_{int}), obtido pelo aprimoramento da adesão interfacial, menor será o valor da razão de aspecto crítica $(l_f/d_f)_{\text{crit}}$ da fibra (menores comprimentos médios de fibra necessários para um reforçamento eficiente do compósito), e que o comprimento de transferência de tensão (l_t) para um dado diâmetro de fibra, deve ser igual ou maior que l_{crit} para que a fibra seja carregada até sua tensão máxima na falha do compósito (σ_f) [45].

A tensão média na fibra ($\sigma_{f \text{ média}}$) será menor que a tensão máxima para a qual a fibra é carregada em sua região central (σ_f):

$$\sigma_{f \text{ média}} = \sigma_f \left[1 - \frac{l_{\text{crit}}(1-\beta)}{l_f} \right] \quad (2.19)$$

Onde $\beta \cdot \sigma_f$ é a $\sigma_{f \text{ média}}$ sobre uma porção $l_{\text{crit}}/2$ do comprimento da fibra em ambas as extremidades e β o fator de transferência de tensão, sendo que este assume o valor 0,5 para um material idealmente plástico, ou seja, o aumento da tensão na fibra ao longo da porção $l_{\text{crit}}/2$ será linear.

Assim, para a resistência de um compósito com fibras curtas, pela regra de misturas, pode-se escrever:

$$\sigma_c = \sigma_{f \text{ média}} \phi_f + \sigma'_m \phi_m \quad (2.20)$$

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot \phi_f \left[1 - \frac{l_{\text{crit}}(1-\beta)}{l_f} \right] + \sigma'_m (1 - \phi_f) \quad (2.21)$$

Se β (fator de transferência de tensão) for 0,5 ^[45]:

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot \phi_f \left[1 - \frac{l_{\text{crit}}}{2l_f} \right] + \sigma'_m (1 - \phi_f) \quad (2.22)$$

A hipótese de que todas as fibras se encontram orientadas na mesma direção não é a situação mais comum em compósitos com fibras descontínuas, ou seja, tem-se uma distribuição de orientação de fibras no compósito. Assim, numa análise mais simplificada, pode-se calcular a resistência longitudinal de um compósito reforçado com fibras curtas, em função de um parâmetro de orientação das fibras (K). Para uma orientação aleatória no plano longitudinal tem-se, por exemplo, $K = 0,33$; para uma orientação aleatória tridimensional, o valor é de 0,18 ^[45].

A Equação 2.23 fornece estimativas para a resistência à tração longitudinal do compósito com fibras descontínuas, controlada pela ruptura das fibras, desde que a fração volumétrica de fibras seja maior do que um valor crítico, definido de modo análogo àquele usado no caso de fibras contínuas.

$$\sigma_{cl} = K \cdot \sigma_f \cdot \phi_f \left(1 - \frac{l_{crit}}{2l_f} \right) + \sigma'_m (1 - \phi_f) \quad (2.23)$$

Assim, no caso de fibras curtas a fração volumétrica mínima e crítica assumirão os valores dados pelas Equações 2.24 e 2.25:

$$\phi_{f \min} = \frac{\sigma_m - \sigma'_m}{\sigma_f \cdot \left(1 - \frac{l_{crit}}{2l_f} \right) + \sigma_m - \sigma'_m} \quad (2.24)$$

$$\phi_{fcrit} = \frac{\sigma_m - \sigma'_m}{\sigma_f \cdot \left(1 - \frac{l_{crit}}{2l_f} \right) - \sigma'_m} \quad (2.25)$$

Onde, σ_f e σ_m representam respectivamente as resistências à tração da fibra e da matriz e σ'_m é a tensão na matriz na tensão de ruptura da fibra.

Os valores das frações volumétricas mínima e crítica, para um mesmo sistema polímero-fibra, são ligeiramente maiores para um compósito de fibras curtas em comparação com o de fibras contínuas; à medida que o comprimento da fibra (l_f) aumenta, ou seja, à medida que a relação (l_{crit}/l_f) tende para zero, esses valores se aproximam. No caso de compósitos com comprimento de fibras menor do que o valor crítico, evidentemente, a falha do compósito não será mais controlada pela ruptura das fibras, pois a tensão máxima na fibra será sempre menor do que sua tensão de ruptura. Nesse caso, há duas possibilidades de falha no compósito: (a) falha na ligação interfacial entre a fibra e a matriz, com correspondente arrancamento (“pull-out”) da fibra da matriz, ou (b) falha da matriz em tração ^[45].

As propriedades mecânicas dos compósitos serão dadas pela soma das contribuições das fibras curtas nas duas situações de $l_f \geq l_{crit}$ e $l_f < l_{crit}$, visto que existirão estas condições após o processamento do compósito, associadas às características resultantes da interface.

2.4.1.3 - Módulo de compósitos reforçados com fibras curtas

Para o cálculo do módulo elástico de compósitos com fibras de reforço, diversas equações empíricas foram desenvolvidas e propostas, dentro das quais, um conjunto de equações das mais conhecidas e utilizadas é o que corresponde às equações de Halpin-Tsai, usadas para estimar os módulos longitudinal e transversal de compósitos com fibras curtas, orientadas na direção do carregamento. A Equação 2.26 é uma expressão geral onde E_c e E_m representam os módulos do compósito e da matriz respectivamente.

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + (\xi \cdot \eta \cdot \phi_f)}{1 - (\eta \cdot \phi_f)} \quad (2.26)$$

A função η , satisfaz as condições extremas, ou seja, quando $\Phi_f = 0$, $E_c = E_m$ e quando $\Phi_f = 1$, $E_c = E_f$.

$$\eta = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m}\right) - 1}{\left(\frac{E_f}{E_m}\right) + \xi} \quad (2.27)$$

O termo ξ é uma medida do reforçamento que depende das condições de contorno (geometria da fibra, distribuição das fibras e condições de carregamento). Este é um fator empírico usado para fazer a Equação 2.27 ajustar-se aos dados experimentais. No caso em que $\xi=0$, valem os resultados do inverso da regra de misturas, e se $\xi=\infty$, a propriedade é calculada com uma expressão equivalente à equação da regra das misturas. Assim, valores de ξ entre 0 e ∞ fornecerão expressões para E entre estes extremos. Halpin e Tsai sugeriram que esta equação geral pode ser modificada substituindo $\xi = 2(l_f/d_f)$

para obter o módulo longitudinal do compósito. Outro caso seria a substituição de ξ por 2 (dependendo do arranjo das fibras), obtendo assim o módulo transversal do compósito. Assim, previram que o módulo transversal de um compósito reforçado com fibras curtas alinhadas é independente da razão de aspecto das fibras (l_f/d_f), sendo seu valor igual ao do módulo transversal de compósitos reforçados com fibras contínuas [45].

Outra equação empírica, Equação de Lewis-Nielsen (Equação 2.28), é também conveniente para o cálculo dos módulos de compósitos reforçados com fibras curtas. Esta é a equação de Halpin-Tsai (Equação 2.26) modificada por Lewis e Nielsen, e que leva em consideração o efeito da fração de empacotamento máximo das fibras ($\Phi_{f \text{ max}}$) no módulo elástico do compósito através do fator empírico ψ , conforme a Equação 2.29 [45].

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + (\xi \cdot \eta \cdot \phi_f)}{1 - (\eta \cdot \psi \cdot \phi_f)} \quad (2.28)$$

Onde:

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - \phi_{f \text{ máx}}}{\phi_{f \text{ máx}}^2} \right) \cdot \phi_f \quad (2.29)$$

2.5 - Nanocompósitos

Nanocompósitos poliméricos são compósitos de matriz polimérica reforçados pela adição de cargas que possuem pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica. A adição de uma carga nanométrica a uma matriz polimérica, geralmente leva a uma acentuada melhoria nas propriedades térmicas, mecânicas e de permeação, sem perda nas propriedades óticas, quando comparados aos polímeros puros ou compósitos convencionais [48-50].

Nanocompósitos com celulose são materiais promissores, pois o módulo elástico axial das nanofibras de celulose cristalina, já reportado na literatura, é de 137 GPa [49-50]. Apesar de apresentarem boa resistência, nanofibras de celulose têm aplicações limitadas devido a sua incompatibilidade com a maioria dos polímeros comerciais. Nenhum método viável foi encontrado para a

utilização dessa alta rigidez dos cristais de celulose, pois as suas propriedades superficiais não foram aperfeiçoadas para uma compatibilidade ideal entre estes e a matriz polimérica ^[50].

A compatibilidade química entre a carga e a matriz pode influenciar tanto na dispersão da fase dispersa na matriz quanto na adesão entre as duas fases. A superfície de materiais celulósicos tende a ser incompatível com a maioria dos polímeros convencionais, além disso, as fibras de celulose tendem a absorver água, o que é indesejável na aplicação da maioria dos compósitos. Para tentar solucionar esse problema, existem várias pesquisas relacionadas com a modificação química da celulose, envolvendo os grupos hidroxilas, como formação de grupos éster ou silanos. Para o tratamento da celulose, também podem ser utilizados reagentes bi-funcionais, onde uma parte reage com a celulose e a outra com a matriz polimérica; além da ativação da superfície, seguida de polimerização, promovendo ligações entre as fases; entre outras. Porém, o tratamento químico que modifica a superfície da celulose não deve causar danos à sua estrutura ^[49].

O tratamento químico da superfície da celulose com anidrido maleico é normalmente utilizado para compatibilização com poliolefinas. Dessa forma, possibilita a utilização deste tratamento para compatibilização da celulose com uma grande gama de matrizes poliméricas ^[51-54].

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Nanofibras de celulose

Nanoestruturas de celulose podem ser obtidas por diversas formas, como por exemplo: via bacteriana, por eletrofiação (*electrospinning*), celulose microfibrilada a partir de fibras vegetais e *nanorods* ou *whiskers*.

Celulose bacteriana é um material nanométrico derivado da síntese de celulose por bactérias da espécie *Acetobacter*, formando uma rede de fibrilas de celulose com diâmetro de 2-4 nm ^[55].

Nanofibras de celulose, por eletrofiação, podem ser obtidas a partir de soluções de celulose em solventes submetidas a um forte campo eletrostático, sendo possível obter nano e microfibras com diâmetro variando de 50 a 500 nm. ^[51-55]

Celulose microfibrilada (MFC) pode ser obtida por processos mecânicos de homogeneização, que quebram as fibrilas celulósicas, resultando em nanofibrilas com dimensões de 10-100 nm ^[55], nesta, grande parte da fase amorfa é mantida.

O termo *whiskers* para celulose, refere-se às características de alta cristalinidade com remoção da fase amorfa, com extração via hidrólise ácida, de forma alongada, rígida e fina ^[3; 51; 55-56]. Existe, na literatura, uma variedade de denominações para estruturas celulósicas de dimensões nanométricas dependendo do tipo de obtenção e da morfologia final, *whiskers* são também conhecidos como: “*rod-like cellulose microcrystal*”, “*nanorods*” e “*cellulose nanocrystals*” ^[51].

Neste trabalho optou-se por adotar o termo nanofibra.

Nanofibras de celulose apresentam uma estrutura acicular dos cristalitos de celulose, são materiais de fontes renováveis que possuem alta disponibilidade, baixo peso e boas propriedades mecânicas. Dependendo da origem, podem ter diâmetros de 2 a 50 nm e comprimento desde em escala nanométrica até dezenas de micrometros, possuindo dessa forma, alta razão de aspecto. Muitos materiais têm sido usados para a produção de nanofibras

de celulose como: polpa de beterraba, tunicados, algas, celulose microfibrilada (MFC), palha de trigo, fibras de banana, celulose bacteriana, sisal, polpa Kraft, cânhamo, linho, celulose microcristalina (MCC), entre outras [18; 55; 57-60].

O método mais utilizado para a obtenção de nanofibras de celulose tem sido a hidrólise ácida, com ácidos fortes como o sulfúrico e o clorídrico. A hidrólise consiste na remoção de regiões amorfas presentes nas fibras de celulose, deixando as regiões cristalinas intactas. Dessa forma, as dimensões das nanofibras de celulose obtidas depois da hidrólise dependem da porcentagem de regiões amorfas, que variam para cada fonte de celulose. Alguns estudos mostram nanofibras com comprimento de 200 a 400 nm e espessuras menores que 10 nm [51; 55].

O ácido empregado na hidrólise pode afetar as características de dispersão das nanofibras em sistema aquoso. Dong e colaboradores [61] estudaram o efeito das condições de hidrólise na estrutura dos cristais de celulose de algodão isolados com ácido sulfúrico. Eles reportaram que o comprimento dos cristais isolados foi reduzido, enquanto que a carga superficial, devido aos grupos sulfatos, foi aumentada com a elevação do tempo de hidrólise.

Elazzouzi-Hafraoui e colaboradores [62] isolaram nanofibras de linter para se avaliar o efeito da temperatura. Foi realizada hidrólise com ácido sulfúrico em temperaturas diferentes. Considerando o efeito da temperatura, esses autores encontraram que houve redução do tamanho dos cristais de celulose com o aumento da temperatura de hidrólise, mas não houve correlação clara entre o efeito da temperatura e o diâmetro destes.

Morán e colaboradores [63] e Li e colaboradores [64] prepararam nanofibras a partir de sisal e casca de amoreira respectivamente. Ambos utilizaram tratamento das fibras com soluções de NaOH antes da hidrólise com ácido sulfúrico, obtendo nanofibras ou *whiskers* com diâmetros de 20-40 nm, comprimentos de 400-500 nm e índices de cristalinidade de aproximadamente 75%.

Roman e Winter [65] estudaram o efeito dos grupos sulfatos, introduzidos durante a hidrólise com ácido sulfúrico, na estabilidade térmica dos cristais de

celulose. Neste trabalho, celulose bacteriana foi hidrolisada com ácido sulfúrico em diferentes concentrações, para que pudessem quantificar os grupos sulfatos introduzidos à superfície das nanofibras. Dessa forma, concluíram que mesmo introduzindo pequenas quantidades de grupos sulfatos ocorreram consideráveis diminuições nas temperaturas de degradação térmica das nanofibras.

Estudos para se tentar melhorar a característica de baixa estabilidade térmica são relatadas como a diminuição de grupos sulfatos introduzidos através da mistura dos ácidos como H_2SO_4/HCl seguida ou não com a neutralização dos grupos sulfatos com solução de $NaOH$.

O uso somente de HCl para a hidrólise aumenta a estabilidade térmica das nanoestruturas de celulose, mas como os íons cloretos são facilmente eliminados com repetidas lavagens com água, não há forças eletrostáticas suficientes para causar repulsão entre as partículas e conseqüentemente há um alto nível de formação de agregados ^[65-67].

O aspecto físico da suspensão e a quantidade de agregados de cristais de celulose, formados quando a hidrólise é feita com ácido clorídrico, são desvantagens deste ácido quando comparado ao sulfúrico. Porém, a menor agregação dos cristais de celulose devido à presença de grupos sulfatos compromete a estabilidade térmica dos cristais, apesar de que a agregação dos cristais não pode ser totalmente evitada, mesmo com a utilização de ácido sulfúrico na hidrólise ^[65].

Araki e colaboradores ^[68] realizaram estudo com polpa *kraft* de conífera branqueada onde avaliaram o efeito do ácido empregado sobre as propriedades de dispersão das nanofibras de celulose. Esses autores utilizaram dois tratamentos para isolamento das nanofibras: ácido sulfúrico e ácido clorídrico. Foi observado que a remoção do ácido clorídrico após a hidrólise foi mais fácil do que a do ácido sulfúrico. Nanofibras de celulose isoladas apresentaram tamanhos e formas de partículas similares para os dois tratamentos. Entretanto, as partículas obtidas a partir do tratamento com ácido sulfúrico, quando em suspensão apresentaram carga superficial negativa devido à introdução de grupos sulfatos. Por outro lado, nas nanofibras obtidas

a partir do tratamento com ácido clorídrico não foi detectada carga superficial, utilizando-se titulação condutimétrica. O uso de ácido sulfúrico na preparação de nanofibras de celulose conduz a obtenção de dispersões aquosas mais estáveis em relação às procedentes do tratamento com ácido clorídrico.

Zhang e colaboradores ^[69] obtiveram nanopartículas esféricas de celulose tipo II, com diâmetro de aproximadamente 80nm, a partir de fibras de algodão pré-tratadas com solução de NaOH 5,0M, submetidas à hidrólise com mistura de ácidos HCl e H₂SO₄ (1:3 v/v) à 75°C com sonificação por 10h. E depois da neutralização com diálise, a suspensão foi novamente submetida à sonificação à 75°C por 4h.

Wang e colaboradores ^[70] obtiveram nanofibras a partir de fibras de cânhamo, submetidas à hidrólise com ácido clorídrico, seguida de neutralização com NaOH. Foi observado um aumento na cristalinidade relativa das nanofibras depois de cada etapa de tratamento químico das fibras até a obtenção de nanofibras individualizadas. Seguindo o mesmo procedimento, Alemdar e Sain ^[71] obtiveram nanofibras a partir de resíduos agrícolas, como palha de trigo e casca de soja, com diâmetros de 10-120 nm e comprimentos da ordem de micrometros para ambos.

Outras fontes de celulose também foram usadas para a obtenção de nanofibras tais como bananeira, rami, bagaço de mandioca, amora e capim dourado ^[60-61; 72-74].

Não há na literatura estudos para a obtenção de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá. Dessa forma, não foi encontrada a condição mais adequada para essas fibras e suas propriedades. Assim, optou-se pela obtenção de nanofibras por hidrólise ácida utilizando-se ácido sulfúrico, clorídrico e mistura de ácidos sulfúrico e clorídrico, conforme já reportado como condição de preparação de nanofibras a partir de diversas fontes de celulose.

3.2 - Compósitos e Nanocompósitos

3.2.1 - Propriedades dos compósitos com fibras naturais e com fibras de curauá

Malunka e colaboradores ^[75] prepararam compósitos de EVA com fibras de sisal. As amostras foram preparadas na presença de peróxido de dicumila, promovendo a formação de ligações cruzadas entre a matriz e as fibras de sisal, melhorando as propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos.

Araújo e colaboradores ^[76] avaliaram a interferência de dois agentes compatibilizantes (anidrido maleico e EVA) nas propriedades térmicas de compósitos de polietileno de alta densidade com fibras de curauá. Observaram que o anidrido maleico é mais eficiente que o EVA como agente compatibilizante, proporcionando uma melhor adesão da fibra na matriz.

Monteiro e colaboradores ^[5; 27] avaliaram as propriedades de compósitos de poliéster com fibras de curauá, e concluíram que houve uma boa aderência das fibras na matriz, resultando numa boa transferência de carga da matriz para as fibras, e conseqüentemente num aumento na resistência mecânica do compósito.

Gomes e colaboradores ^[43] também utilizaram fibras de curauá para confecção de compósitos, porém a matriz utilizada foi resina de amido de milho. O processo de preparação dos compósitos foi com a utilização de pré-forma e pré-preg. As fibras foram submetidas a tratamento alcalino antes da incorporação, porém esse tratamento não surtiu diferenças significativas com relação aos compósitos cujas fibras não tiveram tratamento prévio. Ambos os compósitos obtiveram incremento substancial nas propriedades mecânicas, se comparados com as matrizes sem carga, devido à elevada rigidez das fibras e boa adesão com a matriz.

Zah e colaboradores ^[77] incorporaram fibras de curauá, sem tratamento prévio, em polipropileno para produção de peças automotivas por termoformagem. Essas peças de compósitos com fibras de curauá foram comparadas com compósitos com fibras de vidro. Os resultados obtidos mostraram que os compósitos com fibras de curauá são mais leves que os com

fibras de vidro, porém apresentaram propriedades mecânicas inferiores. Para que os compósitos com fibras naturais pudessem ser utilizados pela indústria automobilística de maneira mais efetiva, os compósitos deveriam apresentar uma maior resistência ao impacto com menor teor de carga, e como alternativa possível, as fibras poderiam ser pré-tratadas com soluções alcalinas antes da incorporação na matriz polimérica.

Spinacé e colaboradores ^[41] incorporaram fibras de curauá em polipropileno pós-consumo. As fibras utilizadas passaram por tratamento alcalino com solução de NaOH 5% antes de serem incorporadas ao polímero. E concluíram que o tratamento alcalino não causou melhoras na adesão entre a fibra e matriz, se comparadas com compósitos com fibras não tratadas no mesmo teor de carga. Como o PP reciclado apresentou alguns grupos carbonila polares devido à oxidação durante a reciclagem, houve melhorias na adesão das fibras na matriz. Porém, com a utilização de agente compatibilizante PP-*g*-anidrido maleico nas fibras, ocorreram melhorias significativas nas propriedades mecânicas dos compósitos, devido à melhor adesão das fibras na matriz.

Dessa forma, nota-se que a incorporação de fibras em matrizes poliméricas, geralmente propicia melhorias nas propriedades mecânicas dos compósitos. O tratamento de mercerização, por remover constituintes cerosos, parte da lignina, da hemicelulose, etc. proporciona certa exposição das hidroxilas das fibras, promovendo uma maior interação entre as fibras e a matriz polimérica. A utilização de polímeros polares como o EVA pode proporcionar compósitos com maior interação da fibra na matriz.

3.2.2 - Propriedades dos nanocompósitos

Não são apresentadas na literatura, publicações onde a nanofibra tenha sido obtida a partir da fibra de curauá. Porém há estudos onde nanofibras de celulose foram obtidas por diversas fontes, e estas foram incorporadas em alguns polímeros, por diferentes formas de processamento.

Mathew e colaboradores ^[78] observaram decaimento das propriedades mecânicas devido à má distribuição das nanoestruturas celulósicas. Por outro

lado, Juntaro e colaboradores ^[79] observaram que com o alinhamento dos nano-elementos no compósito, ocorrem diferenças nas propriedades mecânicas de acordo com o sentido da solicitação.

Hubbe e colaboradores ^[51] concluíram que de modo geral, a relação entre a qualidade da dispersão dos nano-elementos na matriz e os efeitos no módulo elástico do compósito com relação à matriz sem carga, mostra que a maioria dos nanocompósitos ficou muito aquém das expectativas mais otimistas, e a razão desse desempenho insatisfatório pode ser atribuída à presença de aglomerados de carga em larga escala no compósito. Gardner e colaboradores ^[55] mostraram que a interface entre a matriz polimérica e as nanofibras e a qualidade da dispersão destas na matriz ainda precisa ser aperfeiçoada para melhores interações e conseqüentes melhorias das propriedades mecânicas do nanocompósito.

Saxena e colaboradores ^[80] extraíram nanofibras de celulose a partir da polpa Kraft branqueada de conífera, utilizando ácido sulfúrico e clorídrico na hidrólise, e a suspensão neutra foi misturada mecanicamente em xilano de aveia purificado, com posterior secagem de filmes. As caracterizações mecânicas mostraram que os compósitos com nanofibras hidrolisadas com ácido sulfúrico apresentaram-se com superior desempenho do que aqueles com nanofibras hidrolisadas com ácido clorídrico. Este fato pode ser devido à falta de carga superficial nessas nanofibras, fazendo-as interagir intensamente entre si, levando à formação de agregados, pois quanto maior o teor de nanofibras, maior a formação de aglomerados, que resultam em diminuição das propriedades mecânicas dos compósitos com teores de nanofibras maiores que 5%.

Pu e colaboradores ^[81] hidrolisaram polpas Kraft de pinus com ácido sulfúrico para obtenção de nanofibras. E a partir da hidrólise da polpa de acácia, empregando uma mistura de ácidos sulfúrico e clorídrico 3:1 (v/v) e ultrassonificação por 10 horas, foram obtidas nano esferas de celulose com diâmetros em torno de 80 nm. Ambas foram incorporadas na mesma matriz polimérica, onde se observou que o efeito de reforço é mais eficiente incorporando-se nano partículas aciculares que esféricas.

Devido à polaridade que os grupos acetato promovem ao EVA, existem vários estudos de nanocompósitos cuja matriz polimérica seja o EVA, pois este tende a apresentar uma maior afinidade com as superfícies polares de algumas cargas nanométricas como argilas organofílicas, nanoestruturas de celulose, entre outras, sem a necessidade de adição de agentes compatibilizantes.

Peeterbroeck e colaboradores ^[82] estudaram a incorporação de diferentes argilas, modificadas organicamente de várias formas, em uma matriz de EVA, por moagem seguida de moldagem por compressão. Avaliaram as propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas dos nanocompósitos de EVA com 27% de acetato de vinila. Os autores mostraram que a esfoliação e a dispersão da argila dependem da natureza química do surfactante utilizado na sua modificação orgânica.

Marini e colaboradores ^[48] estudaram a influência da viscosidade e da polaridade do EVA na esfoliação de argila organofílica em nanocompósitos com 5% de carga. Os autores concluíram que para o EVA, embora possuindo o mesmo teor de acetato de vinila, a viscosidade da matriz deve ser baixa o suficiente para promover a penetração das moléculas poliméricas nas lamelas da argila, e alta o suficiente para promover tensões de cisalhamento, durante o processamento, capazes de romper e dispersar os tactóides, ou agrupamentos lamelares da argila.

George e Bhowmick ^[83] estudaram a influência do teor de acetato de vinila (VA) no EVA nas propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas de nanocompósitos com três cargas nanométricas, grafite expandido, nanotubo de carbono e nanofibra de carbono. Da mesma forma, Chauve e colaboradores ^[8] estudaram o efeito de reforço promovido por nanofibras de celulose, obtidas a partir de tunicados, em matrizes de EVA com vários teores de acetato de vinila. Os autores solubilizaram o EVA e incorporaram as nanocargas dispersas em THF, a mistura foi seca por evaporação dos solventes. Os autores observaram que o efeito de reforço aumenta com o aumento do teor de acetato de vinila no polímero. Altos teores de acetato de vinila mais facilmente dispersam as nanofibras na matriz, melhorando as propriedades mecânicas, dinâmico-mecânicas e térmicas, porém teores de VA maiores que 50% não

proporcionaram melhorias significativas na dispersão, tendo assim, um teor limite de VA de acordo com o tipo de carga nanométrica incorporada.

Existem ainda vários estudos de nanocompósitos com nanofibras de celulose incorporados em diversos tipos de polímero. Porém, a grande maioria utiliza como meio de incorporação o processo de *casting*. Ou seja, como as nanofibras obtidas por hidrólise normalmente estão dispersas em soluções aquosas, estas são secas e redispersas no mesmo solvente em que o polímero será solubilizado. Depois a mistura ocorre mecanicamente, e esta é seca lentamente para evaporação do solvente, e assim, são obtidos filmes ou corpos de prova termo-prensados de nanocompósitos poliméricos com nanofibras de celulose [7; 9; 51].

Portanto, neste trabalho foram utilizadas as nanofibras extraídas de fibras de curauá. Estas foram secas e incorporadas no EVA através do processo de extrusão. A grande dificuldade foi manter o estado de dispersão, que as nanofibras tinham quando em suspensão, no polímero fundido, através apenas do cisalhamento promovido pelo processo de extrusão.

4 - MATERIAIS

4.1 - Fibras de curauá

As fibras de curauá foram fornecidas pela Embrapa Amazônia Ocidental (Belém-PA). Estas foram moídas em um moinho de facas (Solab) até obter um tamanho médio de 2 mm. As fibras foram secas em estufa com circulação de ar à 50°C por 24h antes de serem utilizadas.

4.2 - Poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA)

A resina polimérica utilizada neste projeto foi o EVA UE-1825, fornecido pela Quattor, com teor de acetato de vinila de 18% m/m, índice de fluidez de 2,5 g/10min (2,16 kg e 125°C) e densidade de 0,94 g/cm³.

4.3 - Preparação dos compósitos e nanocompósitos

Para a preparação dos compósitos e nanocompósitos, foram utilizadas: resina de EVA EU-1825, fibras de curauá mercerizadas e nanofibras de celulose, extraídas por hidrólise ácida a partir das fibras de curauá mercerizadas.

5 - MÉTODOS

5.1 - Fibras de curauá

5.1.1 - Mercerização das fibras de curauá brutas

O processo de mercerização das fibras de curauá foi realizado da seguinte forma: foram preparadas soluções de NaOH 5, 10, 15 e 17,5% (m/v). Cada solução foi aquecida até 80°C, onde adicionaram-se as fibras de curauá brutas moídas na proporção de 10 g de fibra para 200 ml de solução alcalina, e deixou-se a mistura sob agitação mecânica por 1 h.

Em seguida, as fibras foram filtradas a vácuo e lavadas com água até que atingissem o pH da água de lavagem. Após essa etapa, as fibras foram secas em estufa de circulação de ar a 50°C por 24 h até massa constante.

A **tabela 5.1** apresenta as amostras e suas codificações empregadas neste trabalho para as fibras tratadas.

Tabela 5.1: Codificação das fibras de acordo com a mercerização.
Temperatura de 80°C por 60 min.

<i>Fibra</i>	<i>Concentração da solução alcalina (%p)</i>
Bruta	Sem tratamento
Na5	5
Na10	10
Na15	15
Na17	17,5

5.1.2 - Determinação do Teor de Lignina

Para a determinação do teor de lignina das fibras de curauá brutas e tratadas com soluções de NaOH, seguiu-se o seguinte procedimento, segundo a TAPPI T13m-54 ^[84].

Primeiramente, as fibras foram secas por 24 h a 50°C. Pesou-se 1 g da fibra, anotou-se o valor (P_1) e colocou-a em um Erlenmayer de 75 ml. Foram

adicionados 20 ml de solução de ácido sulfúrico 72% (v/v) e manteve-se sob agitação à temperatura ambiente por 24 h.

Transferiu-se a suspensão para um balão de fundo redondo de 1000 ml e adicionou-se 560 ml de água destilada em temperatura ambiente. Deixou-se o sistema sob refluxo por 4 horas e filtrou-se a suspensão do balão em um funil de placa sinterizada previamente pesado (P_2). Deixou-se o funil com a lignina insolúvel em uma estufa à 100°C por 8h. Foi pesado e anotado o peso final do filtro + lignina (P_3).

O teor de lignina foi calculado pela equação (5.1):

$$\text{Lignina (\%)} = \frac{P_3 - P_2}{P_1} \times 100 \quad (5.1)$$

Onde: P_1 é o peso da fibra seca; P_2 é o peso do funil de placa sinterizada limpo e seco; e P_3 é o peso do funil de placa sinterizada com a lignina depois de seco.

5.1.3 - Determinação do Teor de Holocelulose

Para a determinação do teor de holocelulose (hemicelulose + α -celulose) das fibras de curauá brutas e tratadas com soluções de NaOH, seguiu-se o seguinte procedimento, segundo a TAPPI T19m-54 ^[85].

Primeiramente, as fibras foram secas por 24 h à 50°C. Foram pesados 3g dessa fibra, anotou-se o valor (P_4) e as fibras foram transferidas para um Erlenmeyer de 500 ml. Neste, adicionou-se 120 ml de água destilada, 1,0 ml de ácido acético e 2,5 g de clorito de sódio. Colocou-se o erlenmeyer em um banho de óleo a 70°C sob agitação.

Após 1 hora, adicionou-se mais 1 ml de ácido acético e mais 2,5 g de clorito de sódio e manteve-se sob agitação no banho de óleo. Após mais 1 hora, repetiu-se esse procedimento e aguardou-se a reação por 3 horas.

A mistura foi resfriada em um banho de gelo e água por aproximadamente 30 min.

Pesou-se o funil de placa sinterizada, limpo e seco (P_5) e em seguida, filtrou-se a mistura, lavando-a com água destilada até o pH neutro, e posteriormente lavou-a 2 vezes com metanol.

O funil com a holocelulose foi seco em uma estufa à 100°C por 24 h, e pesou-se o funil com a holocelulose seca (P_6). O teor de holocelulose nas fibras foi calculado utilizando-se a equação (5.2):

$$\text{Holocelulose}(\%) = \frac{P_6 - P_5}{P_4} \times 100 \quad (5.2)$$

Onde: P_4 é o peso da fibra seca; P_5 é o peso do funil de placa sinterizada limpo e seco; e P_6 é o peso do funil de placa sinterizada com a holocelulose depois de seco.

5.1.4 - Determinação do Teor de α -Celulose

Para a determinação do teor de α -celulose das fibras de curauá brutas e tratadas com soluções de NaOH, seguiu-se o seguinte procedimento, segundo a TAPPI T19m-54 [85].

Primeiramente, deixou-se a holocelulose de cada fibra secar por 24 h à 50°C. Posteriormente, pesou-se 1 g da holocelulose, anotou-se o valor (P_7) e transferiu-a para um almofariz. Neste, adicionou-se 15 ml de solução de NaOH 17,5% e deixou em repouso por 2 minutos. Com a ajuda do pistilo, trituraram-se as fibras embebidas em solução NaOH por 8 minutos. Adicionou-se, então mais 10 ml de solução NaOH 17,5% e deixou-se em repouso por 20 minutos. Adicionou-se 40 ml de água destilada e filtrou-se em um funil de placa sinterizada previamente seco e pesado (P_8). Lavou-se o material retido com água destilada até neutralizar. Lavou-se, então com 200 ml de solução aquosa de ácido acético 20% e com mais 200 ml de água destilada. Colocou-se o funil em uma estufa a 100°C por 8 h, resfriou-se em dessecador e pesou-se (P_9). A determinação do teor de celulose foi calculada de acordo com a equação (5.3):

$$\text{Celulose}(\%) = \frac{P_9 - P_8}{P_7} \times 100 \quad (5.3)$$

Onde: P_9 é o peso da holocelulose seca; P_8 é o peso do funil de placa sinterizada limpo e seco; e P_7 é o peso do funil de placa sinterizada com a celulose depois de seca.

5.1.5 - Caracterização das Fibras

As fibras de curauá brutas e branqueadas foram ainda submetidas às seguintes caracterizações:

5.1.5.1 - Difração de raios x (DRX)

Os difratogramas de raios x, das fibras de curauá brutas e branqueadas (em pó), foram obtidos pelo difratômetro Rigaku, operando com 50 kV, 100 mA e radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (25°C) e com ângulos 2θ entre 5 e 40° ($2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$).

Os índices de cristalinidade foram calculados por deconvolução dos picos dos difratogramas, tomando-se uma função de distribuição gaussiana como formato dos picos cristalinos e amorfo. Utilizando-se o software Origin 7.5, foram estimados os índices de cristalinidade com base nas áreas sob os picos cristalinos e o amorfo após a correção da linha base ^[76].

Para o cálculo do índice de cristalinidade, utilizou-se a equação (5.4):

$$I_c(\%) = \left(1 - \frac{A_a}{A_t}\right) \times 100 \quad (5.4)$$

Onde: A_a é a área correspondente a curva do amorfo, e A_t é a soma das áreas de todos os picos, incluindo a curva do amorfo.

Os tamanhos dos cristalitos dos principais picos foram obtidos a partir dos planos (101) , $(10\bar{1})$ e (002) calculados utilizando-se a equação de Scherrer ^[76-77] *

* (101) - $2\theta = 14,7^\circ$ para celulose tipo I e $2\theta = 12,1^\circ$ para celulose tipo II;
 $(10\bar{1})$ - $2\theta = 16,8^\circ$ para celulose tipo I e $2\theta = 20,0^\circ$ para celulose tipo II;
 (002) - $2\theta = 21,9^\circ$ para celulose tipo I e $2\theta = 22,7^\circ$ para celulose tipo II.

5.1.5.2 - Termogravimetria (TG)

A estabilidade térmica das fibras de curauá brutas e branqueadas foi avaliada por termogravimetria, utilizando-se um equipamento da TA Instruments (TGA Q500 V6.3 build 189). As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 600°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de ar sintético (60 ml/min). A temperatura de início de degradação térmica (T_{onset}) foi determinada na curva TG, como sendo a intersecção da linha de extrapolação do início do evento térmico com a tangente à curva gerada no intervalo do evento térmico.

5.2 - Nanofibras de Celulose

5.2.1 - Extração de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá

Para a extração das nanofibras de celulose, utilizou-se primeiramente uma solução de ácido sulfúrico (60% v/v), e realizou-se a hidrólise para todas as fibras mercerizadas e para a fibra bruta, seguindo o procedimento a seguir.

Em um béquer de vidro, adicionou-se 100 ml de solução de ácido sulfúrico (60% v/v) e aqueceu-se até 45°C em um banho de óleo. Posteriormente, adicionaram-se 5g de fibras e manteve-se o sistema sob agitação a 45°C por 75 min.

Após esse período, retirou-se a solução do banho de óleo e adicionou-se à solução 500 ml de água gelada e manteve-se sob agitação mecânica vigorosa (4500 rpm) por 60 min.

Centrifugou-se essa suspensão a 10000 rpm por 15 min e descartou-se o sobrenadante. Ao precipitado dessa centrifugação, adicionou-se 250 ml de água destilada e voltou-se o sistema à agitação mecânica vigorosa por 60 min. Repetiu-se o processo de centrifugação e a agitação mecânica por 60 min.

A suspensão foi acondicionada em membranas de celulose e levadas para diálise em água corrente até pH neutro. Após a neutralização pela diálise, agitou-se novamente por 60 min, acondicionou-se a suspensão aquosa em um frasco de vidro com tampa, adicionaram-se algumas gotas de clorofórmio, para evitar o aparecimento de fungos, e levou-se a suspensão de nanofibras ao refrigerador.

Posteriormente, seguindo-se o procedimento descrito acima, e utilizando-se a mesma solução ácida (60% v/v), fez-se a hidrólise ácida à 60°C por 45 min para todas as fibras brutas e tratadas.

Posteriormente, tomaram-se somente as fibras brutas e mercerizadas com soluções 5 e 17% de NaOH, e realizaram-se hidrólises ácidas com mais 2 tipos de ácidos: o ácido clorídrico (HCl 36,5%) e uma mistura de H₂SO₄:HCl (2:1 v/v). As hidrólises foram realizadas à 45°C por 75 min, seguindo-se as etapas de extração já citadas.

As nanofibras foram codificadas segundo a **tabela 5.2**, onde “n” significa nano, “s” significa hidrólise com ácido sulfúrico (60% v/v), “m” hidrólise com mistura de ácidos (sulfúrico (60% v/v) e clorídrico (36,5% v/v) - 2:1 v/v) e “c” hidrólise com ácido clorídrico (36,5% v/v).

Tabela 5.2: Codificação das nanofibras de acordo com a fibra de origem e a hidrólise ácida

<i>Fibra</i>	<i>Hidrólise ácida</i>			<i>Nanofibras</i>
	<i>Ácido</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo (min)</i>	
Bruta	H ₂ SO ₄	60	45	n60s
	H ₂ SO ₄	45	75	n45s
	H ₂ SO ₄ :HCl (2:1 v/v)	45	75	n45m
	HCl	45	75	n45c
Na5	H ₂ SO ₄	60	45	nNa560s
	H ₂ SO ₄	45	75	nNa545s
	H ₂ SO ₄ :HCl (2:1 v/v)	45	75	nNa545m
	HCl	45	75	nNa545c
Na10	H ₂ SO ₄	60	45	nNa1060s
	H ₂ SO ₄	45	75	nNa1045s
Na15	H ₂ SO ₄	60	45	nNa1560s
	H ₂ SO ₄	45	75	nNa1545s
Na17	H ₂ SO ₄	60	45	nNa1760s
	H ₂ SO ₄	45	75	nNa1745s
	H ₂ SO ₄ :HCl (2:1 v/v)	45	75	nNa1745m
	HCl	45	75	nNa1745c

5.2.1.1 - Cálculo de rendimento

O rendimento foi determinado por diferença de massa após a secagem, em estufa com circulação de ar à 50°C, de uma alíquota de 10 mL do sobrenadante da suspensão de nanofibras. A massa obtida foi comparada à massa de fibra submetida à hidrólise e ao volume total de suspensão de nanofibras obtida a partir da massa inicial de fibras. O restante da suspensão foi seco por liofilização e em estufa de circulação de ar.

5.2.2 - Secagem das nanofibras

Foram testadas duas formas de secagem das nanofibras com posteriores caracterizações quanto à estabilidade térmica via termogravimetria (TG) e índice de cristalinidade por difração de raios-x (DRX).

Para a secagem via liofilização (EZ-DRY FTS Systems), a suspensão foi congelada em frascos específicos e submetida ao processo de liofilização.

Para a secagem em estufa de circulação de ar, a suspensão foi transferida para uma forma revestida em teflon e seca a 50°C por 24h. Após a secagem, formaram-se placas de nanofibras que foram moídas em moinho de facas obtendo-se um pó como produto resultante.

As suspensões de nanofibras secas por liofilização receberam a terminação –liof, e as secas em estufa com circulação de ar, terminação –ar.

5.2.3 - Caracterização das nanofibras de celulose

5.2.3.1 - Análises Morfológicas

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá foram analisadas em um microscópio eletrônico de transmissão Tecnai™ G2 F20, no modo STEM, em campo claro (*Bright Field*) e campo escuro (*Dark Field*). As amostras foram preparadas a partir da suspensão de nanofibras neutra, diluída e submetida ao ultrasonificador (Branson 450) por 2 min. Uma gota desta suspensão foi depositada sobre uma grade de cobre com filme de Formvar (400 mesh – Ted Pella) e deixada em dessecador por 24 h. Após este período,

a grade foi imersa em uma solução 1,5% de acetato de uranila e foi mantida no dessecador por 48 h.

Microscopia de Força Atômica (AFM)

As medidas de AFM foram realizadas no microscópio Dimension V (Veeco). As imagens foram obtidas no modo “tapping” a 1 Hz, usando agulhas de silício com raio de curvatura de 15 nm e ângulo de inclinação de 12° (valores nominais). Uma alíquota da suspensão diluída e sonificada por 5 min. foi espalhada em um substrato de vidro óptico e seca a 50°C por 20 min.

Determinação dos parâmetros geométricos

Determinaram-se os parâmetros geométricos de comprimento (L) e diâmetro (D) médio das nanofibras, através de várias medidas utilizando-se o programa “Image Pro-Plus”. Foram feitas de 50 a 200 medidas de cada dimensão para cada amostra.

5.2.3.2 - Difração de raios x (DRX)

Os difratogramas de raios x, e a determinação do índice de cristalinidade das nanofibras de celulose foram obtidos de forma análoga ao das fibras.

5.2.3.3 - Termogravimetria (TG)

A estabilidade térmica das nanofibras foi determinada por TG, segundo procedimento descrito anteriormente para as fibras de curauá

5.3 - Obtenção dos compósitos com fibras de curauá mercerizadas e com nanofibras obtidas a partir das fibras de curauá

Os compósitos de EVA com fibras de curauá mercerizadas com solução de NaOH 17,5%; e os nanocompósitos de EVA com nanofibras de celulose obtidas a partir das fibras de curauá, foram confeccionados variando-se o teor de carga de acordo com a **tabela 5.3**.

Tabela 5.3: Compósitos e nanocompósitos de acordo com o teor de carga

<i>Amostra</i>	<i>Teor de resina (% massa)</i>	<i>Teor de fibras (% massa)</i>	<i>Teor de nanofibras (% massa)</i>
EVAp	100	-	-
EVA+1F	99	1	-
EVA+3F	97	3	-
EVA+5F	95	5	-
EVA+7F	93	7	-
EVA+10F	90	10	-
EVA+20F	80	20	-
EVA+30F	70	30	-
EVA+1NF	99	-	1
EVA+3NF	97	-	3
EVA+5NF	95	-	5
EVA+7NF	93	-	7

O EVAp, os compósitos e os nanocompósitos foram processados numa extrusora Coperion, modelo ZSK 18, com L/D = 40, dupla-rosca co-rotante, e roscas com diâmetros de 18 mm e com elementos de condução e mistura. As condições de processamento foram mantidas constantes para todas as formulações. A velocidade de rotação da rosca foi de 200 rpm e o perfil de temperatura foi de 130, 140, 140, 145, 145, 150 e 150°C nas seis zonas de aquecimento da extrusora e na matriz, respectivamente.

Após o processamento das amostras, estas foram moldadas por injeção numa injetora de bancada Ray-Ran, com molde de corpo de prova para tração ASTM D-638. Foi utilizada pressão de injeção de 90 psi, temperatura do molde de 60°C, tempo de recalque de 10s e temperatura do fundido de 150°C.

5.3.1 - Caracterização dos compósitos e nanocompósitos

5.3.1.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas por MEV, utilizando-se do canhão de FEG (*Field Emission Gun*), foram utilizadas para analisar a morfologia e dispersão das fibras e nanofibras na matriz polimérica de EVA. As amostras foram preparadas

a partir da superfície perpendicular de uma fratura realizada criogenicamente dos corpos de prova moldados por injeção.

5.3.1.2 - Espectroscopia de absorção na região do Infra-Vermelho (FTIR)

Filmes da matriz de EVA e de seus respectivos nanocompósitos, foram obtidos por compressão dos grânulos à 150°C, sob pressão de 4 bar por 1 min, e apresentaram espessura média de 10 µm. Estes foram analisados por medidas de FTIR utilizando um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum, modelo 1000, com comprimento de onda de 400 a 4000 cm⁻¹. As fibras e nanofibras foram prensadas em pastilhas de KBr (1 mg amostra / 100 mg KBr). Cada espectro de infravermelho passou por aproximadamente 32 scans, com resolução de 4 cm⁻¹.

5.3.1.3 - Análises térmicas

Termogravimetria (TG)

Os grânulos foram analisados por termogravimetria nas mesmas condições em que as fibras e nanofibras foram submetidas.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As medidas de DSC do EVA, seus compósitos e nanocompósitos foram realizadas em um equipamento da TA Instruments, modelo DSC Q-100. Os ensaios foram realizados em atmosfera de nitrogênio. As amostras foram aquecidas de -40 à 150°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, foram mantidas nesta temperatura por 3 min e, em seguida, resfriadas até 0°C nesta mesma taxa.

Análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA)

Amostras retangulares (3 x 13 x 65 mm) foram preparadas a partir das amostras moldadas por injeção para tração, e submetidas à análise de DMTA, no equipamento DMA Q800 da TA Instruments, no modo de flexão. Curvas de módulo de armazenamento (E') e fator de amortecimento (tan δ) foram obtidas

em função da temperatura, num intervalo de -100 à 60°C. As condições de ensaio empregadas foram: frequência de 1 Hz e taxa de aquecimento de 2°C/min.

5.3.1.4 - Módulo e resistência à tração (ASTM D-638)

A determinação do módulo de elasticidade e da resistência à tração foi realizada segundo norma ASTM D638 em equipamentos Instron 5500R e 5544, com distância entre as garras de 100 mm e a velocidade de puxamento das amostras foi de 50 mm/min.

5.3.1.5 - Medidas reológicas

O comportamento reológico dos compósitos e nanocompósitos foi analisado em um reômetro rotacional da Anton Paar, modelo Physica MCR301. Os ensaios foram realizados à 150°C, utilizando-se geometria de placas paralelas com 25 mm de diâmetro, 1 mm de distância entre as placas e atmosfera de inerte com nitrogênio gasoso. Foram realizados os ensaios em regime permanente para a obtenção da viscosidade em função da taxa de cisalhamento na faixa de 0,01 a 10 s⁻¹.

5.3.1.6 - Determinação do índice de fluidez dos compósitos e nanocompósitos (MFI) (ASTM D-1238)

Os valores de índice de fluidez, expressos em g/10min, do EVAp, dos compósitos e nanocompósitos foram determinados segundo a norma ASTM D-1238, utilizando-se uma carga de 2,16kg e temperatura de 150°C.

6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir são apresentados os resultados obtidos a partir das caracterizações das fibras originais e mercerizadas quanto à análise química, cristalinidade por difração de raios x, e estabilidade térmica por termogravimetria. Também são mostrados os resultados das análises morfológicas, térmicas e físicas de suas respectivas nanofibras, obtidas a partir da hidrólise sob diferentes condições. Além desses, são apresentados os resultados das análises morfológicas, térmicas, mecânicas, físicas e reológicas dos compósitos e nanocompósitos obtidos a partir do EVA com fibras e nanofibras.

6.1 - Fibras de curauá bruta e mercerizadas

A **figura 6.1** mostra as fibras de curauá bruta (a), após moagem (b) e após processo de mercerização com solução alcalina a 5% (c). As fibras que passaram por mercerização nas demais concentrações de NaOH (10, 15 e 17,5%) não estão apresentadas por figuras, pois não houve diferenças físicas entre elas.



Figura 6.1: Fibras de curauá (a) formato original, (b) moída e (c) após mercerização com solução de NaOH 5%

A **tabela 6.1** mostra os resultados das caracterizações químicas das fibras de curauá brutas e pré-tratadas alcalinamente. Os resultados obtidos da análise química da fibra bruta foram consistentes com os já reportados na

literatura, com 70,7% de celulose; 21,1% de hemicelulose e 11,1% de lignina [1-2; 62].

Além disso, pode ser observado que há uma tendência de redução dos teores de lignina de 9,3 para 4,3%, e de hemicelulose de 18,3 para 0,2%, com o aumento da concentração das soluções alcalinas. Isto se deve ao fato deste pré-tratamento remover parte da fase amorfa das fibras, como lignina, polissacarídeos, componentes cerosos, entre outros, resultando em um aumento relativo do teor de celulose.

A partir dos resultados obtidos para as caracterizações químicas, pode-se observar que o tratamento alcalino com solução de NaOH 17,5% (amostra Na17) foi o mais efetivo na remoção de lignina e hemicelulose

Tabela 6.1: Teores de celulose, hemicelulose e lignina das fibras de curauá bruta e tratadas com soluções de NaOH em diferentes concentrações

<i>Fibra</i>	<i>Celulose (%)</i>	<i>Hemicelulose (%)</i>	<i>Lignina (%)</i>
Bruta	70,3	18,3	9,3
Na5	83,1	8,1	8,8
Na10	83,3	9,6	5,4
Na15	85,6	6,5	5,1
Na17	91,0	0,2	4,2

Dessa forma, partindo-se da fibra Na17, pré-tratada com solução NaOH 17,5%, espera-se um maior rendimento na quantidade de nanofibras, pois a quantidade de celulose de partida também é maior para uma mesma massa de fibras, que é o objetivo deste trabalho.

6.1.1 - Difração de Raios X (DRX)

As análises de difração de raios X foram utilizadas para determinar se ocorreram mudanças na cristalinidade e morfologia das fibras e nanofibras de curauá. Os perfis de difração das fibras originais, Na5, Na10, Na15 e Na17, com uma de suas respectivas deconvoluções em picos cristalinos e amorfo, podem ser observados na **figura 6.2**. O índice de cristalinidade foi calculado a

partir da soma da área sob cada pico cristalino subtraída da área referente ao halo amorfo.

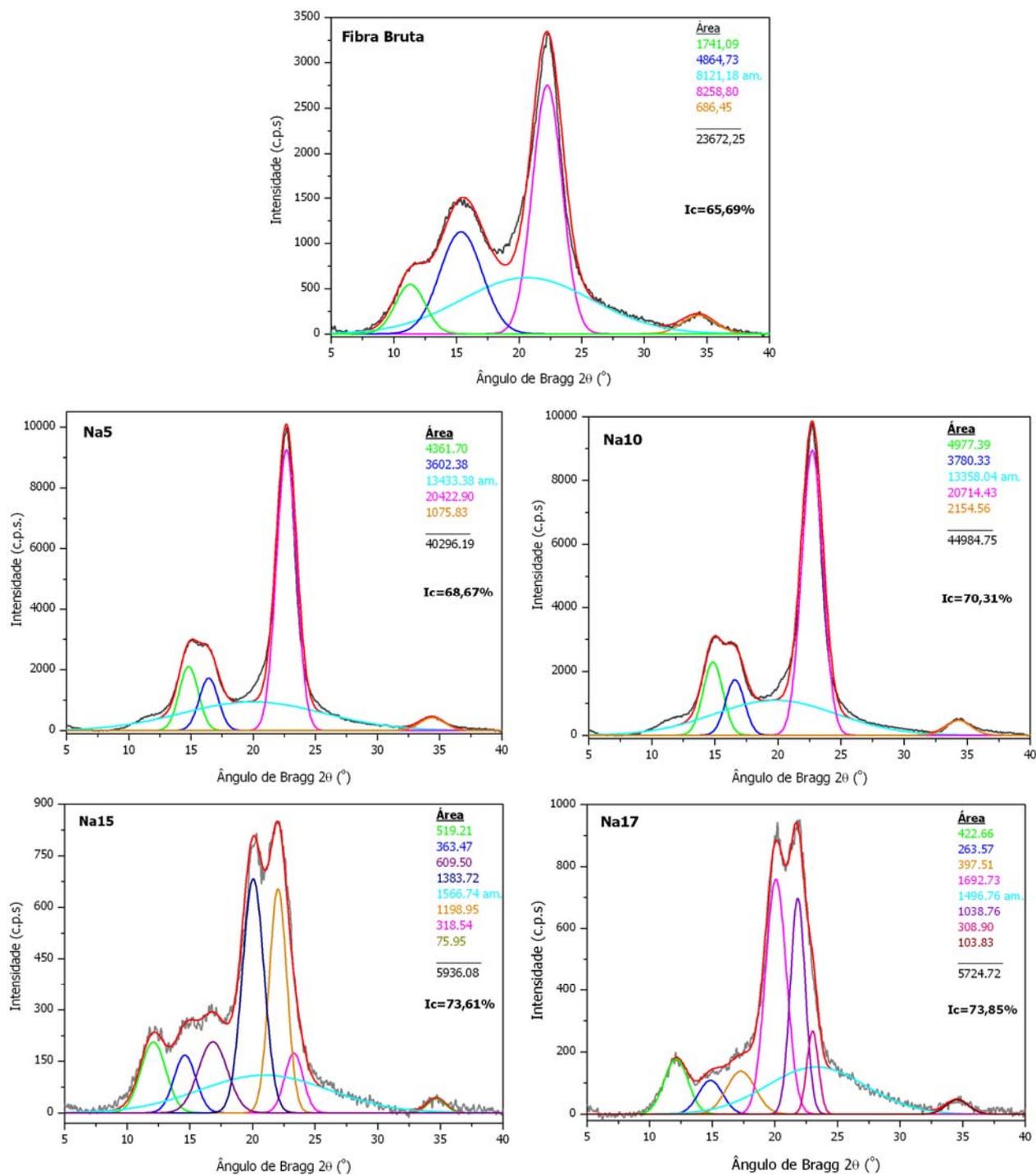


Figura 6.2: Difrátogramas de raios X das fibras de curauá brutas e pré-tratadas com solução alcalina em concentrações de 5, 10, 15 e 17,5%p, com respectivas deconvoluções em picos cristalinos e amorfo.

Para as fibras tratadas Na5 e Na10, o tratamento alcalino não provocou uma mudança na estrutura cristalina das fibras de curauá, que mantiveram a estrutura de celulose I, com picos de difração em $2\theta = 15; 17$ e $22,7^\circ$ [23]. Mas este proporcionou um aumento na cristalinidade das fibras de 66% da fibra bruta, para 69% na fibra Na5 e 70% na fibra Na10.

Com relação às fibras tratadas, Na15 e Na17, o difratograma indica uma mudança na estrutura cristalina das fibras de curauá de celulose I para celulose II, como pode ser observado pelo aparecimento dos picos de difração em $2\theta = 12,5; 20$ e 22° [23], mostrando que por se tratar de um tratamento alcalino mais drástico, este modifica a estrutura cristalina da fibra bruta. A mudança na estrutura cristalina da celulose é desejada pelo fato dos cristais de celulose II serem mais estáveis termodinamicamente que os de celulose I [86].

Observando-se os espectros de raios x das fibras Na15 e Na17, nota-se que há uma mistura de celulose I e II, pois nestas aparecem tanto os picos característicos de celulose I quanto os de celulose tipo II, mostrando que estas condições não foram suficientes para que ocorresse uma transição completa na estrutura cristalina da celulose. No entanto, a fibra Na17 apresentou uma maior intensidade dos picos referentes à celulose tipo II que a fibra Na15. Porém esse tratamento alcalino foi suficiente para que aumentasse o índice de cristalinidade para 74%, que se manteve também para a fibra Na17, como pode ser observado na **tabela 6.2**.

6.1.2 - Termogravimetria (TG)

As temperaturas de início de degradação térmica (T_{onset}) obtidas por TG das fibras de curauá bruta e tratadas alcalinamente podem ser observadas na **tabela 6.2**. Nota-se uma tendência de aumento da temperatura T_{onset} com o aumento da concentração da solução alcalina utilizada no tratamento das fibras originais. Da fibra não tratada para a fibra Na5, houve um aumento de apenas 11°C na T_{onset} . Porém, para a fibra Na15, esse aumento foi de 38°C e para a Na17, esse incremento foi de 43°C , com relação à fibra bruta, mostrando uma maior estabilidade térmica das fibras com estrutura cristalina de celulose tipo II.

Tabela 6.2: Índices de Cristalinidade (I_c) determinados por DRX e Temperaturas de início da degradação térmica (T_{onset}) obtidas por TG (atmosfera de ar sintético) das fibras de curauá brutas e das fibras tratadas com soluções de NaOH 5, 10, 15 e 17,5%.

<i>Fibra</i>	I_c (%)	T_{onset} (°C)
Bruta	66	273,3
Na5	69	284,1
Na10	70	274,3
Na15	74	311,0
Na17	74	316,6

A **Figura 6.3** mostra o perfil de decomposição térmica das fibras de curauá pela análise termogravimétrica em atmosfera de ar sintético. Nas curvas TG para as fibras originais e tratadas com NaOH, podem ser observados três estágios de perda de massa: o primeiro, em aproximadamente 80°C, corresponde a uma queda de aproximadamente 5% em massa, relativo à evaporação da água e de alguns componentes de baixa massa molecular das fibras ^[1-4]. Na faixa de temperatura entre 80 e 240°C, a fibra se mantém estável. Entre 250 e 350°C, ocorre o segundo evento de perda de massa, onde se observa uma queda significativa da porcentagem de massa, provavelmente devido à degradação majoritária de celulose, visto que grande parte da hemicelulose e lignina presentes na fibra bruta foram removidas pelo tratamento alcalino ^[65] (**Tabela 6.1**). Acima de 350°C, ocorre o terceiro evento de perda de massa, que pode ser atribuído à degradação da lignina residual e à oxidação e quebra do resíduo da degradação da celulose em produtos de baixa massa molecular. Dessa forma, pode-se verificar um aumento da estabilidade térmica da fibra após os tratamentos com soluções de NaOH, o que leva à obtenção de celulose mais pura, mais estável termicamente, devido à remoção dos componentes não celulósicos, que são de natureza amorfa. As hemiceluloses degradam-se primeiro e são removidas, assim como parte da lignina, que apresenta uma ampla faixa de temperatura de degradação térmica, e cujo início também se dá antes da degradação térmica da celulose ^[40; 87].

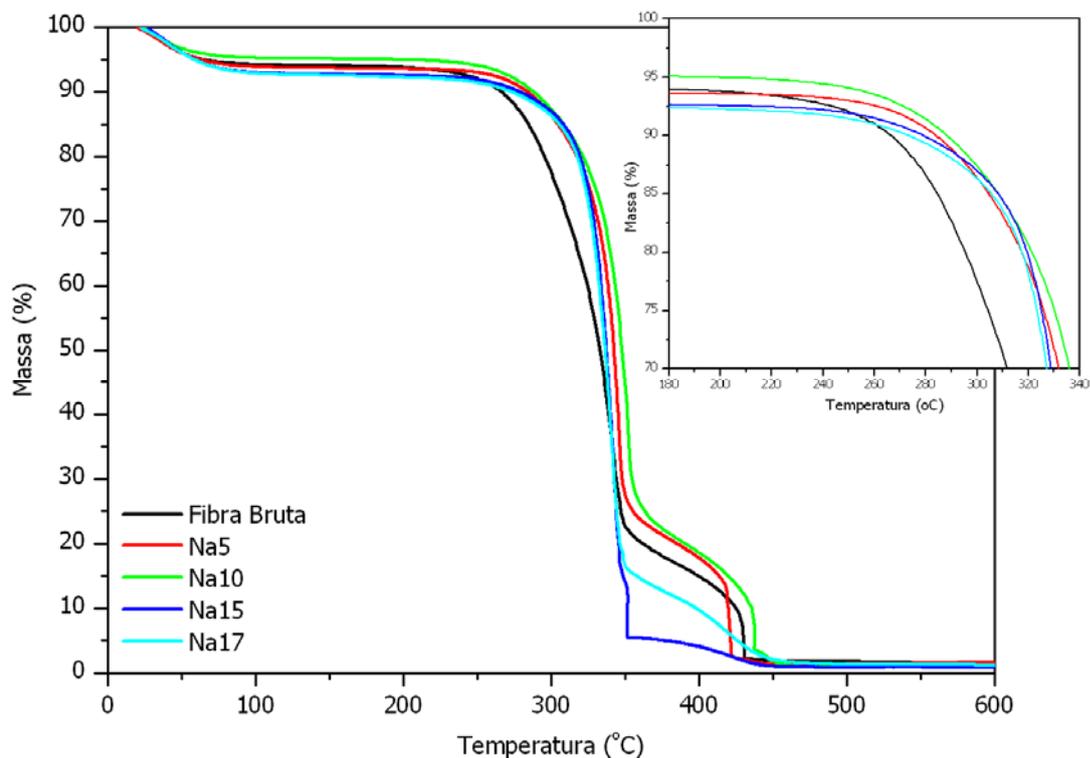


Figura 6.3: Curva TG das fibras de curauá brutas e após tratamentos com soluções de NaOH. Taxa de aquecimento: 10°C/min, atmosfera: ar sintético; fluxo: 60 mL/min.

6.2 - Nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá

6.2.1 - Análise morfológica

As alíquotas das suspensões aquosas de nanofibras (após 2 meses da extração), assim como as micrografias obtidas por MET e AFM, de algumas amostras de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá podem ser observadas nas **Figuras 6.4 a 6.9**. Com relação às demais amostras, fotos das suspensões e suas respectivas caracterizações por MET e AFM estão apresentadas no **Anexo I**.

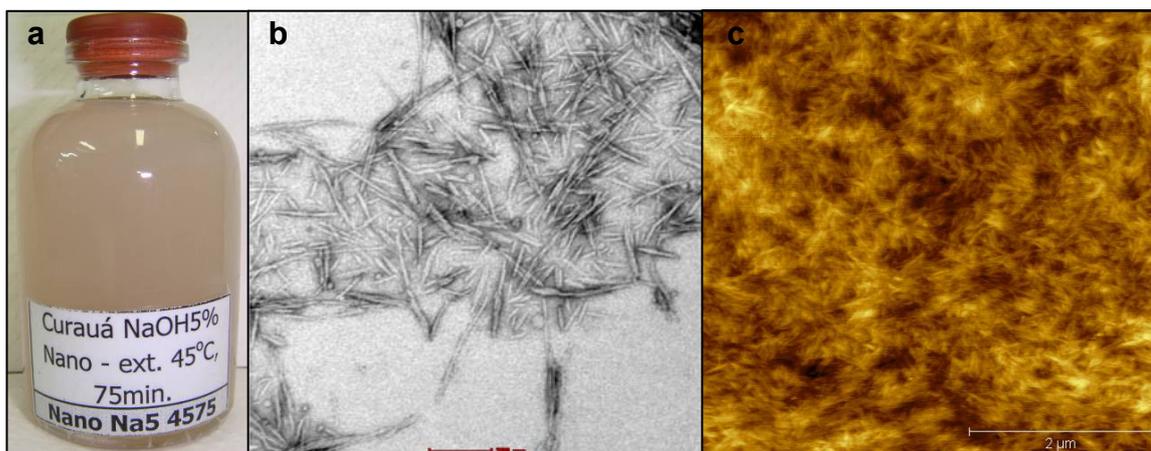


Figura 6.4: Amostra nNa545s – nanofibra extraída a partir da fibra tratada com solução NaOH 5%, hidrólise com ácido sulfúrico a 45°C por 75min (a) suspensão aquosa; (b) micrografia por MET (escala 200nm) e (c) micrografia por AFM (escala 2 μm)

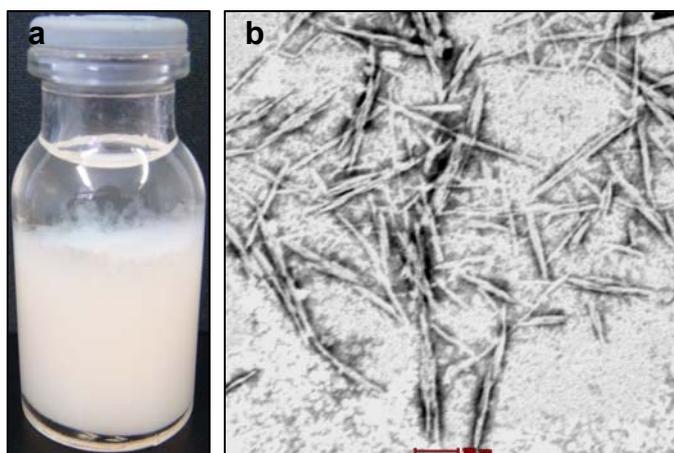


Figura 6.5: Amostra nNa545m - nanofibra extraída a partir da fibra tratada com solução NaOH 5%, hidrólise com mistura de ácidos sulfúrico e clorídrico a 45°C por 75min (a) suspensão aquosa e (b) micrografia por MET (escala 100nm)

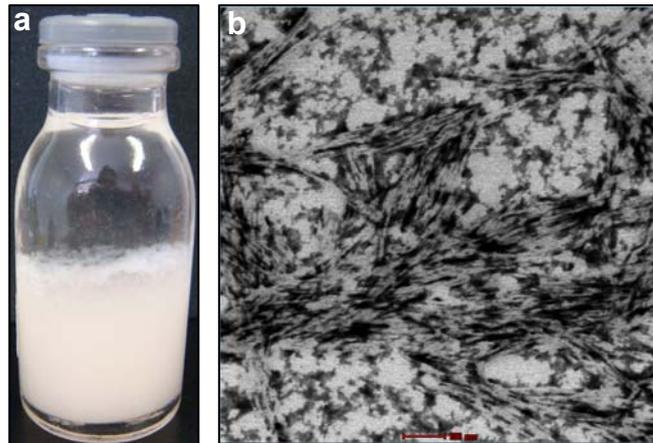


Figura 6.6: Amostra nNa545c - nanofibra extraída a partir da fibra tratada com solução NaOH 5%, hidrólise com ácido clorídrico a 45°C por 75min (a) suspensão aquosa e (b) micrografia por MET (escala 100nm)

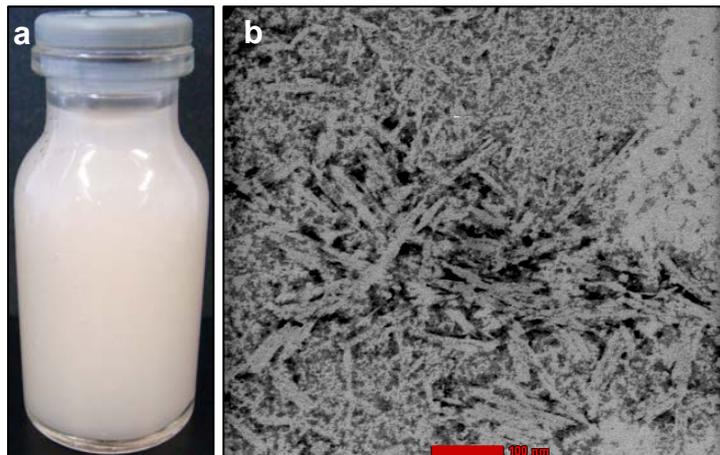


Figura 6.7: Amostra nNa1745s - nanofibra extraída a partir da fibra tratada com solução NaOH 17,5%, hidrólise com ácido sulfúrico a 45°C por 75min (a) suspensão aquosa; (b) micrografia por MET (escala 100nm)

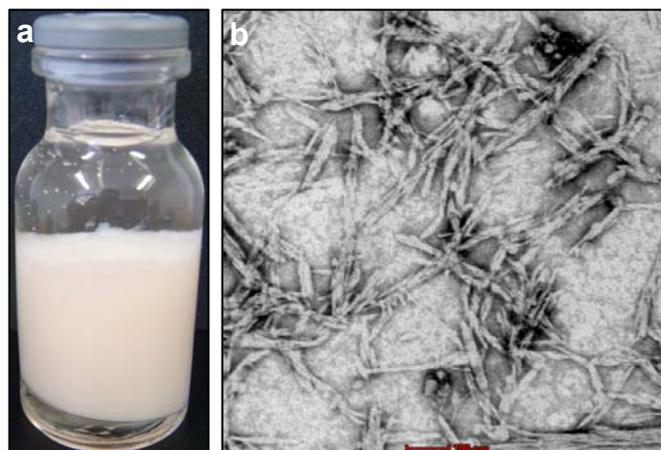


Figura 6.8: Amostra nNa1745m - nanofibra extraída a partir da fibra tratada com solução NaOH 17,5%, hidrólise com mistura de ácidos sulfúrico e clorídrico a 45°C por 75min (a) suspensão aquosa; (b) micrografia por MET (escala 100nm)

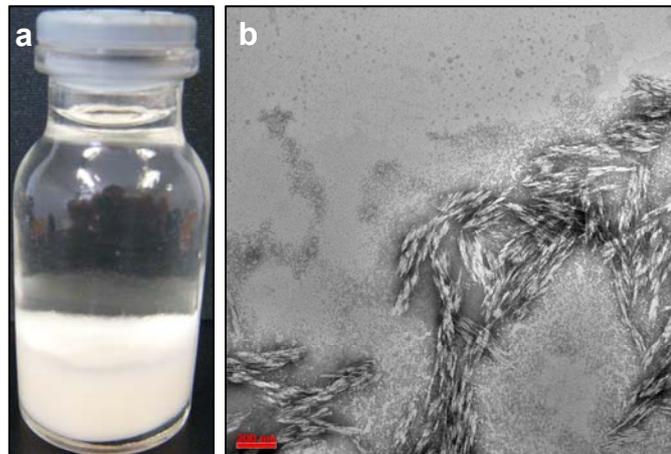


Figura 6.9: Amostra nNa1745c - nanofibra extraída a partir da fibra tratada com solução NaOH 17,5%, hidrólise com ácido clorídrico a 45°C por 75min (a) suspensão aquosa; (b) micrografia por MET (escala 200nm)

Através destas imagens foi possível observar nanofibras individuais revelando seu formato acicular.

A imagem de AFM, apresentada na **figura 6.4(c)**, também mostra o aspecto das nanofibras, entretanto com um estado de agregação maior o que dificulta a determinação exata das dimensões.

Os valores de diâmetro e comprimento avaliados pelas imagens obtidas por AFM são maiores que os obtidos por MET, dessa forma, pode-se afirmar que a técnica de microscopia por AFM fornece uma boa resolução das imagens, mas há uma superestimação dos valores de diâmetro e comprimento, devido a efeitos de alargamento da agulha sobre a amostra ^[6], sendo necessária a utilização de fórmulas matemáticas para correção desses valores em função das dimensões da agulha utilizada. Assim, optou-se por considerar os parâmetros para o cálculo da razão de aspecto L/D, apenas os valores obtidos pelas micrografias obtidas por MET.

Os valores médios obtidos por MET para diâmetro (D) e comprimento (L) estão apresentados na **tabela 6.3**.

A partir dos valores médios de diâmetro obtidos para as nanofibras, pode-se notar que não há variações significativas, ficando dentro dos desvios experimentais, independente da fibra de partida para a extração. Com relação às medidas de comprimento, nota-se que as nanofibras extraídas a partir da fibra tratada com solução de 5% de NaOH obtiveram os maiores valores, estando entre 80 e 170 nm. As nanofibras extraídas a partir da fibra bruta, sem tratamento prévio, mantiveram os mesmos comprimentos médios que as demais nanofibras, cujas fibras de partida passaram por tratamento de mercerização. Dessa forma, a concentração da solução alcalina em que a fibra foi submetida no processo de mercerização não influenciou na morfologia das nanofibras obtidas.

Tabela 6.3: Caracterizações morfológicas por MET das nanofibras de celulose

<i>Amostra</i>	<i>Morfologia</i>		
	<i>Diâmetro (D)</i> (nm)	<i>Comprimento (L)</i> (nm)	<i>L/D</i>
n60s	7 ± 2	69 ± 15	10
n45s	6 ± 1	78 ± 31	13
n45m	6 ± 1	91 ± 29	15
n45c	7 ± 2	83 ± 24	12
nNa560s	8 ± 2	112 ± 31	14
nNa545s	8 ± 1	119 ± 36	15
nNa545m	11 ± 2	133 ± 34	12
nNa545c	7 ± 2	124 ± 26	17
nNa1060s	6 ± 1	94 ± 32	16
nNa1045s	6 ± 1	88 ± 21	15
nNa1560s	8 ± 2	80 ± 27	10
nNa1545s	6 ± 2	66 ± 24	11
nNa1760s	6 ± 2	60 ± 18	10
nNa1745s	7 ± 1	79 ± 20	11
nNa1745m	8 ± 1	79 ± 22	10
nNa1745c	7 ± 1	81 ± 17	12

Também podem ser observados, nas **figuras 6.4 à 6.9**, que as nanofibras apresentam-se com formato acicular, independente do ácido utilizado na hidrólise. A forma e dimensões das nanofibras de curauá são muito similares às reportadas para nanofibras de algodão ^[40].

As suspensões de nanofibras, obtidas via hidrólise com HCl ou com a mistura H₂SO₄/HCl, apresentaram-se menos estáveis em solução que as extraídas com H₂SO₄, ou seja, decantaram ou apresentam precipitados. Nanofibras obtidas por hidrólise com H₂SO₄ apresentam grupos sulfatos na superfície da celulose, o que gera uma carga eletrostática negativa, afastando as nanofibras umas das outras na suspensão, resultando numa suspensão mais estável e homogênea.

Por outro lado, as suspensões de nanofibras obtidas por hidrólise ácida com HCl ou mistura H_2SO_4/HCl apresentaram-se com maiores aglomerações, especialmente as suspensões extraídas apenas com HCl. Sabe-se que nanocristais de celulose tendem a aglomerar-se em suspensões cuja hidrólise ácida ocorreu com o uso de HCl, devido à falta de cargas negativas para a repulsão eletrostática entre os cristais de celulose, pois os íons clorito são mais facilmente removidos durante o processo de diálise [65; 67; 88].

As suspensões de nanofibras cuja hidrólise ácida deu-se com mistura de ácidos H_2SO_4/HCl apresentaram-se um pouco mais estáveis que as hidrolisadas com HCl, indicando a presença de alguma carga superficial, promovida pelos grupos sulfatos, nas nanofibras obtidas por hidrólise com mistura de ácidos.

Para o cálculo do rendimento, foram retiradas alíquotas de 10 ml das suspensões. Com relação às amostras que se apresentaram mais homogêneas em suspensão (extração com ácido sulfúrico), a alíquota foi retirada do sobrenadante, mas com relação às amostras cujas suspensões se apresentaram com aglomerações ou precipitados no fundo do frasco, as alíquotas foram retiradas da interface precipitado/sobrenadante, para o cálculo do rendimento.

A maioria das amostras apresentou rendimentos superiores a 60%, maiores que os apresentados na literatura [33], mostrando que o processo adotado para a obtenção de nanofibras foi eficiente, independente do pré-tratamento das fibras.

A **Figura 6.10a** mostra o aspecto das suspensões de nanofibras depois de secas por liofilização, apresentando-se na forma pulverizada sendo mais soltas e finas. Para as nanofibras secas em estufa com circulação de ar, houve a formação de placas de nanofibra de celulose (filmes) extremamente frágeis e quebradiças, como pode ser observado na **Figura 6.10b**. Avaliando-se as propriedades das nanofibras em relação aos diferentes tipos de secagem constatou-se que tanto as nanofibras secas por liofilização quanto as secas em estufa de circulação de ar puderam ser re-dispersas em água, desde que submetidas à sonificação em altas potências.

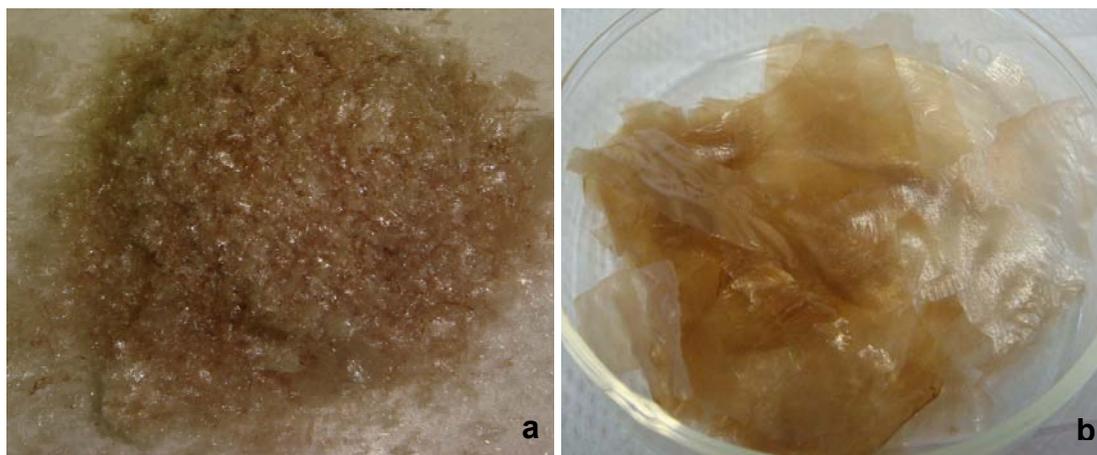


Figura 6.10: Exemplos de nanofibras de celulose secas (a) por liofilização e (b) em estufa com circulação de ar

Porém, as nanofibras para serem utilizadas na preparação de compósitos poliméricos deveriam estar secas, pois a incorporação das nanofibras na matriz polimérica seria por extrusão, em extrusora dupla rosca, com o polímero em grânulos e as nanofibras em pó. Além disso, sabe-se que ao secar a suspensão, as nanofibras tendem a se aglomerar, porém espera-se que estas possam ser desagregadas pelas tensões de cisalhamento em que as nanofibras são submetidas durante o processo de extrusão.

6.2.2 - Difração de Raios X (DRX)

Com relação ao índice de cristalinidade das nanofibras, esperava-se que fosse maior que o das fibras tratadas, visto que a hidrólise ácida tende a remover os constituintes não celulósicos das fibrilas, não atingidos pelo tratamento alcalino. Entretanto, como mostrado na **tabela 6.4**, pode-se notar que para algumas amostras há uma diminuição do índice de cristalinidade das nanofibras comparadas às fibras, principalmente naquelas obtidas a partir da fibra bruta e cuja secagem deu-se em estufa com circulação de ar.

As nanofibras obtidas a partir da fibra Na5, hidrolisadas com ácido sulfúrico e secas em estufa com circulação de ar, também apresentaram índices de cristalinidade menores que o da fibra de origem. Porém, as nanofibras extraídas com ácido clorídrico e mistura de ácidos apresentaram

cristalinidades maiores que a fibra, independente do tipo de secagem empregado. E o mesmo ocorre para as nanofibras obtidas a partir da fibra Na10.

Com relação às nanofibras obtidas a partir das fibras Na15 e Na17, pode-se observar que a extração com ácido sulfúrico, à 60°C por 45 min. (nNa1560s e nNa1760s), apresentou nanofibras com índices de cristalinidade inferiores ao da fibra, independente do tipo de secagem empregado. Este resultado pode indicar que, essas condições de extração utilizadas podem ocasionar, em certo nível, a degradação das cadeias de celulose dessas fibras, comprometendo a região cristalina.

Os valores dos índices de cristalinidade apresentados na **tabela 6.4**, mostram que, independente do tipo de secagem adotado, os maiores índices são os das nanofibras obtidas a partir das fibras Na17, e cujas hidrólises realizaram-se com HCl e mistura de ácidos HCl/H₂SO₄, sugerindo que as hidrólises ácidas tenham sido mais efetivas nessas condições, visto que a temperatura e o tempo de hidrólise foram mantidos os mesmos, para evidenciar apenas a ação do ácido utilizado. Também se pode observar que a concentração da solução alcalina utilizada no pré-tratamento das fibras pode influenciar nessas propriedades, ou seja, quanto maior a concentração da solução alcalina utilizada no tratamento das fibras, maior o índice de cristalinidade das nanofibras, provavelmente devido ao aumento dos sítios reativos presentes nas fibras, que levariam a uma maior eficiência da hidrólise ácida.

Além disso, também pode ser observado na **tabela 6.4**, que o processo de secagem em estufa com circulação de ar tende a ser mais agressivo às nanofibras, visto que há sempre um decaimento, mesmo que pequeno, no índice de cristalinidade. Este decaimento pode ser devido ao oxigênio, presente no ar que circula na estufa, que pode iniciar uma degradação termo-oxidativa, que mesmo a temperaturas brandas (45°C) causa certo nível de degradação, suficiente para causar uma diminuição no índice de cristalinidade das nanofibras.

Tabela 6.4: Índices de cristalinidade (I_c) das fibras e nanofibras de celulose, obtidas a partir de fibras de curauá, de acordo com o tipo de secagem

<i>Fibra de origem</i>	<i>I_c da fibra (%)</i>	<i>Amostra em suspensão</i>	<i>I_c das nanofibras (%) de acordo com o tipo de secagem</i>	
			<i>Liofilização</i>	<i>Estufa de circ. de ar</i>
Fibra bruta	66	n60s	71	62
		n45s	62	60
		n45m	67	59
		n45c	66	64
Na5	69	nNa560s	64	63
		nNa545s	72	68
		nNa545m	71	72
		nNa545c	74	74
Na10	70	nNa1060s	73	72
		nNa1045s	75	74
Na15	74	nNa1560s	72	71
		nNa1545s	79	76
Na17	74	nNa1760s	72	68
		nNa1745s	81	77
		nNa1745m	83	81
		nNa1745c	87	80

Os difratogramas de raios-x para as fibras de curauá brutas e tratadas alcalinamente, e suas respectivas nanofibras estão mostrados nas **figuras 6.11** à **6.15**. Assim como para as fibras brutas, Na5 e Na10 (**Figura 6.2**) observam-se perfis típicos de celulose tipo I, o mesmo ocorre para as nanofibras obtidas a partir dessas fibras (**figura 6.11**, **figura 6.12** e **figura 6.13**), e perfis típicos de celulose tipo II para as nanofibras obtidas a partir da fibra tratada Na17 (**figura 6.15**). Para as nanofibras obtidas a partir da fibra tratada Na15 (**figura 6.14**) pode-se notar um perfil intermediário ou uma mistura entre celulose tipo I e II, com picos em $2\theta = 12,5; 20$ e 22° , referentes à celulose II e picos em $2\theta = 15, 17$ e $22,7^\circ$, derivados da celulose I.

Dessa forma, mostra-se que a hidrólise ácida não causa mudanças na estrutura cristalina da celulose com relação à fonte de celulose utilizada, apenas remove os componentes não celulósicos e a fase amorfa da celulose, neste caso, da fibra. Pois todas as nanofibras obtidas mantiveram a mesma estrutura cristalina que suas fibras de partida.

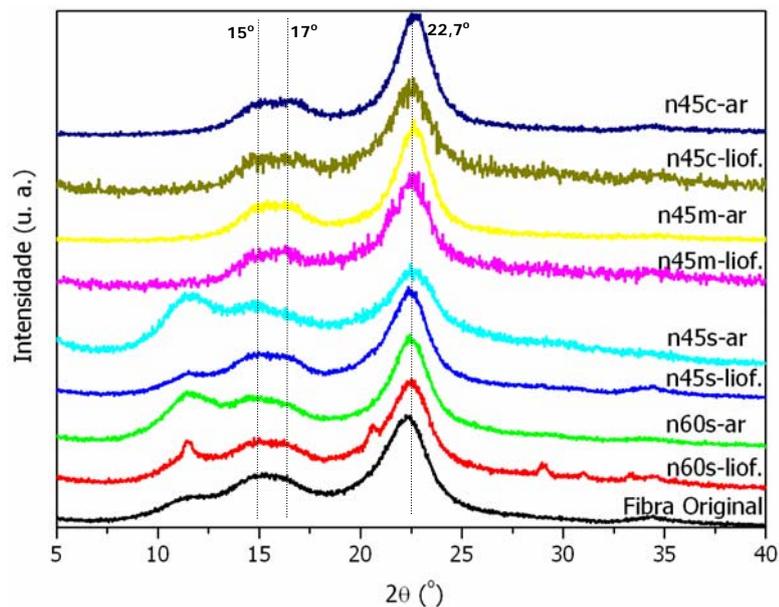


Figura 6.11: Difratogramas de raios-X da fibra de origem **bruta** e de suas respectivas nanofibras, extraídas com ácido sulfúrico a 60°C por 45 min (n60s); à 45°C por 75 min (n45s); extraídas com mistura de ácidos a 45°C por 75 min (n45m) e extraídas com ácido clorídrico a 45°C por 75 min (n45c); secas em estufa com circulação de ar (-ar) e liofilizadas (-liof.)

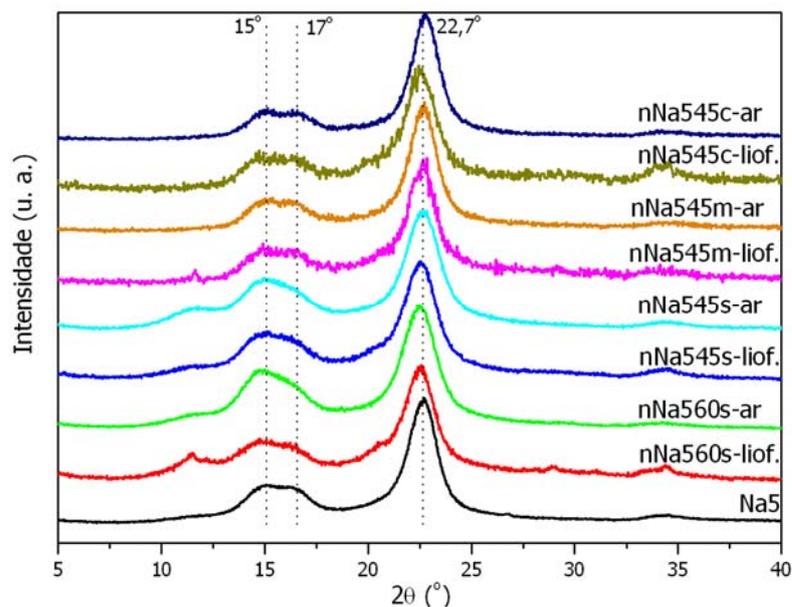


Figura 6.12: Difratomogramas de raios-X da fibra de origem **Na5** e de suas respectivas nanofibras, extraídas com ácido sulfúrico a 60°C por 45 min (nNa560s); a 45°C por 75 min (nNa545s); extraídas com mistura de ácidos à 45°C por 75 min (nNa545m) e extraídas com ácido clorídrico a 45°C por 75 min (nNa545c); secas em estufa com circulação de ar (-ar) e liofilizadas (-liof.)

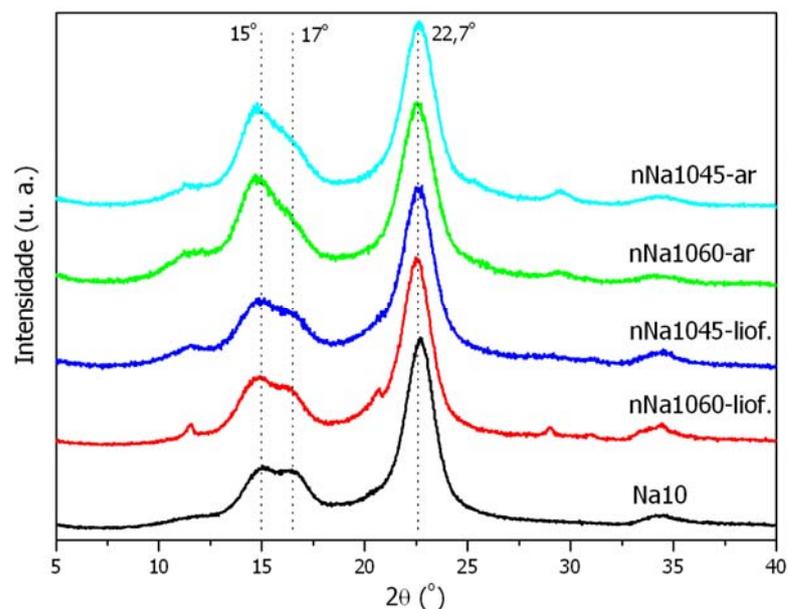


Figura 6.13: Difratomogramas de raios-X da fibra de origem **Na10** e de suas respectivas nanofibras, extraídas com ácido sulfúrico a 60°C por 45 min (nNa1060); à 45°C por 75 min (nNa1045), secas em estufa com circulação de ar (-ar) e liofilizadas (-liof.)

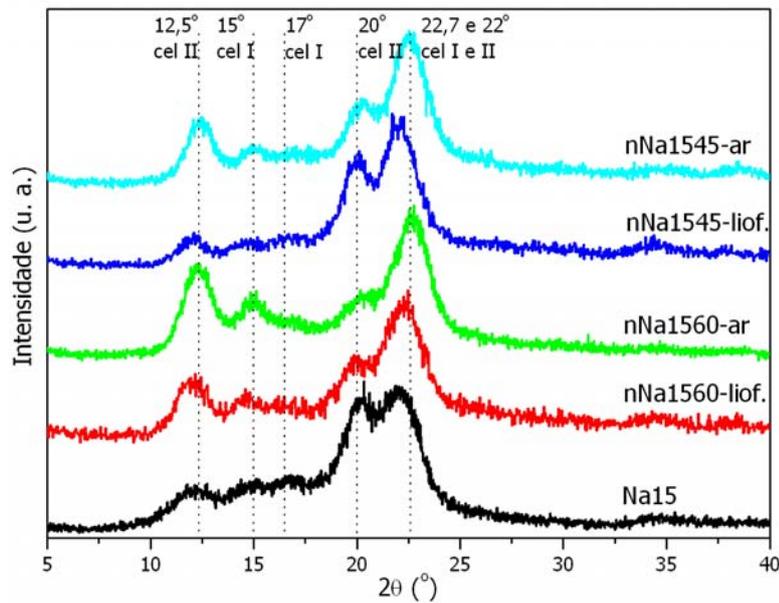


Figura 6.14: Difratomogramas de raios-X da fibra de origem **Na15** e de suas respectivas nanofibras, extraídas com ácido sulfúrico a 60°C por 45 min (nNa1560); a 45°C por 75 min (nNa1545), secas em estufa com circulação de ar (-ar) e liofilizadas (-liof.)

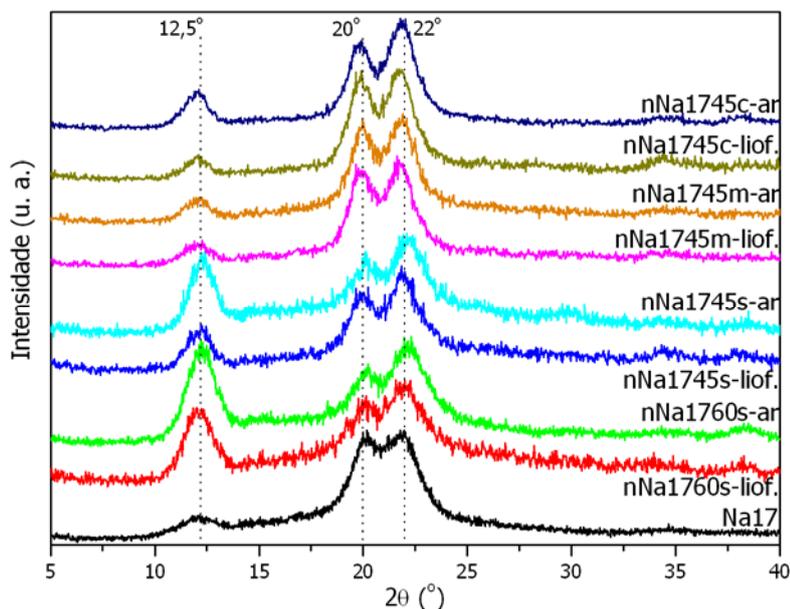


Figura 6.15: Difratomogramas de raios-X da fibra de origem **Na17** e de suas respectivas nanofibras, extraídas com ácido sulfúrico a 60°C por 45 min (nNa1760s); a 45°C por 75 min (nNa1745s); extraídas com mistura de ácidos a 45°C por 75 min (nNa1745m) e extraídas com ácido clorídrico a 45°C por 75 min (nNa1745c); secas em estufa com circulação de ar (-ar) e liofilizadas (-liof.)

6.2.3 - Termogravimetria (TG)

Os comportamentos de estabilidade térmica das nanofibras obtidas a partir da fibra Na17 podem ser observados na **figura 6.16**. As demais amostras de nanofibras, extraídas de fibras submetidas a tratamentos alcalinos menos intensos e da fibra bruta, estão dispostos no **Anexo II**.

Na **figura 6.16** pode-se observar que ocorrem praticamente os mesmos decaimentos de massa nas nanofibras que para a fibra Na17. Em aproximadamente 50°C, ocorre um primeiro evento de perda de massa de até 5%, devido à evaporação da água adsorvida pelas nanofibras. Entre 50 e 180°C, todas as nanofibras se mantêm estáveis, havendo uma perda intensa de massa, a partir de 180°C para a nanofibra seca em estufa de circulação de ar, e próximo dos 200°C para as demais, mostrando que o processo de secagem interfere na estabilidade térmica das nanofibras, sendo a liofilização o menos agressivo às nanofibras.

Acima de 350°C, ocorre o terceiro evento de perda de massa, que pode ser atribuído à oxidação e quebra do resíduo da degradação da celulose em produtos de baixo peso molecular, visto que as análises de termogravimetria foram realizadas sob atmosfera de ar sintético.

De modo geral, a incorporação de grupos sulfatos nos cristais de celulose diminui a estabilidade térmica da celulose como observado para as nanofibras. A literatura revela que os grupos sulfatos introduzidos na superfície das nanofibras após a hidrólise, exercem efeito catalítico nas suas reações de degradação térmica da celulose. Ou seja, em geral, as nanofibras de celulose obtidas via hidrólise com ácido sulfúrico degradam-se em temperaturas menores do que sua fibra de origem ^[5].

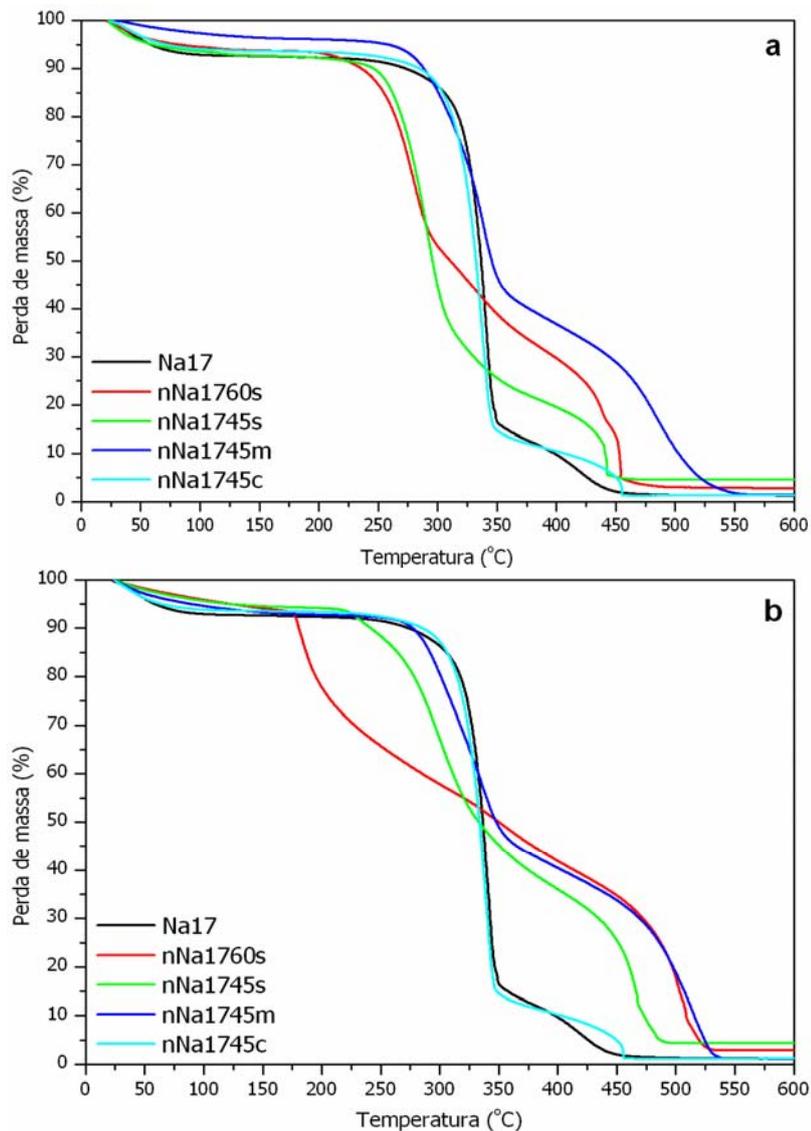


Figura 6.16: Termogramas das nanofibras extraídas da fibra **Na17** secas (a) por liofilização e (b) em estufa de circulação de ar

Pode-se observar a grande influência que o tipo de secagem pode acarretar na estabilidade térmica das nanofibras. A partir da **figura 6.17**, nota-se que exceto as nanofibras extraídas com ácido clorídrico e mistura de ácidos, todas as nanofibras secas em estufa com circulação de ar apresentam uma temperatura de início de degradação térmica menor que as nanofibras secas por liofilização. Para algumas amostras, essa diferença é muito pequena, mas em amostras como a nNa1760s, essa diferença é de quase 70°C.

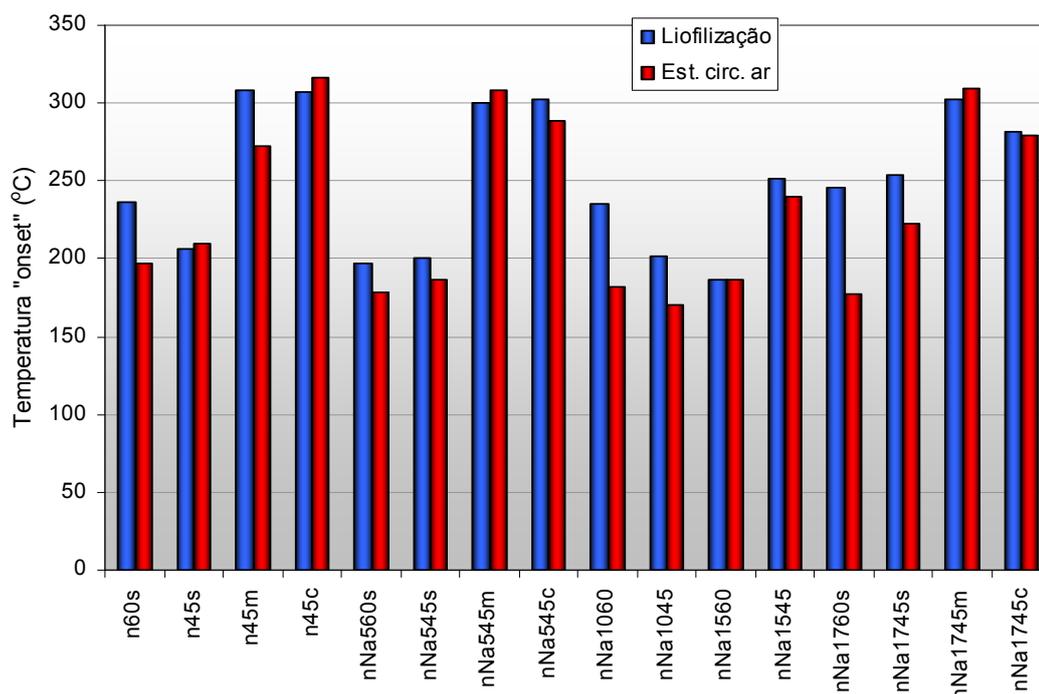


Figura 6.17: Temperaturas de início de degradação (T_{onset}) obtidas por TG para nanofibras secas por liofilização e em estufa com circulação de ar

Levando-se em consideração o alto índice de cristalinidade (81%), alta temperatura de início de degradação térmica ($T_{onset} = 310^{\circ}\text{C}$) e bom rendimento na preparação das nanofibras (74,1%); foi escolhida a amostra cuja fibra foi mercerizada com solução de NaOH 17,5% e extraída com a mistura de ácidos (**nNa17 45m**) e secagem em estufa de circulação de ar, para a preparação dos compósitos.

Sem dúvida o processo de liofilização é o mais indicado, visto que é o processo de secagem menos agressivo. Entretanto, o mesmo requer o pré-congelamento das suspensões de nanofibras e o processo de secagem por esta via necessitou um tempo excessivo de secagem (8 dias para 500 mL de suspensão) para se obter pequenas quantidades de nanofibras, enquanto que a secagem em estufa com circulação de ar, este tempo se resume a 24-30 horas. Levando-se em consideração o fato de que as nanofibras serão incorporadas em uma matriz polimérica de EVA, cuja temperatura nominal de processamento é 150°C , adotou-se este tipo de secagem, por demandar

menos tempo e por não interferir negativamente nas propriedades da nanofibra escolhida para formulação dos nanocompósitos.

6.3 - Compósitos de EVA com fibras de curauá (Na17) e com nanofibras de celulose (nNa17 45m)

Os compósitos e nanocompósitos, após a extrusão, foram injetados. A **figura 6.18** apresenta os nanocompósitos, onde se observa um aumento na intensidade da cor do compósito com o aumento do teor de nanofibras.

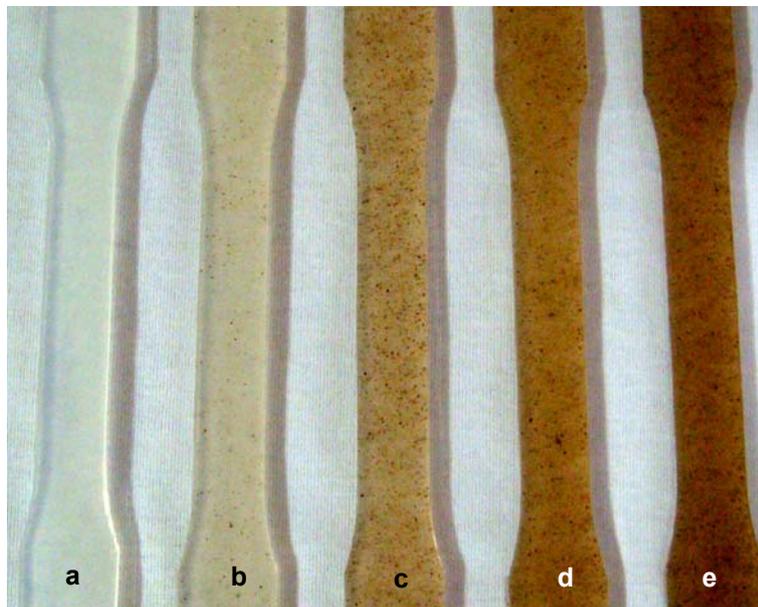


Figura 6.18: Imagem dos corpos de prova (a) EVAp, (b) EVA+1NF, (c) EVA+3NF, (d) EVA+5NF e (e) EVA+7NF

Porém, também pode ser observado na **figura 6.18**, a presença de aglomerados bem distribuídos na matriz, na forma de pontos marrons, que também aumentam de intensidade com o aumento do teor de nanofibras. Esses aglomerados são devido à nanofibras que não se desagregaram durante o processo de extrusão. Dessa forma, pode-se dizer que as nanofibras estavam mais dispersas quando em suspensão, mas depois de submetidas ao processo de secagem, se agregaram formando filmes de nanofibras, que foram posteriormente pulverizados.

Se forem consideradas as nanofibras em formato cilíndrico e com dimensões $L = 100 \text{ nm}$ e $D = 10 \text{ nm}$ e densidade (ρ) de $1,5 \text{ g/cm}^3$, tem-se uma área superficial de aproximadamente 280 m^2 por grama de nanofibra. Assim, estas apresentam uma grande concentração de grupos hidroxilas presentes na celulose, gerando aglomerados com forte atração entre as nanofibras causada por pontes de hidrogênio, o que dificulta a separação e dispersão destas nanofibras individualmente.

Dessa forma, as condições de processamento não foram eficientes para desagregar estes aglomerados e promover uma boa dispersão das nanofibras isoladamente.

A **figura 6.19**, mostra os compósitos com as fibras de curauá (Na17), onde se observa que com o aumento do teor de micro fibras incorporadas na matriz polimérica, também ocorre um incremento na cor do compósito, que vai passando de translúcido (característica da matriz) para opaco, pois o aumento do teor de fibras no compósito impede a passagem da luz. A homogeneidade nas cores e aumento de sua intensidade com o aumento do teor de fibras, indica uma boa dispersão das fibras na matriz de EVA.

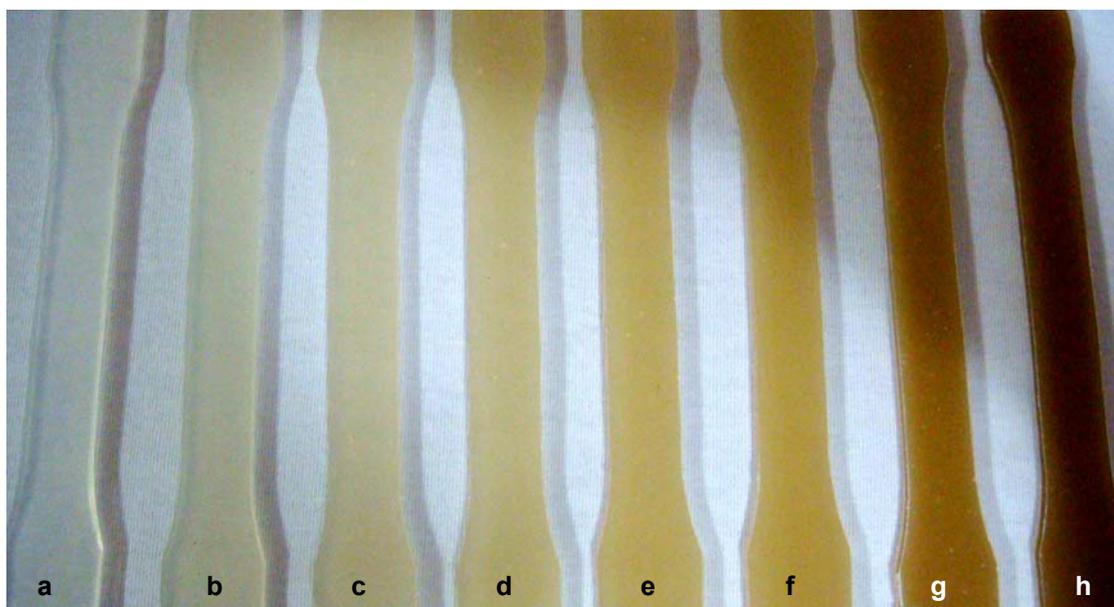


Figura 6.19: Imagem dos corpos de prova (a) EVAp, (b) EVA+1F, (c) EVA+3F, (d) EVA+5F, (e) EVA+7F, (f) EVA+10F, (g) EVA+20F e (h) EVA+30F

6.3.1 - Análise morfológica

As micrografias obtidas por MEV para a matriz de EVA, e seus respectivos nanocompósitos e compósitos estão apresentadas nas **figuras 6.20 à 6.31**.

A **figura 6.20** mostra a morfologia da matriz de EVA, nesta observa-se a superfície de fratura. Pode-se notar a presença de fissuras (como assinalado na figura), provavelmente devido a tensões provenientes do processo de injeção e posterior fratura criogênica.

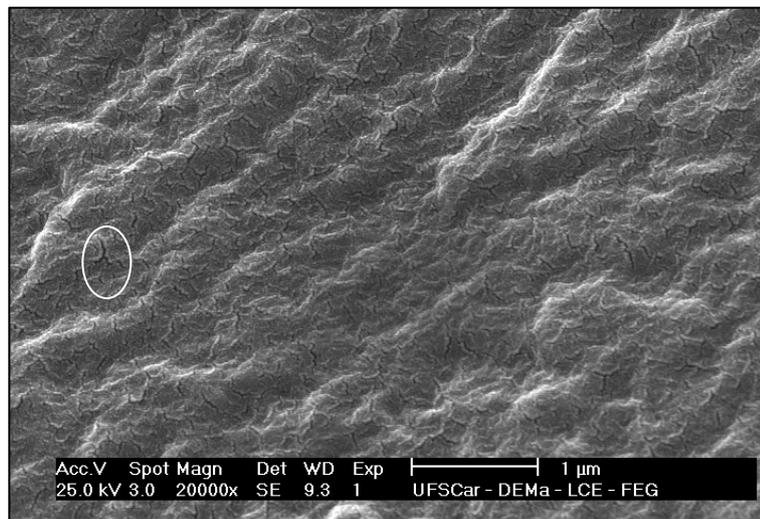


Figura 6.20: Micrografia por MEV da superfície de fratura da matriz polimérica de EVA (EVA p)

Com relação aos nanocompósitos, **figuras 6.21 a 6.24**, podem ser observadas nanofibras dispersas na matriz, com diâmetros muito maiores que as apresentadas por MET na **figura 6.8**.

O diâmetro médio das nanofibras nos nanocompósitos, observadas por MEV, foi de aproximadamente 80nm, enquanto que as mesmas nanofibras, preparadas a partir da suspensão e observadas por MET, apresentaram um diâmetro médio de 7nm.

Essa diferença indica que durante o processo de secagem das suspensões de nanofibras, ocorreu a aglomeração, que não foi desagregada durante o processamento, provavelmente porque a interação entre os grupos polares da celulose é maior que entre a celulose e a matriz EVA, ou porque a

taxa de cisalhamento aplicada durante o processo de extrusão não foi suficiente para promover uma melhor dispersão das nanofibras.

A partir das **figuras 6.21** e **6.22**, compósitos com 1 e 3% de nanofibras respectivamente, pode-se observar que as nanofibras não estão bem distribuídas na matriz polimérica, mostrando uma faixa central com maior concentração de nanofibras. Esta morfologia se repete em toda a extensão das amostras, com regiões vazias, ou sem nanofibras e outras com alta concentração. Porém em ambas as amostras, as nanofibras estão bem aderidas à matriz polimérica.

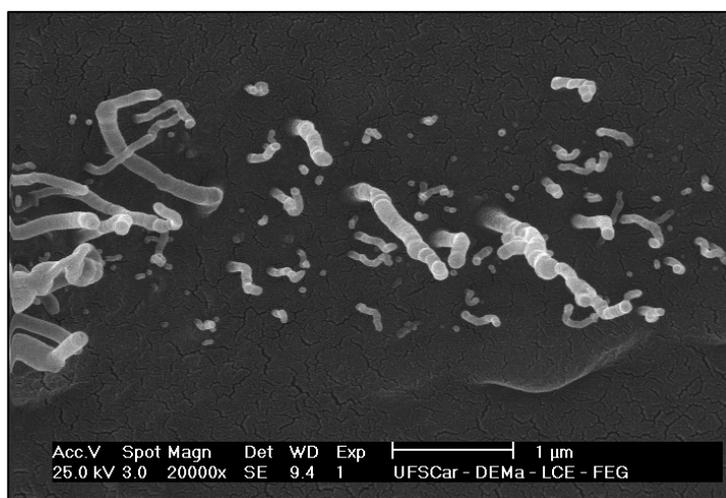


Figura 6.21: Micrografia por MEV do nanocompósito de EVA + 1NF

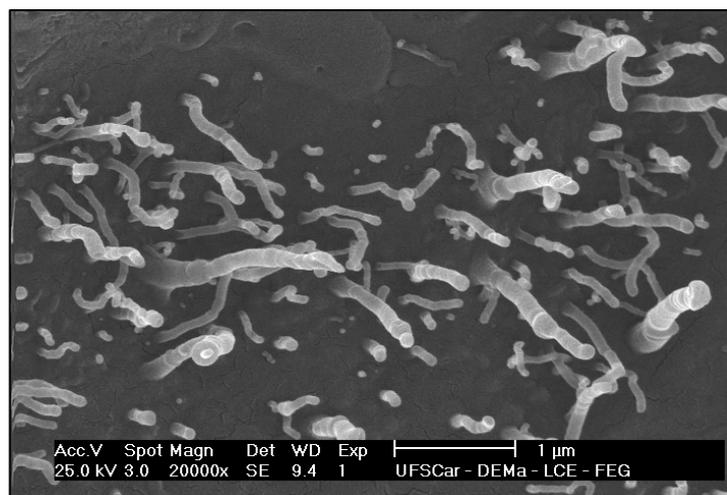


Figura 6.22: Micrografia por MEV do nanocompósito de EVA + 3NF

Para os nanocompósitos com 5 e 7% de nanofibras, **figuras 6.23 e 6.24**, respectivamente, observa-se uma melhor dispersão dos aglomerados de nanofibras pela matriz. Nestas amostras não foram observadas regiões sem nanofibras, mostrando uma distribuição mais homogênea das nanofibras por toda a extensão da matriz nos nanocompósitos.

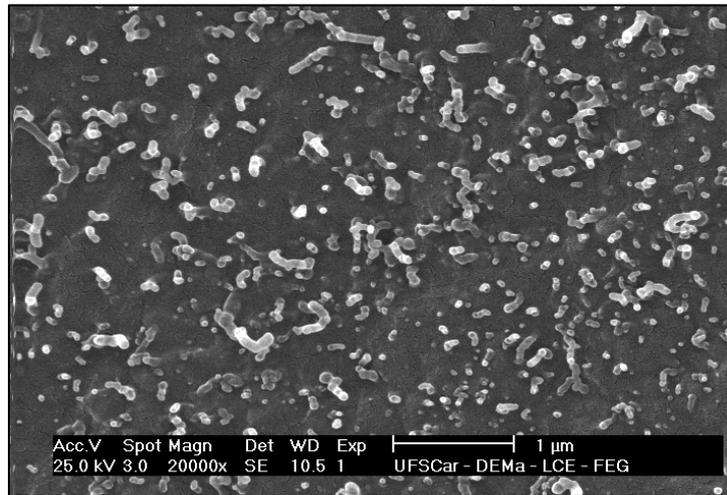


Figura 6.23: Micrografia por MEV do nanocompósito de EVA + 5NF

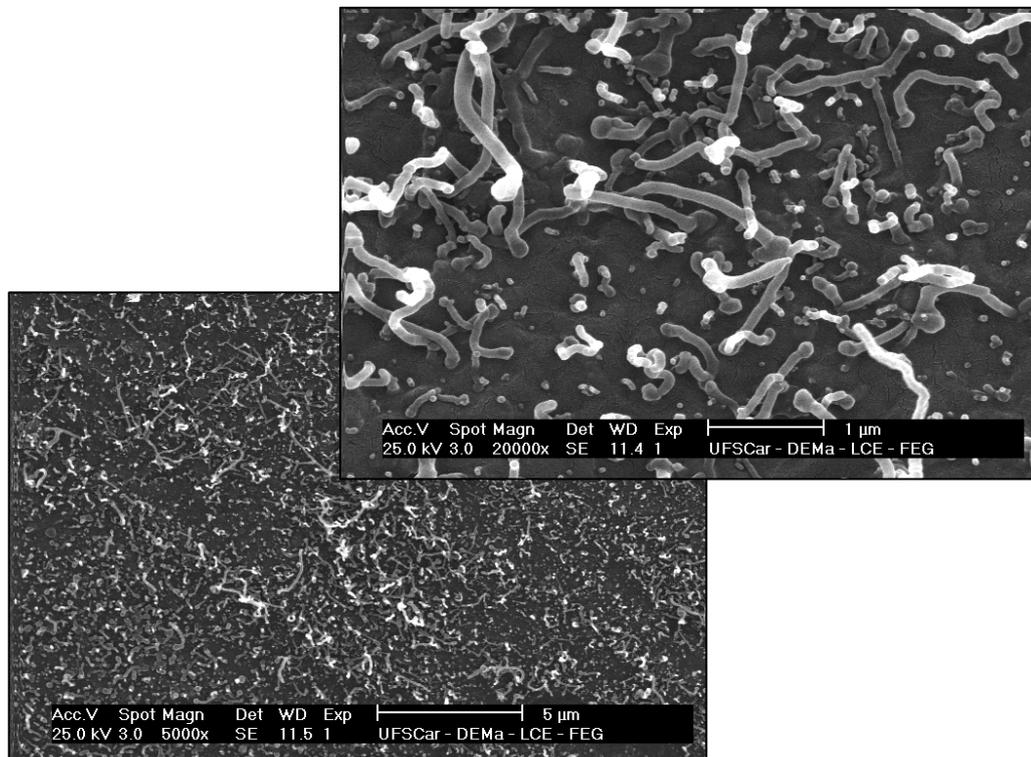


Figura 6.24: Micrografia por MEV do nanocompósito de EVA + 7NF

Com relação aos compósitos com micro fibras de curauá, foi observado que o compósito com 1% de fibra apresenta o mesmo comportamento que os nanocompósitos, ou seja, existem regiões com fibras muito bem aderidas à matriz como se pode observar na **figura 6.25** e na **figura 6.26**, detalhe da amostra com 3% de fibras, e outras regiões sem a presença de fibras na matriz.

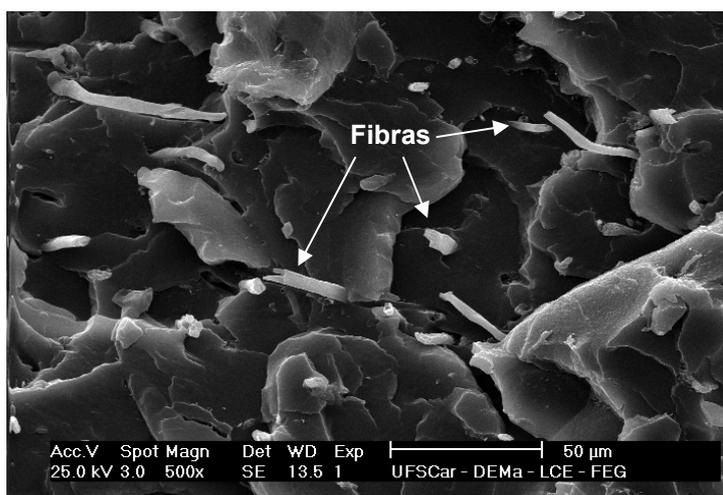


Figura 6.25: Micrografia por MEV do compósito de EVA + 1F

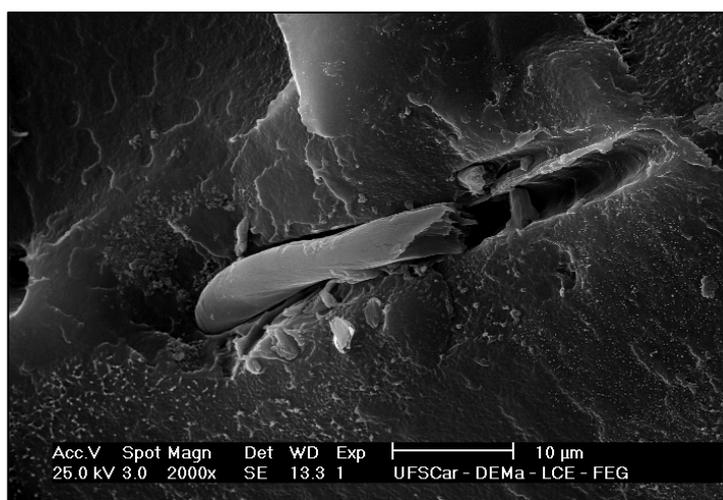


Figura 6.26: Micrografia por MEV do compósito de EVA + 3F

Com relação ao compósito com 5% de fibras, como pode ser observado na **figura 6.27**, as fibras estão bem aderidas à matriz polimérica, e melhor

distribuídas na matriz que o compósito com 1% de fibra. Esse fato pode ser devido à maior quantidade de fibras incorporadas à matriz. Porém, as fibras podem ter sofrido orientação devido ao processo de injeção para confecção dos corpos de prova.



Figura 6.27: Micrografia por MEV do compósito de EVA + 5F

Com o aumento do teor de fibras no compósito para 7% (**figura 6.28**), começam aparecer aglomerados de fibras, com diâmetro médio de aproximadamente 30µm. E mesmo adicionando-se 10% de fibras na matriz (**figura 6.29**), ainda pode-se observar que estas estão bem dispersas e aderidas na matriz de EVA.



Figura 6.28: Micrografia por MEV do compósito de EVA + 7F

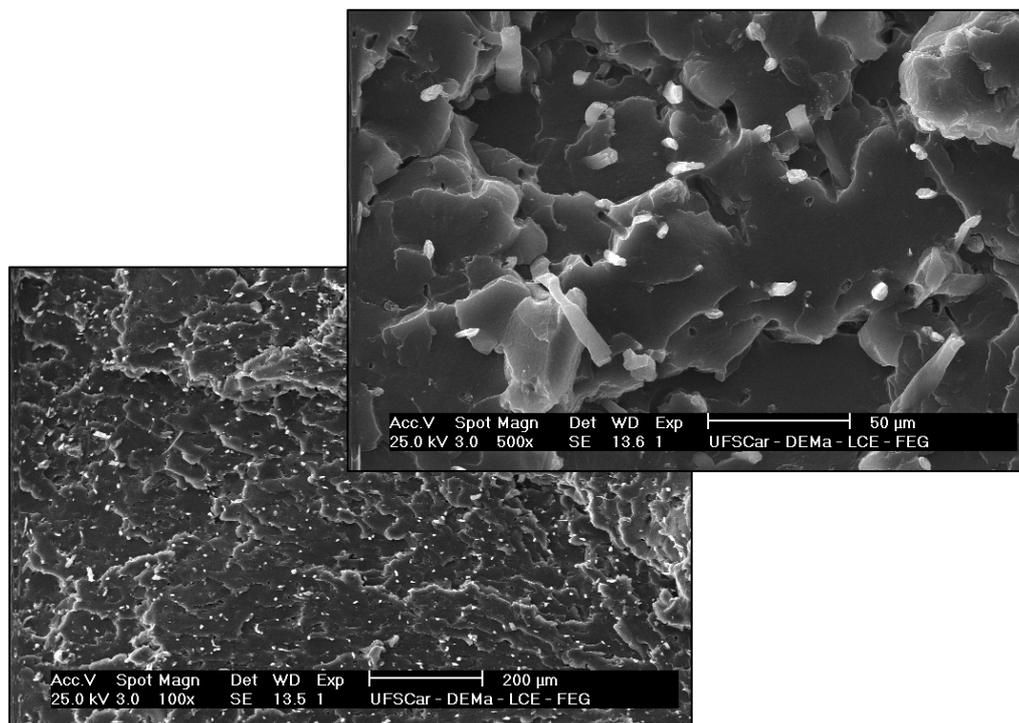


Figura 6.29: Micrografia por MEV do compósito de EVA + 10F

Porém, com o aumento do teor de fibras no compósito para 20%, pode-se observar a partir da **figura 6.30**, que começam a aparecer buracos de onde as fibras foram arrancadas da matriz “*pull out*”. Esse fato pode ser devido ao grande volume de fibras, que se agrupam em aglomerados. Assim, a matriz passa a ter dificuldades em promover o molhamento de todas as fibras do aglomerado no compósito, formando-se regiões onde não há interação fibra / polímero, somente fibra / fibra, que são facilmente separadas na fratura.

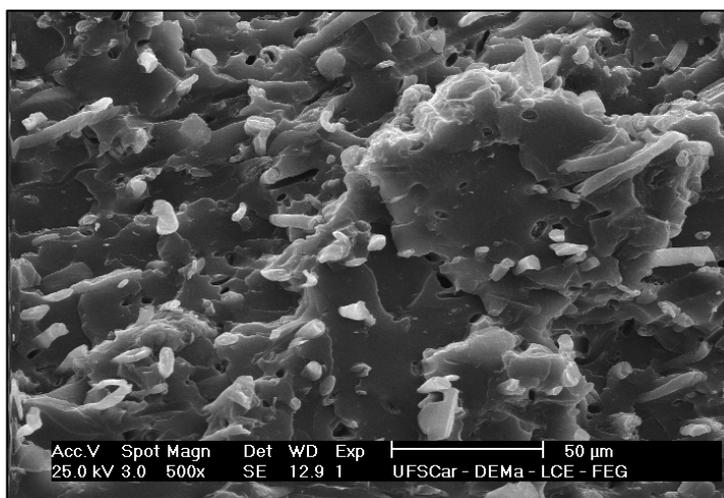


Figura 6.30: Micrografia por MEV do compósito de EVA + 20F

Aumentando-se o teor de fibras no compósito para 30%, esse efeito torna-se mais intenso, como mostrado na **figura 6.31**, onde se pode observar grandes aglomerados de fibras por toda a extensão da matriz. Nestes, a matriz não promove o molhamento de todas as fibras nos aglomerados, que podem ser facilmente removidas da matriz.



Figura 6.31: Micrografia por MEV do compósito de EVA + 30F

6.3.2 - *Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)*

A existência de interações químicas entre os grupos acetato do EVA e os grupos hidroxila presentes na celulose, foi investigada por FTIR.

Na **figura 6.32** apresentam-se os espectros da matriz de EVA puro, da nanofibra e dos nanocompósitos de EVA.

Com relação às nanofibras, a banda a 3450 cm^{-1} é atribuída a vibrações de grupos OH ligados por ligações de hidrogênio. A banda 2900 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico de -CH e -CH₂, a banda 1636 cm^{-1} está relacionada à deformação das ligações OH, e a banda 1370 cm^{-1} , à deformação angular simétrica da ligação CH ^[89].

A banda 1160 cm^{-1} é atribuída à banda C-O-C referente ao alongamento dos anéis da glucose. A banda 1060 cm^{-1} é referente ao estiramento dos grupos CO ^[90]. As bandas 894 e 672 cm^{-1} correspondem aos grupos CH fora do plano ^[91].

Com relação ao EVA, a banda 3450 cm^{-1} é atribuída às vibrações de grupos OH, a banda 2900 cm^{-1} corresponde ao estiramento dos grupos CH e CH_2 , assim como para as nanofibras. A banda 1735 cm^{-1} é atribuída ao estiramento das ligações C=O, enquanto que as bandas 1450 e 1370 cm^{-1} correspondem, respectivamente, a deformações angulares assimétricas e simétricas dos grupos CH.

A banda a 1230 cm^{-1} é atribuída a deformações axiais dos grupos C-O e a banda a 1030 cm^{-1} , aos grupos C-O-C, dos grupos acetatos. A banda 1130 cm^{-1} corresponde ao estiramento dos grupos C-C(=O)-O. As bandas 956 , 724 e 616 cm^{-1} são atribuídas a ligações de grupos CH fora do plano.

Pode-se notar que as diferenças entre os espectros de FT-IR referentes à matriz de EVA e os nanocompósitos são devidas somente à adição de nanofibras, não mostrando interações entre a matriz e o polímero. Esperava-se que os grupos C=O dos grupos acetato da matriz de EVA (banda 1735 cm^{-1}) interagissem com os grupos OH das nanofibras (banda 3450 cm^{-1}). Mas como pode ser observado na **figura 6.32**, há um comportamento similar nos espectros da matriz pura e dos nanocompósitos, mostrando apenas um aumento da intensidade relativa dos picos da banda 3450 cm^{-1} com o aumento do teor de nanofibras. Da mesma forma, se considerar a banda 1230 cm^{-1} como referência, há também um aumento da banda 1735 cm^{-1} , assim como a 1030 cm^{-1} , com o aumento do teor de nanofibras no nanocompósito.

Dessa forma, a interação das nanofibras com a matriz de EVA nos nanocompósitos não pode ser confirmada. Porém, não estão excluídas as possibilidades de interações secundárias, como pontes de hidrogênio ou forças de dipolo, entre os grupos acetato do EVA e as hidroxilas presentes nas nanofibras de celulose.

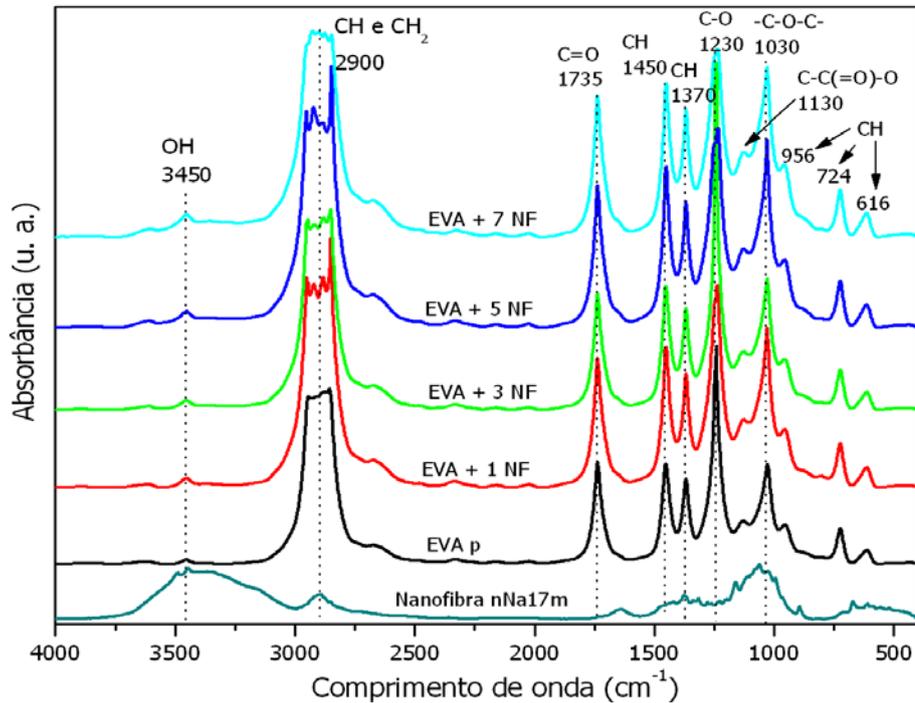


Figura 6.32: Espectro de absorção FTIR da matriz de EVA puro, da nanofibra e dos nanocompósitos

Com relação à incorporação de fibras de curauá na matriz de EVA, observam-se, através da **figura 6.33**, as mesmas bandas que para os compósitos com nanofibras. Pois as fibras, depois do tratamento de mercerização, ficaram com alto teor de celulose (91,02%), e as nanofibras são cristais de celulose. Dessa forma, os espectros de FTIR das fibras e das nanofibras são muito semelhantes, mostrando as mesmas bandas em praticamente as mesmas intensidades, como pode ser visualizado com maiores detalhes no **Anexo III**.

Ainda observando-se a **figura 6.33**, pode-se notar que a banda 3450 cm^{-1} , referente às hidroxilas, apresenta um alargamento com o aumento do teor de fibras a partir de 5%, aumentando também sua intensidade até a formação de um platô com a banda em aproximadamente 2900 cm^{-1} , referente ao estiramento dos grupos CH e CH_2 , na amostra com 30% de fibra.

Da mesma forma, observa-se que a partir da banda 1450 cm^{-1} , referente à deformação angular do CH, até a banda 956 cm^{-1} , correspondente ao

estiramento do CH, também ocorre um alargamento da banda, ocultando-se algumas bandas características da matriz.

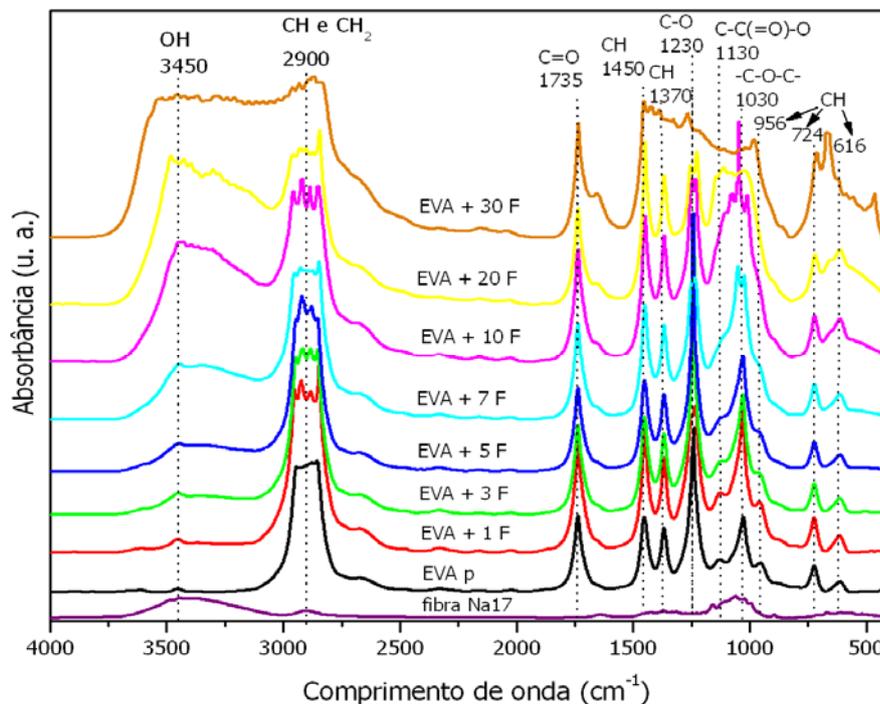


Figura 6.33: Espectro de absorção FTIR da matriz de EVA puro, da fibra tratada e dos compósitos com fibras

Como já discutido em análises morfológicas, com o aumento do teor de fibras no compósito, formam-se grandes aglomerados de fibras nos compósitos, aumentando a intensidade das bandas referentes à fibra, chegando a sobrepor-se às bandas características à matriz, nos comprimentos de onda próximos.

Da mesma forma que para os nanocompósitos, há a possibilidade de ocorrerem interações secundárias, como pontes de hidrogênio ou forças de dipolo, entre os grupos acetato do EVA e as hidroxilas presentes nas fibras, porém, por essa técnica não foi possível verificar essas interações.

6.3.3 - Análise térmica

Termogravimetria (TG)

A partir da **figura 6.34**, pode-se observar que a degradação termo-oxidativa do EVA acontece em dois estágios. O primeiro estágio ocorre entre 300 e 400°C, e é devido à desacetilação ou rompimento dos grupos acetato, gerando ácido acético gasoso e formando ligações duplas (C=C) ao longo da cadeia principal. O segundo estágio de degradação ocorre entre 400 e 500°C, com a oxidação e volatilização das cadeias insaturadas, que se rompem aleatoriamente ^[82].

A **figura 6.34** mostra a influência das nanofibras na degradação térmica da matriz de EVA. Como pode ser observado, há um efeito da incorporação das nanofibras no primeiro estágio de degradação da matriz, referente à cisão dos grupos acetato. Para a amostra de EVA puro, a temperatura de início de degradação térmica é 316°C, enquanto que para os nanocompósitos com 1, 3, 5 e 7%, essa temperatura é 306, 304, 298 e 296°C respectivamente. Como as nanofibras possuem uma temperatura de início de degradação térmica ligeiramente inferior à da matriz, com o aumento do teor de nanofibras a estabilidade térmica dos nanocompósitos é menor que a da matriz isoladamente.

Com o aumento do teor de nanofibras na matriz de EVA, nota-se um pequeno efeito catalítico na degradação térmica do ácido acético, mostrando que há uma interação entre as nanofibras e a parte referente aos grupos acetato da matriz polimérica. Com relação ao segundo estágio de degradação térmica, referente à porção etilênica da matriz de EVA, não são observadas mudanças significativas, mostrando que as nanofibras não interagem com a porção amorfa da matriz.

No **anexo IV**, **figura IV.1** estão apresentadas as curvas de degradação termogravimétrica do EVA puro, dos compósitos com fibras e nanocompósitos com os mesmos teores de carga, das fibras e nanofibras utilizadas nos compósitos, assim como as respectivas curvas da derivada (dTG)

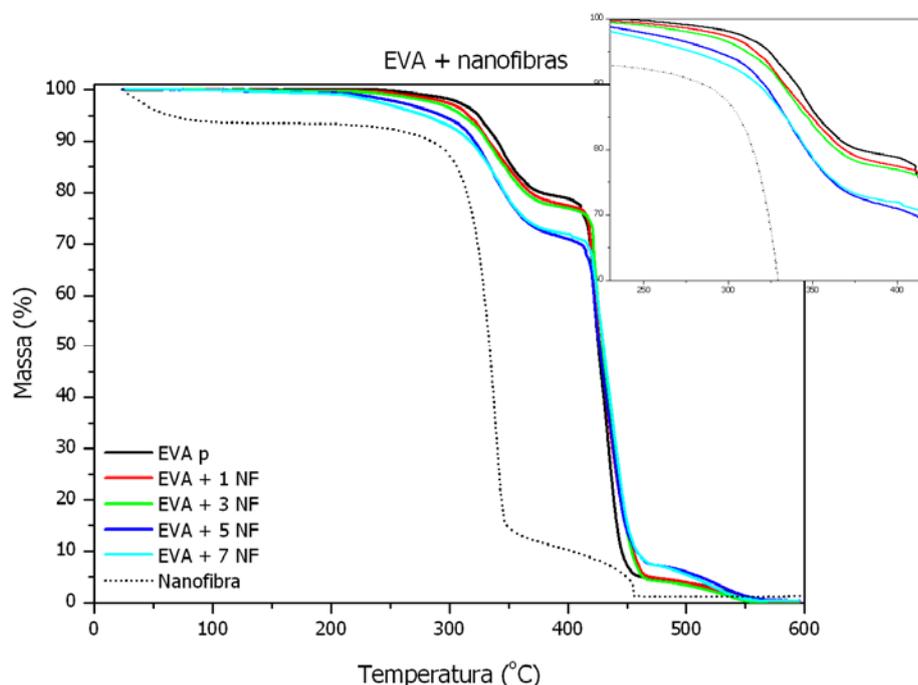


Figura 6.34: Curvas de termogravimetria dos nanocompósitos

Com relação à incorporação de fibras na matriz de EVA, pode-se observar na **figura 6.35**, que com o aumento do teor de fibras em até 10% nos compósitos, não ocorrem variações significativas nas temperaturas de início de degradação térmica (no primeiro estágio de degradação térmica) destes em relação à matriz, mantendo-se todas em aproximadamente 316°C.

Os compósitos com teores de fibras de 20 e 30% apresentam grande concentração de aglomerados, dessa forma, as fibras que estão efetivamente em contato com a matriz, são termicamente degradadas junto com o primeiro estágio de degradação da matriz de EVA, como nos compósitos com menores teores de fibras. Mas as fibras que estão agregadas, com pouco contato com a matriz, iniciam o estágio de degradação térmica antes da matriz, talvez devido à umidade absorvida pelas fibras antes do processamento (visto que as fibras são higroscópicas, absorvendo a umidade do ar, mesmo sendo secas antes de incorporadas à matriz polimérica). Essa umidade pode influenciar o comportamento da curva termogravimétrica, causando a degradação dessas fibras antes da degradação da matriz polimérica.

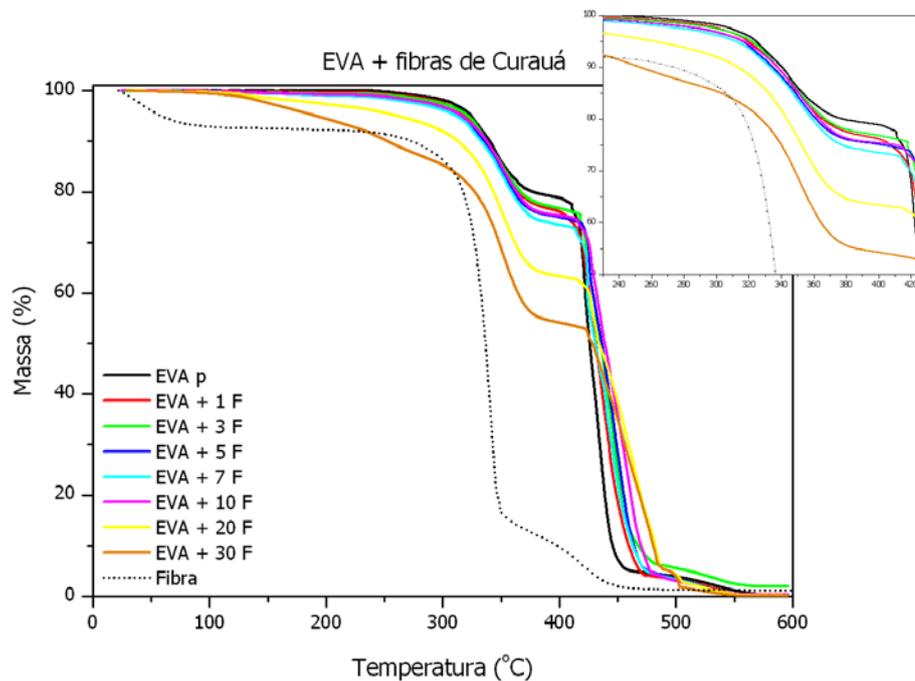


Figura 6.35: Curvas de termogravimetria dos compósitos EVA - fibras de curauá

Dessa forma, pode-se dizer que os nanocompósitos, apesar da morfologia aglomerada já discutida anteriormente, tem certo nível de interação entre as nanofibras e a matriz polimérica de EVA, especificamente entre os grupos acetato da matriz e as hidroxilas da celulose. Essa interação também existe entre as fibras e a matriz, porém, esta não influencia nas propriedades de degradação termogravimétrica da matriz.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A **figura 6.36** apresenta as curvas de DSC para o EVA puro e os nanocompósitos. Pode-se observar que não houve mudanças significativas, quanto ao deslocamento de picos, nos comportamentos de fusão e cristalização do EVA na presença de nanofibras, independente da concentração.

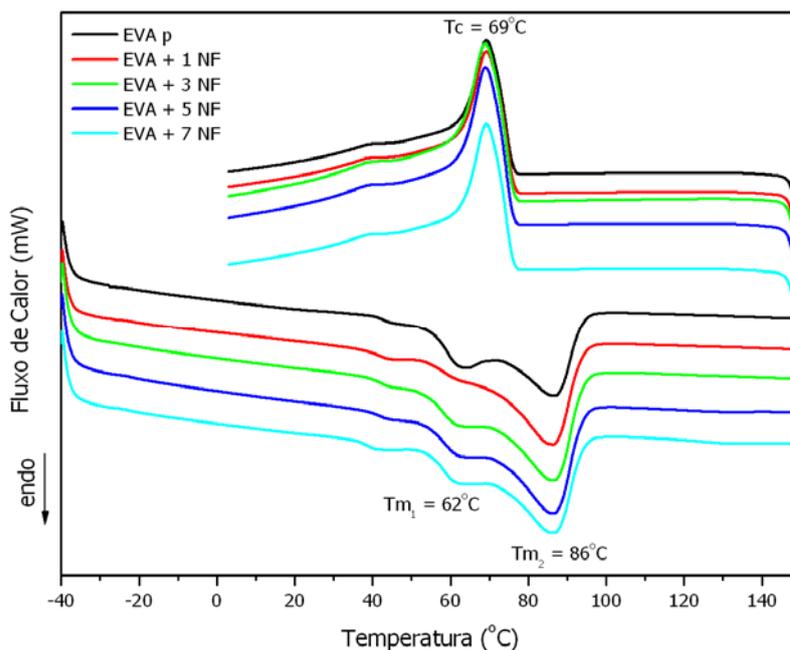


Figura 6.36: Curvas de DSC (1º aquecimento e resfriamento) dos nanocompósitos

No entanto, pode-se notar também que há uma alteração no formato dos picos de fusão da matriz com relação aos nanocompósitos, referentes aos grupos acetato (T_{m1}), mostrando que há certa interação entre as nanofibras e os domínios polares da matriz. Porém, sem influenciar na cristalinidade da matriz, visto que as temperaturas de cristalização não sofreram qualquer alteração.

Com relação ao segundo pico de fusão, referente aos domínios etilênicos da matriz, nota-se que não houve efeito da incorporação de nanofibras na matriz, ou seja, os picos de fusão da matriz e dos nanocompósitos não apresentam diferenças nem alterações na temperatura de fusão (T_{m2}) desses domínios.

Os valores médios das temperaturas de fusão (T_{m1} e T_{m2}) no aquecimento, a entalpia de fusão (Δh_f), a temperatura de cristalização (T_c) no resfriamento e a entalpia de cristalização (Δh_c), do EVA puro, seus compósitos e nanocompósitos encontram-se na **tabela 6.5**. No **anexo IV** também se encontram as curvas de DSC comparativas entre os compósitos e nanocompósitos com os mesmos teores de carga (**figura IV.2**).

Tabela 6.5: Valores médios das transições térmicas de fusão (T_m), de cristalização (T_c) e entalpia de fusão (Δh_f) e de cristalização (Δh_c), observadas por DSC, para o EVA puro, compósitos e nanocompósitos

<i>Amostra</i>	<i>T_{m_1} (°C)</i>	<i>T_{m_2} (°C)</i>	<i>Δh_f (J/g)</i>	<i>T_c (°C)</i>	<i>Δh_c (J/g)</i>
EVA	63,9	86,4	61,2	69,1	48,6
EVA 1NF	62,8	86,0	59,6	69,3	48,9
EVA 3NF	62,4	86,3	59,9	69,1	50,7
EVA 5NF	62,1	86,3	54,8	69,2	46,2
EVA 7NF	61,6	86,3	56,0	69,4	50,4
EVA 1F	62,5	86,2	62,7	69,4	48,8
EVA 3F	62,7	86,2	58,0	69,1	46,2
EVA 5F	62,8	86,4	56,7	69,1	48,1
EVA 7F	60,8	86,6	50,6	69,4	44,5
EVA 10F	61,3	86,2	55,6	69,7	46,1
EVA 20F	61,3	86,2	53,2	69,7	38,6
EVA 30F	62,4	86,0	51,1	69,4	33,7

Dessa forma, devido ao fato das nanofibras estarem aglomeradas na matriz, as quantidades incorporadas não foram suficientes para influenciarem nas temperaturas e na cinética de fusão. Pois apesar de apresentarem pequenas alterações no formato dos picos referentes aos domínios polares da matriz (T_{m_1}), não influenciaram na temperatura de fusão da matriz.

Com relação aos compósitos com fibras, como pode ser observado na **figura 6.37**, da mesma forma como nos nanocompósitos, não ocorrem deslocamentos nos picos de fusão nem de cristalização.

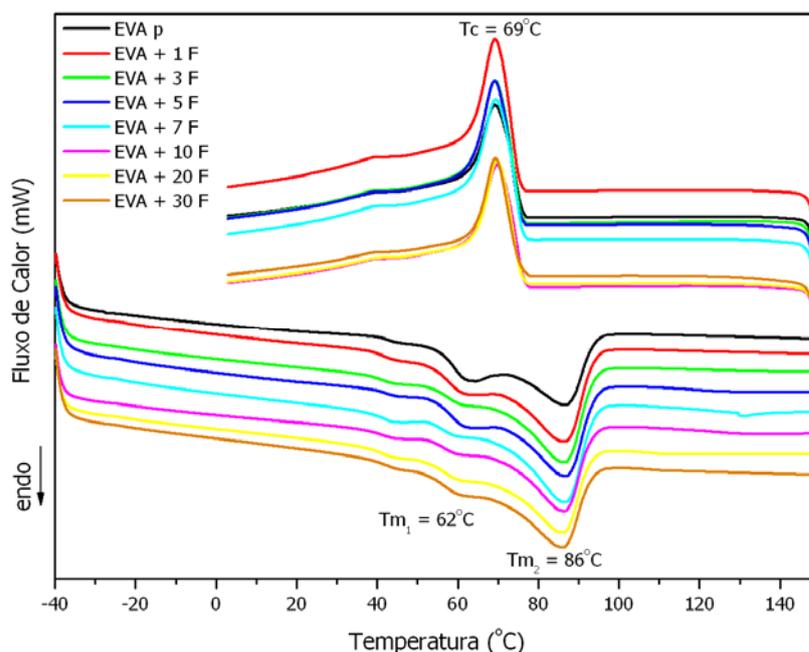


Figura 6.37: Curvas de DSC (1^o aquecimento e resfriamento) dos compósitos com fibras

Também como nos nanocompósitos, a incorporação de fibras na matriz de EVA não interferiu nos picos de fusão referentes aos grupos etilênicos (T_{m2}), seja no formato, no deslocamento em relação à temperatura ou na intensidade, mesmo com a incorporação de 30% de fibras no sistema.

Assim, tanto a incorporação de nanofibras como a de fibras não causaram influência nas temperaturas de fusão e cristalização dos compósitos e nanocompósitos, quando comparados às da matriz pura. Além disso, incorporação de nanofibras e fibras causaram certa modificação no formato dos picos referentes à fusão dos grupos acetato (T_{m1}) da matriz polimérica, mas sem deslocar a sua temperatura de fusão cristalina, dessa forma, também não interferindo na temperatura de cristalização da matriz.

6.3.4 - *Análise Termo-Dinâmico-Mecânica (DMTA)*

Os resultados das análises de DMTA mostram os efeitos da temperatura no comportamento mecânico, nas relaxações moleculares e interações nos compósitos de EVA com fibras e nanocompósitos.

A **figura 6.38 (a)** apresenta as curvas de amortecimento mecânico $\tan \delta$ e a **(b)** apresenta as curvas do módulo de armazenamento, E' em função da temperatura para o EVA puro e os nanocompósitos com concentrações de 1, 3, 5 e 7% em massa de nanofibras.

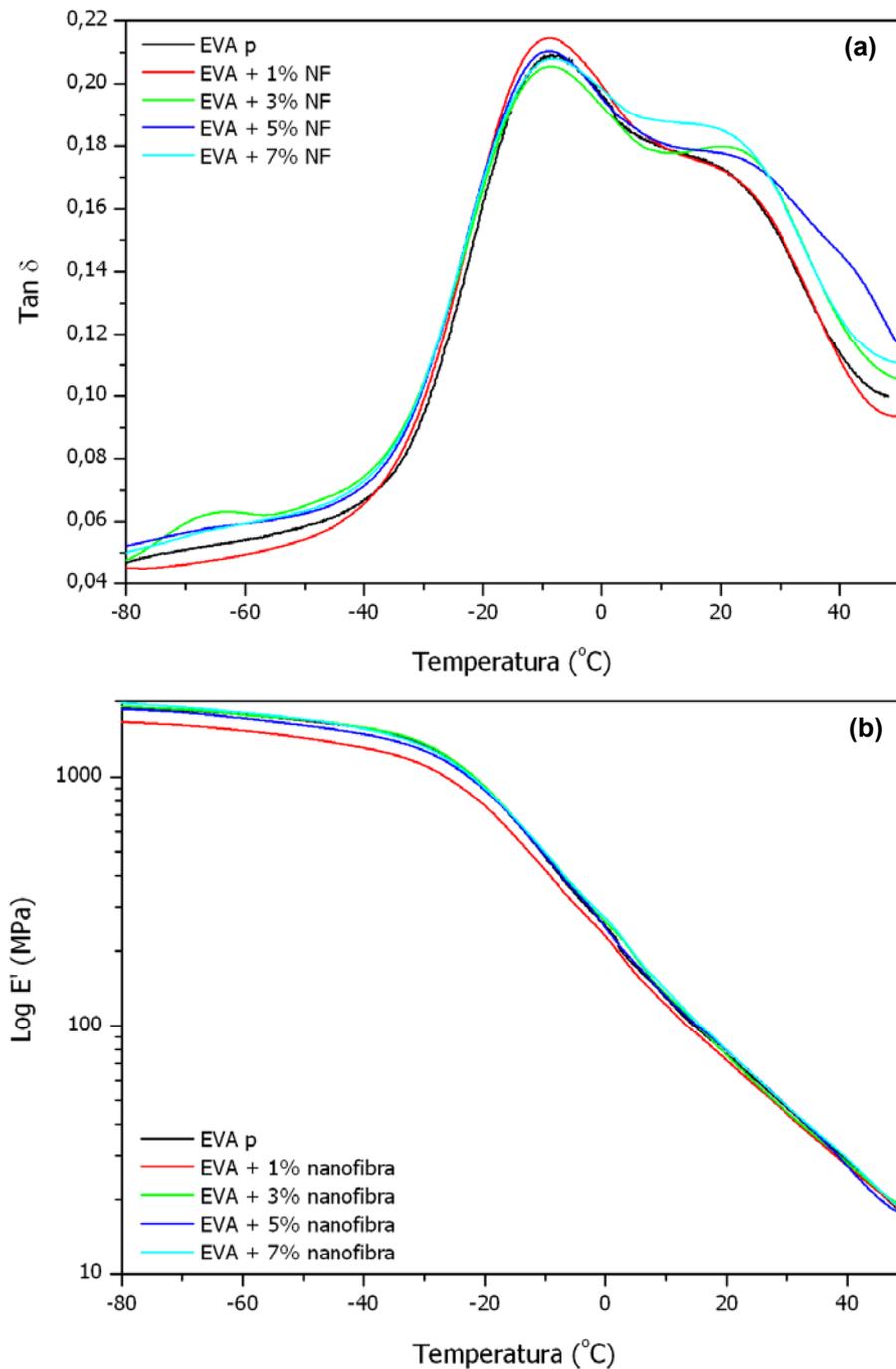


Figura 6.38: Gráficos comparativos entre (a) $\tan \delta$ e (b) módulo E' dos nanocompósitos de EVA

Na curva de $\tan \delta$ correspondente ao EVA puro, podem ser observadas duas transições: a primeira transição α_a , corresponde à transição vítrea T_g que ocorre na região de -8°C . E a segunda transição ocorre em aproximadamente 20°C , temperatura inferior à T_m e acima da T_g , é chamada de α'_c e está associada à fusão de fases meta-estáveis com posterior recristalização e fusão definitiva em α_c [92].

Com a adição de 1% de nanofibras, observa-se que é mantido o mesmo comportamento que a matriz de EVA, mas com um pequeno aumento da intensidade de $\tan \delta$, na região da transição α_a .

Adicionando-se 3% de nanofibras, passam a ocorrer três transições: a primeira β_a , ocorre entre -80 e -55°C , correspondendo às transições secundárias, relacionadas a relaxações de grupos ou parte dos grupos laterais da cadeia polimérica na fase amorfa, aparecendo em aproximadamente $0,75T_g$ (em Kelvin) [92]. A segunda transição α_a , assim como para a matriz, ocorre em aproximadamente -8°C , correspondendo à T_g do compósito. E a terceira transição α'_c apresenta-se como um pico mais definido que na matriz, porém sem grandes alterações na temperatura, que é de aproximadamente 22°C .

Os nanocompósitos com 5 e 7% de nanofibras apresentam as mesmas transições que o nanocompósito com 3% de nanofibra, porém, suas transições β_a são menos evidentes, mas ocorrem na mesma região. Assim como o nanocompósito com 3% de nanofibra, estes não demonstram diferenças com relação à transição α_a , que ocorrem na mesma faixa de temperatura da matriz, -8°C . Mas apresentam pequenas variações tanto na intensidade quanto na temperatura de $\tan \delta$ relativo à transição α'_c . Essas variações não interferem nas temperaturas de fusão nem na de cristalização do EVA, como mostrado nas análises por DSC. Porém, estas mostram que há certa interação das nanofibras com a matriz, pois a presença de partículas aderidas à matriz polimérica restringe a movimentação das cadeias, deslocando a sua T_g para temperaturas maiores, dessa forma, com o aumento do teor de nanofibras nos compósitos, ocorre um alargamento do pico referente à transição α'_c .

Com relação aos compósitos de EVA com fibras, pode ser observado na **figura 6.39**, assim como nos compósitos com nanofibras, a temperatura de

transição α_a não sofre deslocamentos significativos com o aumento do teor de fibras, mantendo-se ainda próximos à T_g da matriz, em torno de -8°C .

Porém, com relação às transições β , com o aumento do teor de fibras a partir de 5%, observa-se que há um alargamento dos picos referentes a essa transição, e deslocamento para temperaturas maiores, partindo-se de aproximadamente -70°C para os compósitos com 5% de fibras e chegando-se a -60°C nas amostras com 20% de fibras. Esses deslocamentos podem ser devidos à maior quantidade de fibras interagindo com a matriz polimérica, e dificultando a mobilidade dos grupos laterais da matriz às baixas temperaturas.

Para o compósito com teor de fibras de 30%, ocorrem grandes deformações na curva de $\tan \delta$ e de E' , pois este compósito pode ser considerado como um emaranhado de fibras envolvendo uma massa de polímero insuficiente para separar cada fibra.

As transições α'_c também tem seu comportamento alterado com o aumento do teor de fibras nos compósitos, ou seja, o compósito com 1% de fibra, como já citado, tem um volume maior de fase dispersa que o compósito com 1% de nanofibra, mas também apresenta um comportamento similar ao da matriz, com temperatura $T\alpha'_c$ de aproximadamente 20°C .

Quando o teor de fibras passa a ser de 3% em peso, pode-se observar um deslocamento da temperatura referente a essa transição para aproximadamente 27°C , que se mantém com o aumento do teor de fibras até 10%. No compósito com 20% de fibras, essa transição não aparece mais.

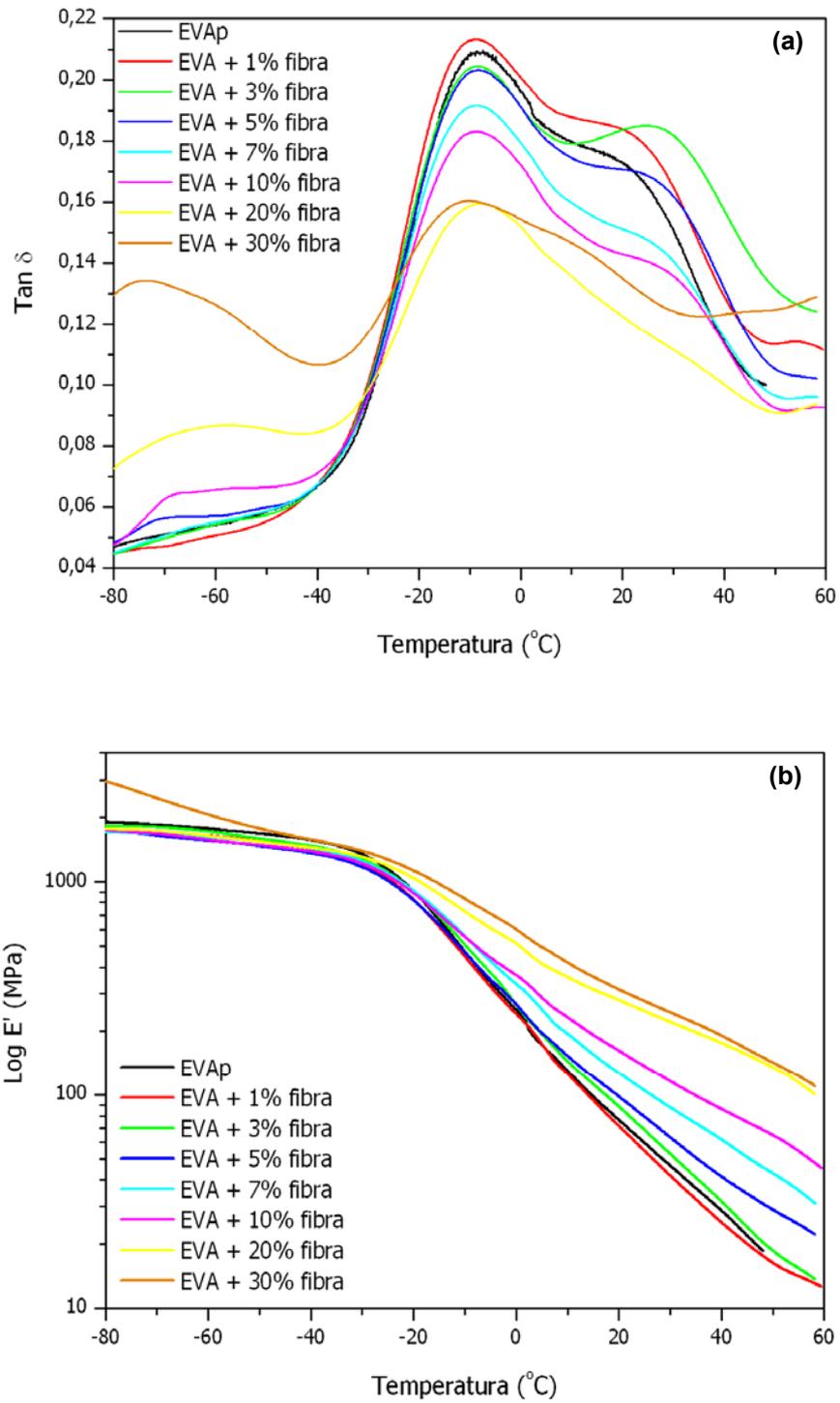


Figura 6.39: Gráficos comparativos entre (a) $\tan \delta$ e (b) módulo E' dos compósitos de EVA com fibras

As fases meta-estáveis cujas transições α'_c , de certa forma, são influenciadas pela presença de fibras e nanofibras nos compósitos podem estar relacionadas à parte polar da matriz de EVA, que corresponde aos grupos acetato. Dessa forma, pode-se dizer que há certa interação entre as fibras e nanofibras com a matriz de EVA. Porém, no caso da incorporação das nanofibras, não foi observado um teor máximo de nanofibras no compósito onde essa interferência pôde ser notada.

E com relação aos compósitos com fibras, pode-se observar que a interferência nesta transição ocorre até um teor limite de fibras de 10%. A partir dessa concentração, existem mais interações entre as fibras do que entre as fibras e a matriz polimérica, como mostrado nas análises morfológicas dos compósitos.

No **anexo VI** estão dispostas as curvas de $\tan \delta$ e módulo E' comparativas dos compósitos e nanocompósitos com os mesmos teores de carga.

6.3.5 - Ensaio Mecânico de Tração

Os compósitos com fibras e nanocompósitos foram caracterizados pelas suas resistências mecânicas através do ensaio de tração. As curvas de tensão (σ) em função da deformação (ϵ) estão apresentadas na **figura 6.40**.

A **tabela 6.6** apresenta os valores obtidos para a tensão máxima, módulo de elasticidade e deformação na ruptura das amostras de EVAp e de compósitos de EVA com nanofibras e com fibras.

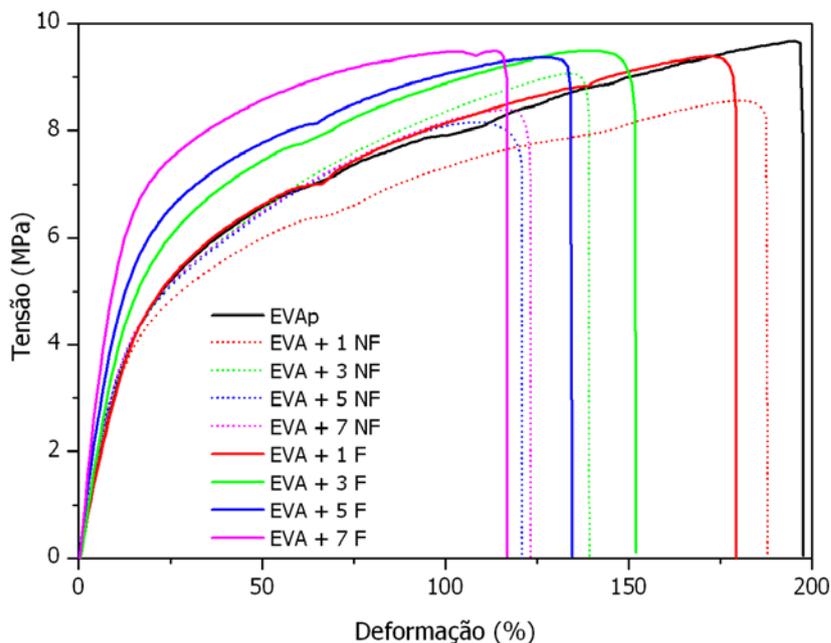


Figura 6.40: Curvas representativas de tensão em função da deformação dos compósitos com fibras e nanocompósitos

Como esperado, a matriz de EVA apresentou um comportamento dúctil, com alongação de quase 200%. A incorporação de nanofibras resultou numa menor porcentagem de deformação dos compósitos. Dessa forma, a presença de carga rígida (cristais de celulose) causa uma diminuição da porcentagem de alongação na ruptura dos nanocompósitos.

As amostras contendo 1% de fibras e nanofibras apresentaram comportamentos similares ao da matriz de EVA puro, porém com perda de ductilidade, ou seja, com a deformação reduzida em aproximadamente 10%, mas sem alterações significativas no módulo nem na tensão máxima, como pode ser observado na **tabela 6.5**.

Tabela 6.6: Propriedades mecânicas dos compósitos e nanocompósitos

Amostra	Tensão Máxima (MPa)	Módulo (MPa)	Deformação (%)
EVA	9,2 ± 0,7	17 ± 5	201 ± 8
EVA 1NF	8,2 ± 0,4	17 ± 2	181 ± 16
EVA 3NF	8,5 ± 0,7	23 ± 1	128 ± 7
EVA 5NF	7,5 ± 0,4	24 ± 1	122 ± 4
EVA 7NF	7,7 ± 0,6	25 ± 1	118 ± 14
EVA 1F	9,2 ± 0,3	18 ± 1	178 ± 6
EVA 3F	9,2 ± 0,5	22 ± 1	148 ± 9
EVA 5F	9,1 ± 0,5	28 ± 1	131 ± 5
EVA 7F	9,4 ± 0,2	34 ± 2	118 ± 3
EVA 10F	9,1 ± 0,4	48 ± 1	89 ± 4
EVA 20F	10,4 ± 0,3	171 ± 4	26 ± 4
EVA 30F	9,4 ± 0,2	169 ± 9	16 ± 1

Adicionando-se 3% de nanofibras na matriz, nota-se que há um decaimento na porcentagem de deformação na ruptura em aproximadamente 35%, com um aumento no módulo de 35%, com relação à matriz de EVA pura, mas sem alterações significativas na tensão máxima, permanecendo dentro dos desvios experimentais.

Aumentando-se o teor de nanofibras para 5 e 7%, observa-se que ocorrem decaimentos mais sutis na porcentagem de deformação na ruptura, e pouco incremento na tensão máxima, porém, com ligeira perda na tensão máxima.

As amostras com teores de cargas superiores a 3% apresentaram um aumento no módulo elástico dos nanocompósitos. Esse comportamento pode ser atribuído à interação entre os grupos polares da matriz polimérica com a superfície das nanofibras.

Quanto melhor a dispersão das nanofibras, maior será a área superficial destas e com isso, melhor será o efeito de reforço na matriz. O incremento do teor de nanofibras nos compósitos proporcionou um aumento no módulo, mas

refletiu numa diminuição das tensões máximas dos compósitos. Este fato deve-se à interação dos aglomerados de nanofibras com a matriz não ser tão eficiente quanto seria com as nanofibras isoladamente, e como o efeito reforçante também depende da razão de aspecto L/D, que no caso destes aglomerados, é muito baixo, este não se comportando como fibras, mas como partículas. Além disso, a quantidade de carga de nanofibras incorporadas à matriz, não foi suficiente para proporcionar alterações significativas nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Segundo Peeterbroeck ^[82] esse é o comportamento típico de compósitos com pouca quantidade de carga micrométrica não compatibilizada com a matriz, pois para os nanocompósitos que apresentam intercalação ou esfoliação das partículas, o módulo de Young aumenta significativamente com pouca quantidade de carga (3% em massa).

Com relação aos compósitos com fibras, estes apresentaram uma tendência de aumento do módulo com o aumento do teor de fibras, sendo esse aumento mais abrupto do compósito com 10 para o com 20% de fibras. A deformação na ruptura também apresentou uma tendência de queda com o incremento do teor de fibras, resultado esperado devido à introdução de uma carga com alto módulo, porém, essas tendências não se refletiram na tensão máxima, que se manteve praticamente a mesma, independente do teor de fibras, com relação à matriz.

Dessa forma, pode-se dizer que as fibras e nanofibras, apesar de apresentarem certa interação com a matriz polimérica, esta não é suficiente para que ocorra uma transferência de tensão eficiente da matriz para o reforço, não necessitando de tensões maiores para fraturar o compósito que a necessária para fraturar a matriz polimérica.

6.3.6 - Ensaios Reológicos

A matriz de EVA apresenta um platô Newtoniano em baixas taxas de cisalhamento, seguido de uma região de transição para o comportamento pseudoplástico a partir de uma taxa de aproximadamente $0,05s^{-1}$ (figura 6.41).

Como pode ser observado na **figura 6.41**, os compósitos com fibras apresentam comportamento semelhante. No entanto, com o aumento da

concentração de fibras, observa-se uma antecipação no início da região de transição, que ocorre devido à orientação das fibras na direção de fluxo durante o ensaio.

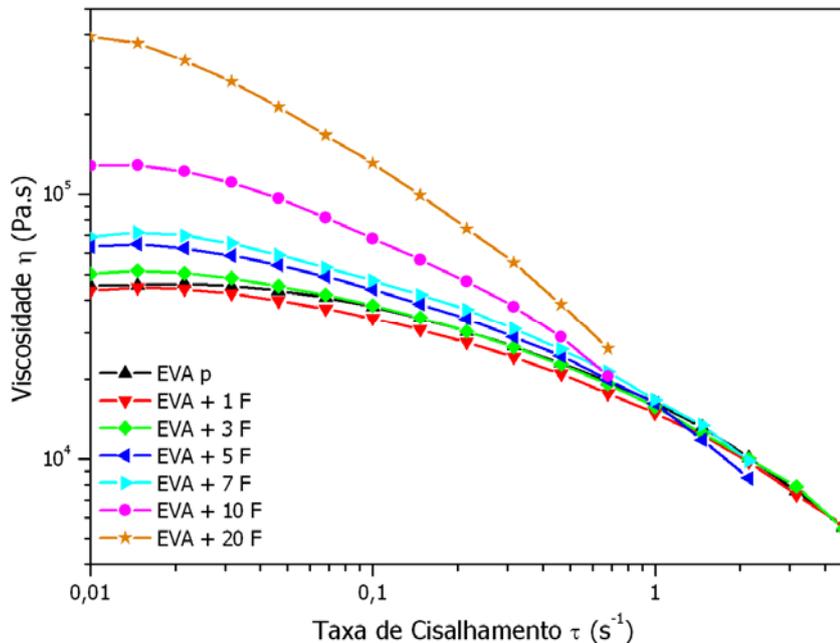


Figura 6.41: Gráfico viscosidade x taxa de cisalhamento dos compósitos de EVA com fibras de curauá ($T_{\text{ensaio}} = 150^{\circ}\text{C}$)

Além disso, nota-se que nos compósitos com até 3% de fibras, o comportamento pseudoplástico é similar ao da matriz, mas com o aumento no teor de fibras para 5%, há um aumento notável na tendência à pseudoplasticidade dos compósitos.

Durante os ensaios de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, não foi possível alcançar taxas superiores à $4s^{-1}$, pois as amostras, de modo geral, se deslocavam dentro das placas paralelas, saindo da geometria das placas utilizadas, devido à sua elevada viscosidade.

O compósito com 1% de fibra apresentou comportamento de fluxo semelhante ao da matriz de EVA. Com a adição de 3% de fibra, observou-se um aumento de 11% na viscosidade do platô Newtoniano (η_0) do compósito com relação ao da matriz. Adicionando-se 5% de fibras, o aumento observado é de 40%, enquanto que com a adição de 7% de fibras, esse aumento é de

53%. Para o compósito com 10% de fibra, há um aumento de 182% na viscosidade e para o compósito com 20% de fibra, esse aumento salta para 766%.

Como pode ser observado na **figura 6.42**, com o aumento do teor de fibras na matriz polimérica, há um aumento exponencial na viscosidade do compósito, levando a um comportamento que tende ao de um sólido em baixas taxas de cisalhamento.

A densidade aparente das fibras nos compósitos é de aproximadamente $0,07\text{g/cm}^3$. Dessa forma, em 100g de compósito com 20% de fibras, o volume aparente de fibras é em torno de 286cm^3 , volume muito maior que o dos 80% da matriz polimérica de EVA no compósito, que corresponde à aproximadamente 85cm^3 .

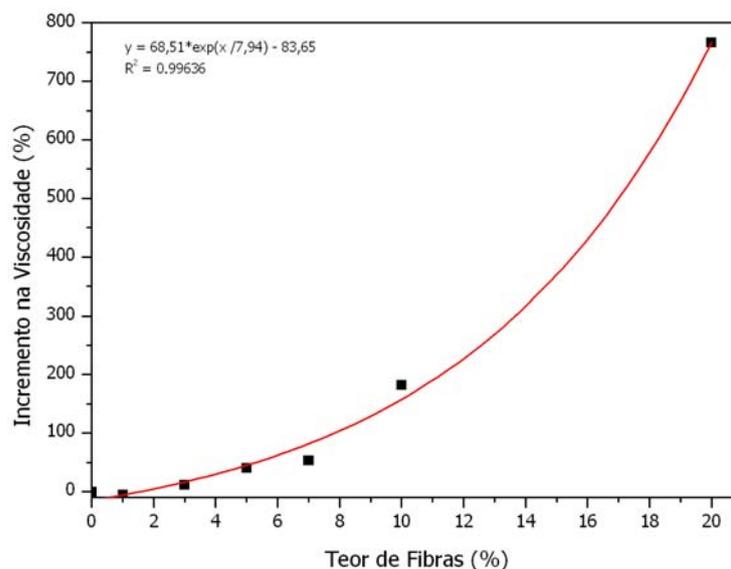


Figura 6.42: Gráfico da relação entre o incremento da viscosidade com o teor de fibras no compósito

Para os nanocompósitos (**figura 6.43**), não se observou nenhuma diferença significativa entre eles nem com relação ao comportamento de fluxo da matriz.

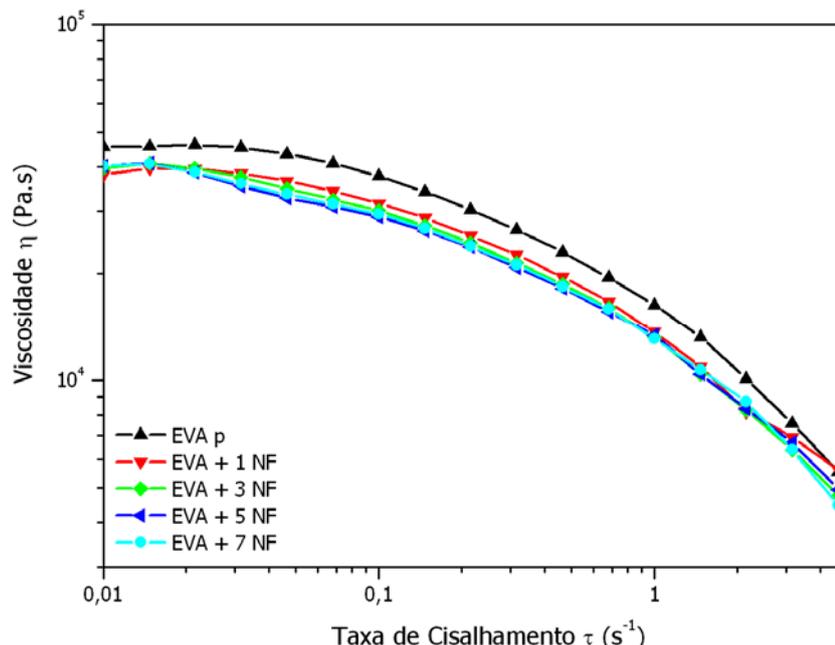


Figura 6.43: Gráfico viscosidade x taxa de cisalhamento dos nanocompósitos de EVA com nanofibras de celulose ($T_{\text{ensaio}} = 150^{\circ}\text{C}$)

Nos compósitos com nanofibras, submetidos a baixas taxas de cisalhamento, a viscosidade foi menor que a da matriz polimérica. Isto provavelmente se deve à presença de grande número de aglomerados de nanofibras, resultante do processo de secagem da suspensão e posterior pulverização dos filmes formados.

Por outro lado, como já discutido na morfologia dos nanocompósitos, esses aglomerados se encontram bem distribuídos na matriz e há uma boa interação interfacial do sistema.

Ainda assim, não foi verificado um aumento na viscosidade dos nanocompósitos com o aumento da concentração mássica de nanofibras de 1 até 7%, devido à alta densidade aparente das nanofibras ($0,7\text{g}/\text{cm}^3$) em comparação às fibras. Por exemplo, 7% de nanofibras ocupam um volume de 10cm^3 , enquanto que a mesma concentração de fibras ocupa um volume de 100cm^3 , 10 vezes maior que o de nanofibras.

Ainda devido ao fato das nanofibras se apresentarem como partículas de alta densidade aparente, o efeito do aumento da concentração de 1 até 7% de

nanofibras na matriz é muito pequeno, não sendo refletido na curva da viscosidade.

6.3.7 - Índice de Fluidiez (MFI)

A partir da **figura 6.44**, pode ser observado que os índices de fluidiez dos nanocompósitos também não apresentaram diferenças significativas entre eles, ficando dentro da margem de erro de cada amostra.

Considerando que os resultados dos índices de fluidiez são obtidos sob médias taxas de cisalhamento, pode-se dizer que, devido ao fato de todos os compósitos com nanofibras apresentaram índices de fluidiez maiores que o da matriz, houve uma pequena diminuição da viscosidade dos compósitos com relação à matriz, ou seja, ocorreu um maior escoamento de massa dos compósitos fundidos, em um mesmo intervalo de tempo, o que confirma os resultados obtidos nos ensaios reológicos.

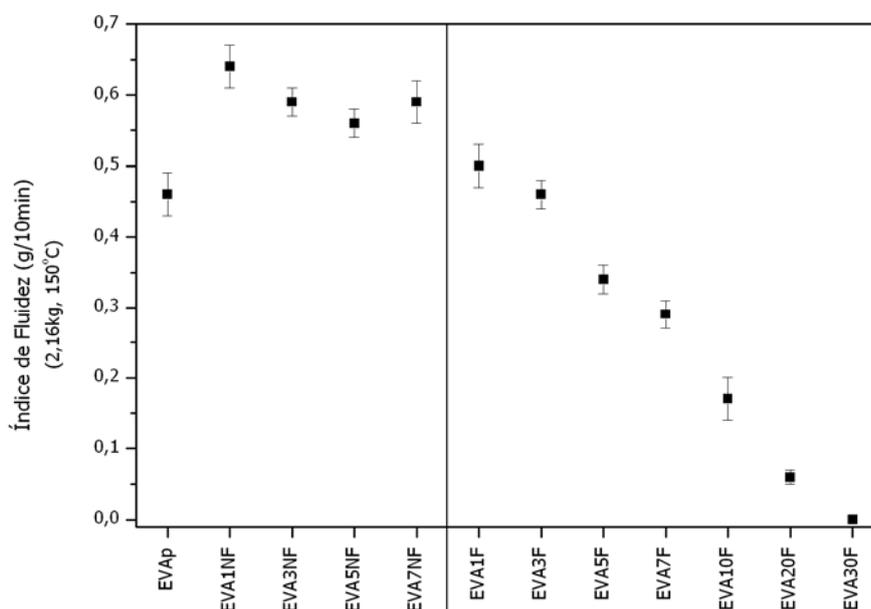


Figura 6.44: Índices de fluidiez dos compósitos de EVA com fibras e nanofibras

Com relação aos compósitos de EVA com fibras, observa-se um comportamento oposto ao dos compósitos com nanofibras, ou seja, com baixas concentrações de fibras, 1 e 3%, os índices de fluidiez são semelhantes ao da

matriz, também ficando dentro da margem de erro das medidas. Mas com o aumento do teor de fibras para 5%, há uma diminuição do índice de fluidez em 26% com relação à matriz, adicionando-se 7% de fibras, esse decaimento chega a 37%. Aumentando-se o teor de fibras para 10%, se perdem 63%, com 20% de fibras, 87%. E para o compósito com 30% de fibras, o índice de fluidez foi zero, semelhante ao de um sólido, que não escoar, com decaimento de 100% com relação à matriz. Esse comportamento também indica um aumento na viscosidade dos compósitos com o aumento do teor de fibras, chegando ao comportamento semelhante ao de um sólido, mesmo a taxas de cisalhamento mais altas, como as utilizadas neste ensaio.

7 - CONCLUSÕES

Nanofibras de celulose puderam ser obtidas a partir de fibras de curauá brutas e submetidas a diferentes pré-tratamentos de mercerização com NaOH, e utilizando-se diferentes ácidos e condições para extração. Quanto maior a concentração da solução alcalina de NaOH utilizada no processo de mercerização, mais eficiente é a remoção de constituintes não celulósicos.

Dentre os diferentes ácidos utilizados na hidrólise, as nanofibras extraídas com ácido sulfúrico, apresentaram-se em suspensões homogêneas e bem dispersas. Porém, as nanofibras extraídas com ácido clorídrico e mistura de ácidos sulfúrico e clorídrico apresentaram maiores estabilidades térmicas e índices de cristalinidade. E dentre essas, as nanofibras que apresentaram melhor uniformidade dos cristalitos de celulose, e conseqüentemente maior índice de cristalinidade, foram as nanofibras obtidas a partir das fibras mercerizadas com solução de NaOH 17,5% (Na17), e realizando-se a hidrólise ácida com mistura de ácidos sulfúrico e clorídrico à 45°C por 75 min (nNa1745m).

As condições de preparação das nanofibras permitiram que as nanofibras pudessem ser redispersas em água depois de secas, o que não foi reportado na literatura.

Os nanocompósitos apresentaram aglomerados de nanofibras, porém bem distribuídos na matriz. A dispersão das nanofibras na matriz não foi realizada como desejado e, assim, o incremento do teor de nanofibras nos compósitos proporcionou um aumento no módulo, mas refletiu numa leve diminuição das tensões máximas dos compósitos.

Com relação aos compósitos com fibras de curauá, foram obtidas amostras com fibras muito bem aderidas na superfície da matriz até um teor de carga de 10%. Pois acima desta concentração, formaram-se aglomerados de fibras no compósito.

A partir das análises térmicas, observou-se que com o aumento do teor de fibras em até 10% nos compósitos, não ocorreram variações significativas nas temperaturas de início de degradação (no primeiro estágio de degradação

térmica) destes em relação à matriz, indicando que as fibras de curauá podem ser utilizadas no processamento por extrusão e fusão com EVA.

Com o aumento do teor de fibras nos compósitos, houve uma tendência de aumento do módulo, sendo esse aumento mais abrupto do compósito com 10 para o com 20% de fibras. A deformação na ruptura também apresentou uma tendência de queda com o incremento do teor de fibras, porém, essas tendências não se refletiram na tensão máxima, que se manteve praticamente a mesma, independente do teor de fibras, com relação à matriz.

O aumento do teor de fibras na matriz polimérica causou um aumento exponencial na viscosidade do compósito, levando a um comportamento que tende ao de um sólido tanto em baixas quanto em taxas de cisalhamento mais altas.

Em resumo, este trabalho demonstrou ser possível a obtenção de nanofibras de celulose por hidrólise ácida, a partir de fibras de curauá. Nanofibras com diâmetros de 5 a 14 nm e comprimentos de 40 a 170 nm puderam ser obtidas. Estas nanofibras apresentaram características semelhantes às obtidas a partir de outras fibras lignocelulósicas, e propriedades térmicas que permitem serem processadas com polímeros fundidos para a obtenção de nanocompósitos. No entanto, para a obtenção de nanocompósitos com melhor desempenho, devem-se aperfeiçoar as condições em que as nanofibras serão incorporadas na matriz, mantendo-as o mais dispersas possível, visando à eliminação de aglomerações de nanofibras nos nanocompósitos.

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Silva, R. V.; Aquino, E. M. F. – “*Curaua fiber: a new alternative to polymeric composites*”. *J. Reinforced Plastics and Composites*, 27, 1, 2008.
- [2] Leão, A. L.; Caraschi, J. C.; Tan, I. H. – “*Curaua fiber – A tropical natural fibers from amazon potential and applications in composites*”. *Natural Polymers and Agrofibers Composites*. São Carlos – Brazil. pp. 257-272, 2000.
- [3] Pääkko, M.; Ankerfors, M.; Kosonen, H.; Nykänen, A.; Ahola, S.; Österberg, M.; Ruokolainen, J.; Laine, J.; Larsson, P. T.; Ikkala, O.; Lindström, T. - “*Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels*”. *Biomacromolecules*, 8, 1934-1941, 2007.
- [4] Tomczak, F.; Satyanarayana, K. G.; Sydenstricker, T. H. D. – “*Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: part III – Morphology and properties of Brazilian curauá fibers*”. *Composites – Part A*, 38, 2227-2236, 2007.
- [5] Monteiro, S. N.; Aquino, R. C. M. P.; Lopes, F. P. D.; Carvalho, E. A.; d’Almeida, J. R. M. – “*Comportamento Mecânico e Características Estruturais de Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras Contínuas e Alinhadas de Curauá*”. *Revista Matéria*, v. 11, n. 3, 197-203, 2006.
- [6] Silva, R.; Haraguchi, S. K.; Muniz, E. C.; Rubira, A. F. – “*Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos*”. *Quim. Nova*, 32, 3, 661-671, 2009.
- [7] Rodriguez, N. L. G.; Thielemans, W.; Dufresne, A. – “*Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites*”. *Cellulose*, 13, 261-270, 2006.
- [8] Chauve, G.; Heux, L.; Arouini, R.; Mazeau, K. – “*Cellulose poly (ethylene-co-vinyl acetate) nanocomposites studied by molecular modeling and mechanical spectroscopy*”. *Biomacromolecules*, 6, 2025-2031, 2005.

- [9] Petersson, L.; Kvien, I.; Oksman, K. – “*Structure and thermal properties of poly (lactic acid) / cellulose whiskers nanocomposite materials*”. *Composites Science and Technology*, 67, 2535-2544, 2007.
- [10] Martin, A. R.; Martins, M. A.; Mattoso, L. H. C.; Silva, O. R. R. F. – “*Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana*”. *Polímeros*, 19, 1, 40-46, 2009.
- [11] Marinelli, A.; Monteiro, M. R.; Ambrósio, J. D.; Branciforti, M. C.; Kobayashi, M.; Nobre, A. D. – “*Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica*”. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 18, 2, 92-99, 2008.
- [12] Joseph, K.; Mattoso, L. H. C.; Toledo, R. D.; Thomas, S.; Carvalho, L. H.; Pothen, L.; Kala, S.; James, B. – “*Natural fiber reinforced thermoplastic composites*”. In: *Natural polymers and agrofibers based composites*. Ed.: Frollini, E.; Leão, A.; Mattoso, L. H. C., São Carlos, 2000, 292 p.
- [13] Carvalho, W.; Canilha, L.; Ferraz, A.; Milagres, A. M. F. – “*Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira*”. *Quím. Nova*, 32, 8, 2191-2195, 2009.
- [14] Rowell, R. M.; Han, J. S.; Rowell, J. S. – “*Characterization and factors affecting fiber properties*”. In: *Natural polymers and agrofibers based composites*. Ed.: Frollini, E.; Leão, A.; Mattoso, L.H.C., São Carlos, 2000, 292 p.
- [15] Razera, I. A. T. - “*Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de matriz fenólica e lignofenólica*”. Tese de Doutorado, IQSC-USP – São Carlos-SP, 2006.
- [16] Spinacé, M. A. S.; Lambert, C. S.; Feroselli, K. K. G.; De Paoli, M.-A. – “*Characterization of lignocellulosic curaua fibres*”. *Carbohydrate Polymers* 77, 47–53, 2009.
- [17] Bledzki, A. K.; Gassan, J. – “*Composites reinforced with cellulose based fibers*”. *Progress in Polymer Science*, 24, 221–274, 1999.

- [18] Klock, U.; Muñiz, G. I. B.; Hernandez, J. A.; Andrade, A. S. – “*Química da Madeira*”. 3ª ed., Univ. Federal do Paraná, Dep. Eng. e Tec. Florestal, Curitiba, 2005.
- [19] Morais, S. A. L.; Nascimento, E. A.; Melo, D. C. – “*Análise da madeira de Pinus oocarpa parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis*”. Rev. Árvore, 29, 3, 461-470, 2005.
- [20] O'Sullivan, A. C. – “*Cellulose: the structure slowly unravels*”. Cellulose, 4, 173-207, 1997.
- [21] Lindgren, T.; Edlund, U.; Iversen, T. – “*A multivariate characterization of crystal transformations of cellulose*”. Cellulose, 2, 273-288, 1995.
- [22] Ishikawa, A.; Okano, T.; Sugiyama, J. – “*Fine structure and tensile properties of ramie fibres in the crystalline form of cellulose I, II, III₁ and IV₁*”. Polymer, 38, 463-468, 1997.
- [23] Borysiak, S.; Doczekalska, B. – “*X-ray diffraction study of pine Wood treated with NaOH*”. Fibres & Textiles in Eastern Europe, vol. 13, num. 5 (53), 87-89, 2005.
- [24] Hermans, P. H; Weidinger, A. – “*Quantitative X-ray investigations on the crystallinity of cellulose fibers. A background analysis*”. Journal of Applied Physics, 19, 501-506, 1948.
- [25] Silva, R.; Haraguchi, S. K.; Muniz, E. C.; Rubira, A. F. – “*Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos*”. Quim. Nova, v. 32, n. 3, 661-671, 2009.
- [26] Saliba, E. O. S.; Rodriguez, N. M.; Morais, S. A. L.; Piló-Veloso, D. – “*Ligninas – Métodos de obtenção e caracterização química*.” Ciência Rural, Santa Maria, 31, 5, 917-928, 2001.
- [27] Monteiro, S. N.; Aquino, R. C. M. P.; Lopes, F. P. D. – “*Performance of curaua fibers in pullout tests*”. Journal of Materials Science, 43, 489-503, 2007.
- [28] Yamaki, S. B.; Prado, E. A.; Atvars, T. D. Z. – “*Phase transitions and relaxation processes in ethylene-vinyl acetate copolymers probed by fluorescence spectroscopy*”. European Polymer Journal, 38, 1811-1826, 2002.

- [29] Marini, J. – “Desenvolvimento e caracterização de filmes tubulares de nanocompósitos de PEAD/EVA/argila organofílica”. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), PPG-CEM / UFSCar, São Carlos, 2008.
- [30] Ficha técnica do EVA UE 1825 – disponível em <http://www.quattor.com.br/quattorweb/arquivo/0-A-b08Folha%20de%20Dados%20UE-1825.pdf> – acesso em set/2009.
- [31] Clifford, M. J.; Wan, T. – “*Fibre reinforced nanocomposites: Mechanical properties of PA6/clay and glass fibre/PA6/clay nanocompósitos*”. *Polymer*, 51, 535–539, 2010.
- [32] Paquet, O.; Krouit, M.; Bras, J.; Thielemans, W.; Belgacem, M. N. “*Surface modification of cellulose by PCL grafts*”. *Acta Materialia*, 58, 792–801, 2010.
- [33] Satyanarayana, K. G.; Arizaga, G. C.; Wypych, F. – “*Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - An overview*”. *Progress in Polymer Science* 34, 982–1021, 2009.
- [34] Beckermann, G. W.; Pickering, K. L. – “*Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: Fibre treatment and matrix modification*”. *Composites: Part A*, 39, 979–988, 2008.
- [35] Bisandra, E. T. N. – “*The Effect of Alkali Treatment on the Adhesion Characteristics of Sisal Fibres*”. *Applied Composite Materials*, 7, 331–339, 2000.
- [36] Gomes, A.; Goda, K.; Ohgi, J. “*Effects of alkali treatments to reinforcement on tensile properties of curaua fiber green composites*”. *JSME International Journal*, series A, v. 47, n.4, 2004.
- [37] Pereira Filho, J. M.; Vieira, E. L.; Silva, A. M. A.; Cezar, M. F.; Amorim, F. U. – “*Efeito do Tratamento com Hidróxido de Sódio sobre a Fração Fibrosa, Digestibilidade e Tanino do Feno de Jurema-Preta (Mimosa tenuiflora. Wild)*”. *R. Bras. Zootec.*, v.32, n.1, p.70-76, 2003
- [38] Paula, M. P.; Lacerda, T. M.; Frollini, E. – “*Sisal cellulose acetates obtained from heterogeneous reactions*”. *Express Polymer Letters*, 2, 6, 423-428, 2008.

- [39] Liu, L.; Yu, J.; Cheng, L.; Qu, W. – “*Mechanical properties of poly (butylene succinate) (PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre*”. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40, 669-674, 2009.
- [40] Trindade, W. G.; Hoareau W.; Megiatto, J. D.; Razera, I. A. T.; Castellan, A. and Frollini, E. – “*Thermoset phenolic matrices reinforced with unmodified and surface-grafted furfuryl alcohol sugar cane bagasse and curaua fibers: properties of fibers and composites*” *Biomacromolecules*, 6, 2485-2506, 2005.
- [41] Spinacé, M. A. S.; Fermoseli, K. K. G.; De Paoli, M. A. – “*Recycled polypropylene reinforced with curaua fibers by extrusion*”. *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 3686–3694, 2009.
- [42] Mothé, C. G; Araujo, C. R.; Wang, S. H. – “*Thermal and mechanical characteristics of polyurethane/curauá fiber composites*”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 95, 1, 181–185, 2009.
- [43] Gomes, A.; Matsuo, T.; Goda, K.; Ohgi, J. – “*Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites*”. *Composites: Part A*, 38, 1811-1820, 2007.
- [44] Lopes, P. E. – “*Influência de processamento e interações interfaciais nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibras de vidro*”. Dissertação de mestrado, UFSCar, São Carlos, 1998.
- [45] Carvalho, G. B. – “*Influência da compatibilização interfacial seletiva nas propriedades mecânicas de compósitos híbridos ternários de PET/Fibra de vidro/Elastômeros olefínicos reativos*”. Dissertação de mestrado. UFSCar - São Carlos, 2009
- [46] Freire, E.; Monteiro, E. E. C.; Cyrino, J. C. R. – “*Propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibras de vidro*”. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 25-32, jul/set 1994.
- [47] Jones, R. M. – “*Mechanics of Composites Materials*”, 2^a ed. Taylor & Francis Inc. 1999.
- [48] Marini, J.; Branciforti, M. C.; Lotti, C. – “*Effect of matrix viscosity on the extent of exfoliation in EVA/organoclay nanocomposites*”. *Polymer for*

Advanced Technologies, 2009. Disponível em:

<http://www3.interscience.wiley.com/journal/122322891/abstract> -

acesso em set/2009.

- [49] Samir, M. A. S. A.; Alloin, F.; Dufresne, A. – “Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field”. *Biomacromolecules*, 6, 2, 612-626, 2005.
- [50] Medeiros, E. S.; Mattoso, L. H. C.; Ito, E. N.; Gregorski, K. S.; Robertson, G. H.; Offeman, R. D.; Wood, D. F.; Orts, W. J.; Imam, S. H. – “*Electrospun nanofibers of poly(vinyl alcohol) reinforced with cellulose nanofibrils*”. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2, 1–12, 2008.
- [51] Hubbe, M. A.; Rojas, O. J.; Lucia, L. A.; Sain, M. – “*Cellulose nanocomposites: a review*”. *BioResources*, 3 (3), 929-980, 2008.
- [52] Silva, D. J.; D’Almeida, M. L. O. – “*Nanocristais de celulose.*” *O Papel*, 70 (7), 34 – 52, 2009.
- [53] Ljungberg, N. ; Bonini, C. ; Bortolussi, F. ; Boisson, C. ; Heux, L. ; Cavaille, J. Y. – “*New nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic Polypropylene: Effect of surface and dispersion characteristics*”. *Biomacromolecules*, 6 (5), 2732-2739, 2005.
- [54] Sain, M.; Suhara, P.; Law, S.; Bouilloux, A. – “Interface modification and mechanical properties of natural fiber–polyolefin composite products”. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 24, 2, 121-130, 2005.
- [55] Gardner, D. J.; Oporto, G. S.; Mills, R.; Samir, M. A. S. A. – “*Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose*”. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 22, 545-567, 2008.
- [56] Lima, M. M. S.; Borsali, R. – “*Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications.*” *Macromolecular Rapid Communications*, 25, 771-787, 2004.
- [57] El-Sakhawy, M.; Hassan, M. L. – “*Physical and mechanical properties of microcrystalline cellulose prepared from agricultural residues*”. *Carbohydrate Polymers*, 67, 1-10, 2007.

- [58] Eichhorn, S. J. et al. – “*Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites*”. *J Mater Sci*, 45, 1–33, 2010.
- [59] Cherian, B. M.; Pothan, L. A.; Chung, T. N.; Mennig, G.; Kottaisamy, M.; Thomas, S. – “*A novel method for the synthesis of cellulose nanofibril whiskers from banana fibers and characterization*”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 5617-5627, 2008.
- [60] Zuluaga, R.; Putaux, J. L.; Cruz, J.; Vélez, J.; Mondragon, I.; Gañán, P. – “*Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features*”. *Carbohydrate Polymers*, 76, 51–59, 2009.
- [61] Dong, X. M.; Revol, J-F.; Gray, D. G. – “*Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose*”. *Cellulose*, 5, 19-32, 1998.
- [62] Elazzouzi-Hafraoui, S.; Nishiyama, Y.; Putaux, J. L.; Heux, L.; Dubreuil, F.; Rochas, C. - “*The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose.*” *Biomacromolecules*, 9 (1), 57–65, 2008.
- [63] Morán, J. I.; Alvarez, V. A.; Cyras, V. P.; Vázquez, A. – “*Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers*”. *Cellulose*, 15, 150-159, 2008.
- [64] Li, R.; Fei, J.; Cai, Y.; Li, Y.; Feng, J.; Yao, J. – “*Cellulose whiskers extracted from mulberry: a novel biomass production*”. *Carbohydrate Polymers*, 76, 94-99, 2009.
- [65] Roman, M.; Winter, W. T. – “*Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose*” *Biomacromolecules*, 5, 1671-1677, 2004.
- [66] Dufresne, A. – “*Comparing the Mechanical Properties of High Performances Polymer Nanocomposites from Biological Sources*”. *J. Nanoscience and Nanotechnology*, 6, 322-330, 2006.

- [67] Wang, B.; Sain, M. – “*The effect of chemically coated nanofiber reinforcement on biopolymer based composites*”. *BioResources*, 2 (3), 371-388, 2007.
- [68] Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S.; Okano, T. – “Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 142, 75-82, 1998.
- [69] Zhang, J.; Elder, T. J.; Pu, Y.; Ragauskas, A. J. – “*Facile synthesis of spherical cellulose nanoparticles*”. *Carbohydrate Polymers*, 69, 607-611, 2007.
- [70] Wang, B.; Sain, M.; Oksman, K. – “*Study on structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale*”. *Appl. Compos. Mater.*, 14, 89-103, 2007.
- [71] Alemdar, A.; Sain, M. – “*Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls*”. *Bioresource Technology*, 99, 1664-1671, 2008.
- [72] Menezes, A. J.; Siqueira, G.; Curvelo, A. A. S.; Dufresne, A. – “*Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites*”. *Polymer*, 50, 4552–4563, 2009.
- [73] Teixeira, E. de M.; Pasquini, D.; Curvelo, A. A. S.; Corradini, E.; Belgacem, M. N.; Dufresne, A. – “*Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch*”. *Carbohydrate Polymers*, 78, 422–431, 2009.
- [74] Siqueira, G.; Abdillahi, H.; Bras, J.; Dufresne, A. - “*High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from Syngonanthus nitens (Capim Dourado)*”. *Cellulose*, 17, 2, 289-298, 2010.
- [75] Malunka, M. E.; Luyt, A. S.; Krump, H. - “Preparation and characterization of EVA-sisal fiber composites”. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 1607-1617, 2006.
- [76] Chen, H. Z.; Chen, J. Z.; Liu J.; Li, Z. H. - “*Studies on the steam explosion of wheat straw. I-Effects of the processing conditions for steam*

- explosion of wheat straw and analysis of the process*". J. Cellulose Sci. Technology, 7 (2), pp. 60–67, 1999.
- [77] Oh, S. Y.; Yoo, D. I.; Shin, Y.; Kim, H. C.; Kim, H. Y.; Chung, Y. S.; Park, W. H.; Youk, J. H. – “*Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy*”. Carbohydrate Research, 340, 2376–2391, 2005.
- [78] Mathew, A. P.; Chakraborty, A.; Oksman, K.; Sain, M. - “*The structure and mechanical properties of cellulose nanocomposites prepared by twin screw extrusion*”. Cellulose Nanocomposites: Processing, Characterization and Properties. Ed. ACS, pp. 114-131, 2006.
- [79] Juntaro, J.; Pommet, M.; Mantalaris, A.; Shaffer, M.; Bismarck, A. - “*Nanocellulose enhanced interfaces in truly green unidirectional fibre reinforced composites*”. Composite Interfaces, 14, 7-9, pp. 753-762, 2007.
- [80] Saxena, A.; Elder, T. J.; Pan, S.; Ragauskas, A. J. – “*Novel nanocellulosic xylan composite films*”. Composites: Part B, 40, 8, 727-730, 2009.
- [81] Pu, Y. Q.; Zhang, J. G.; Elder, T.; Deng, Y.; Gatenholm, P.; Ragauskas, A., J. – “*Investigation into nanocellulosics versus acacia reinforced acrylic films*”. Composites Part B-Engineering, 38, 360-366, 2007.
- [82] Peeterbroeck, S.; Alexandre, M.; Jerome, R.; Dubois, Ph. – “*Poly (ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites: Effect of clay nature and organic modifiers on morphology, mechanical and thermal properties*”. Polymer degradation and stability, 90, 288-294, 2005.
- [83] George, J. J.; Bhowmick, A. K. – “*Influence of matrix polarity on the properties of ethylene vinyl acetate-carbon nanofiller nanocomposites*”. Nanoscale Res. Lett., 4, 655-664, 2009.
- [84] Technical Association of the Pulp and Paper Industry - Norma TAPPI T13m-54 - Análise de lignina Klason
- [85] Technical Association of the Pulp and Paper Industry - Norma TAPPI T9m-54 – Análise do teor de holocelulose e celulose

- [86] Borysiak, S.; Garbarczyk, J. – “*Applying the WAXS method to estimate the supermolecular structure of cellulose fibres after mercerization*”. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 11, 5 (44), 104-106, 2003.
- [87] D’Almeida, A. L. F. S.; Barreto, D. W.; Calado, V.; D’Almeida, J. R. M. – “*Thermal analysis of less common lignocellulose fibers*”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91, 2, 405-408, 2008.
- [88] Lima, M. M. S.; Borsali, R. – “*Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications*”. *Macromolecular Rapid Communications*, 25, 771-787, 2004.
- [89] Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. – “*Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*”. Ed. Guanabara II, 1979.
- [90] Kataoka, Y.; Kondo, T – “*FT-IR Microscopic analysis of changing cellulose crystalline structure during wood cell wall formation*”. *Macromolecules*, 31 (3), 760-764, 1998.
- [91] Marcilla, A.; Menargues, A. G. S. – “*TG/FTIR study of the thermal pyrolysis of EVA copolymers*”. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 74, 224–230, 2005.
- [92] Canevarolo Jr., S. V. – “*Técnicas de caracterização de polímeros*”. Ed. Artliber, São Paulo - SP, 2004.
- [93] Araújo, J. R.; Waldman, W. R.; De Paoli, M. A. – “*Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect*”. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 10, 1770-1775, 2008.
- [94] Zah, R.; Hischer, R.; Leão, A. L.; Braun, I. – “*Curauá fibers in the automobile industry - a sustainability assessment*”. *Journal of Cleaner Production*, 15, 1032-1040, 2007.
- [95] Thygesen, A.; Oddershede, J.; Lilholt, H.; Thomsen, A. B.; Ståhl, K. - “*On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres*”. *Cellulose*, 12, 563–576, 2005.

ANEXO I

Análises morfológicas das nanofibras

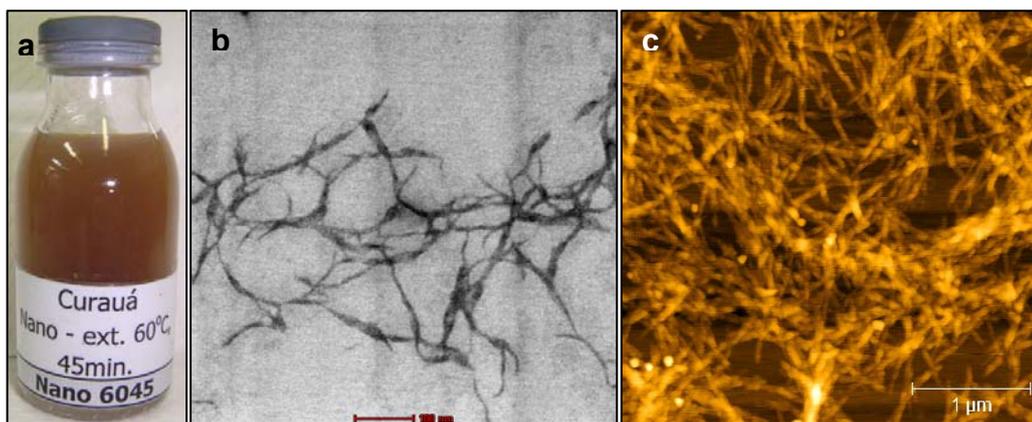


Figura I.1: Amostra n60s – nanofibra extraída a partir da fibra bruta, hidrólise com ácido sulfúrico à 60°C por 45min (a) suspensão aquosa; (b) micrografia por MET (escala 100 nm) e (c) micrografia por AFM (escala 1 µm)

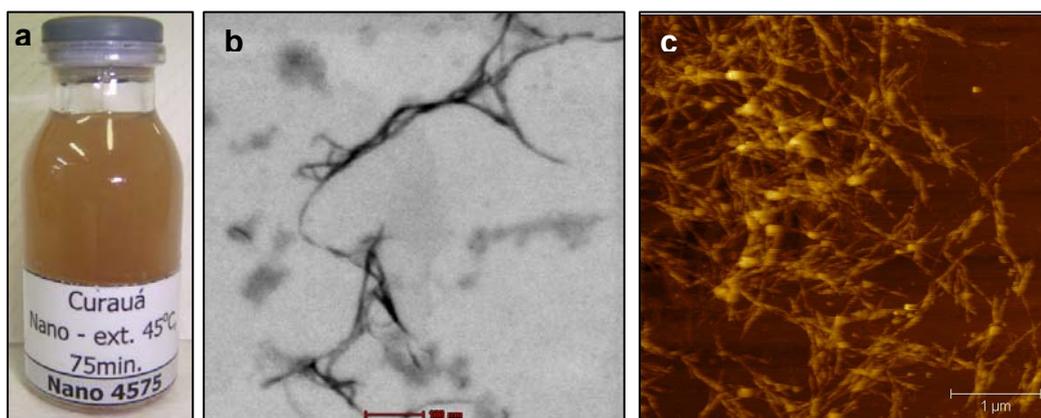


Figura I.2: Amostra n45s - nanofibra extraída a partir da fibra bruta, hidrólise com ácido sulfúrico à 45°C por 75min (a) suspensão aquosa; (b) micrografia por MET (escala 100nm) e (c) micrografia por AFM (escala 1 µm)

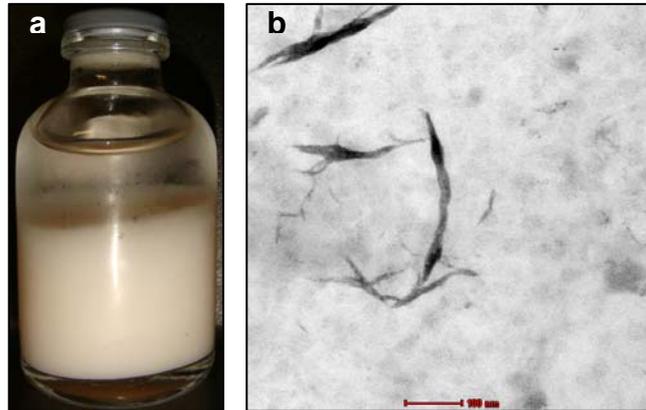


Figura I.3: Amostra n45m - nanofibra extraída a partir da fibra bruta, hidrólise com mistura de ácidos sulfúrico e clorídrico à 45°C por 75min (a) suspensão aquosa e (b) micrografia por MET (escala 100nm)

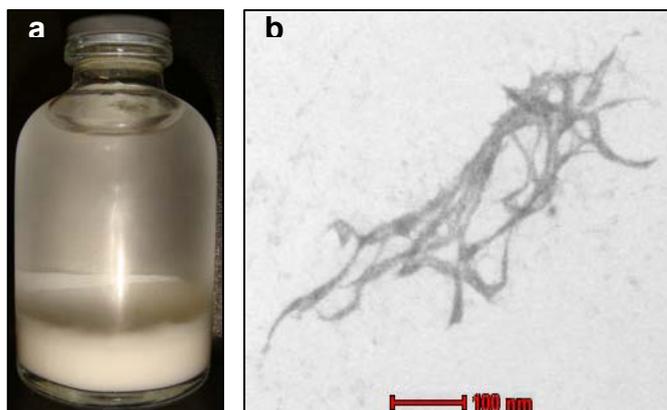


Figura I.4: Amostra n45c - nanofibra extraída a partir da fibra bruta, hidrólise com ácido clorídrico à 45°C por 75min (a) suspensão aquosa e (b) micrografia por MET (escala 100nm)

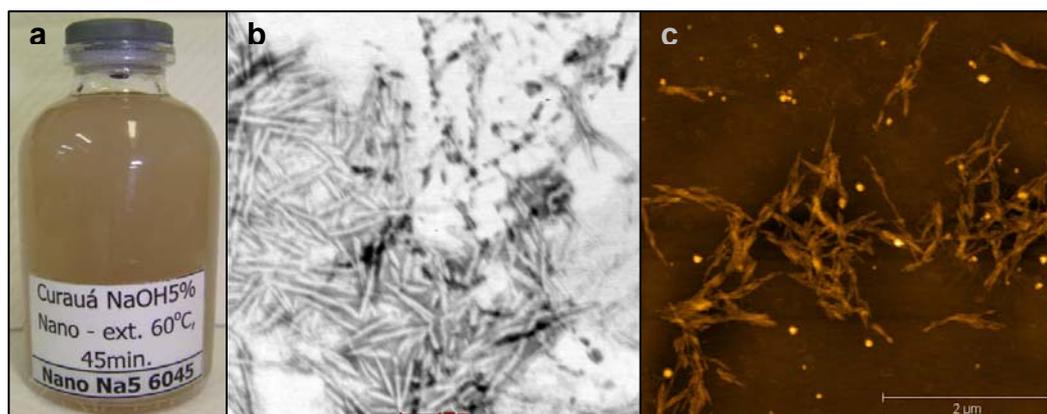


Figura I.5: Amostra nNa560s - nanofibra extraída a partir da fibra tratada com solução de NaOH 5%, hidrólise com ácido sulfúrico à 60°C por 45min (a) suspensão aquosa; (b) micrografia por MET (escala 100nm) e (c) micrografia por AFM (escala 2 μm)

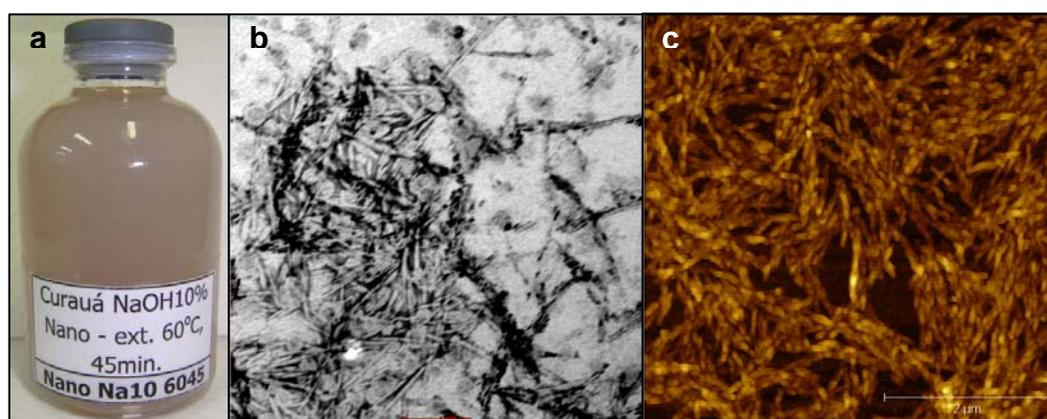


Figura I.6: Amostra nNa1060 - nanofibra extraída a partir da fibra tratada com solução de NaOH 10%, hidrólise com ácido sulfúrico à 60°C por 45min (a) suspensão aquosa; (b) micrografia por MET (escala 100nm) e (c) micrografia por AFM (escala 2 μm)

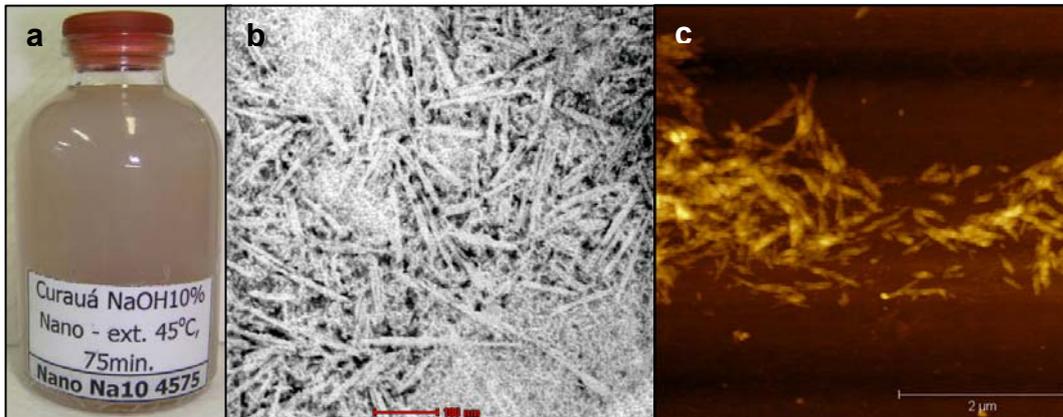


Figura I.7: Amostra nNa1045 - nanofibra extraída a partir da fibra tratada com solução de NaOH 10%, hidrólise com ácido sulfúrico à 45°C por 75min (a) suspensão aquosa; (b) micrografia por MET (escala 100nm) e (c) micrografia por AFM (escala 2 μm)

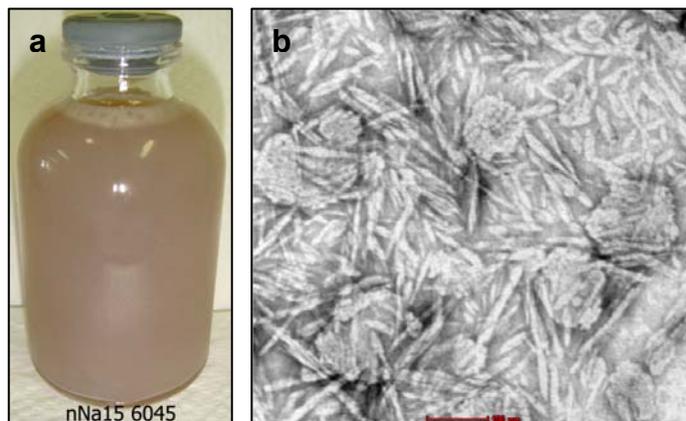


Figura I.8: Amostra nNa1560 - nanofibra extraída a partir da fibra tratada com solução de NaOH 15%, hidrólise com ácido sulfúrico à 60°C por 45min (a) suspensão aquosa; (b) micrografia por MET (escala 100nm)

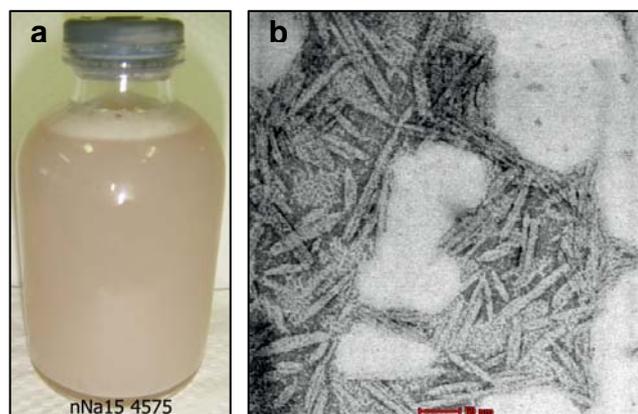


Figura I. 9: Amostra nNa1545 - nanofibra extraída a partir da fibra tratada com solução de NaOH 15%, hidrólise com ácido sulfúrico à 45°C por 75min (a) suspensão aquosa; (b) micrografia por MET (escala 50nm)

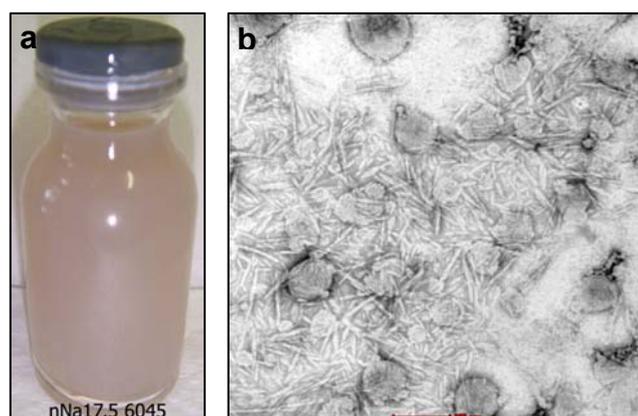


Figura I.10: Amostra nNa1760s - nanofibra extraída a partir da fibra tratada com solução de NaOH 17,5%, hidrólise com ácido sulfúrico à 60°C por 45min (a) suspensão aquosa; (b) micrografia por MET (escala 200nm)

Histogramas – Comprimentos e diâmetros das nanofibras

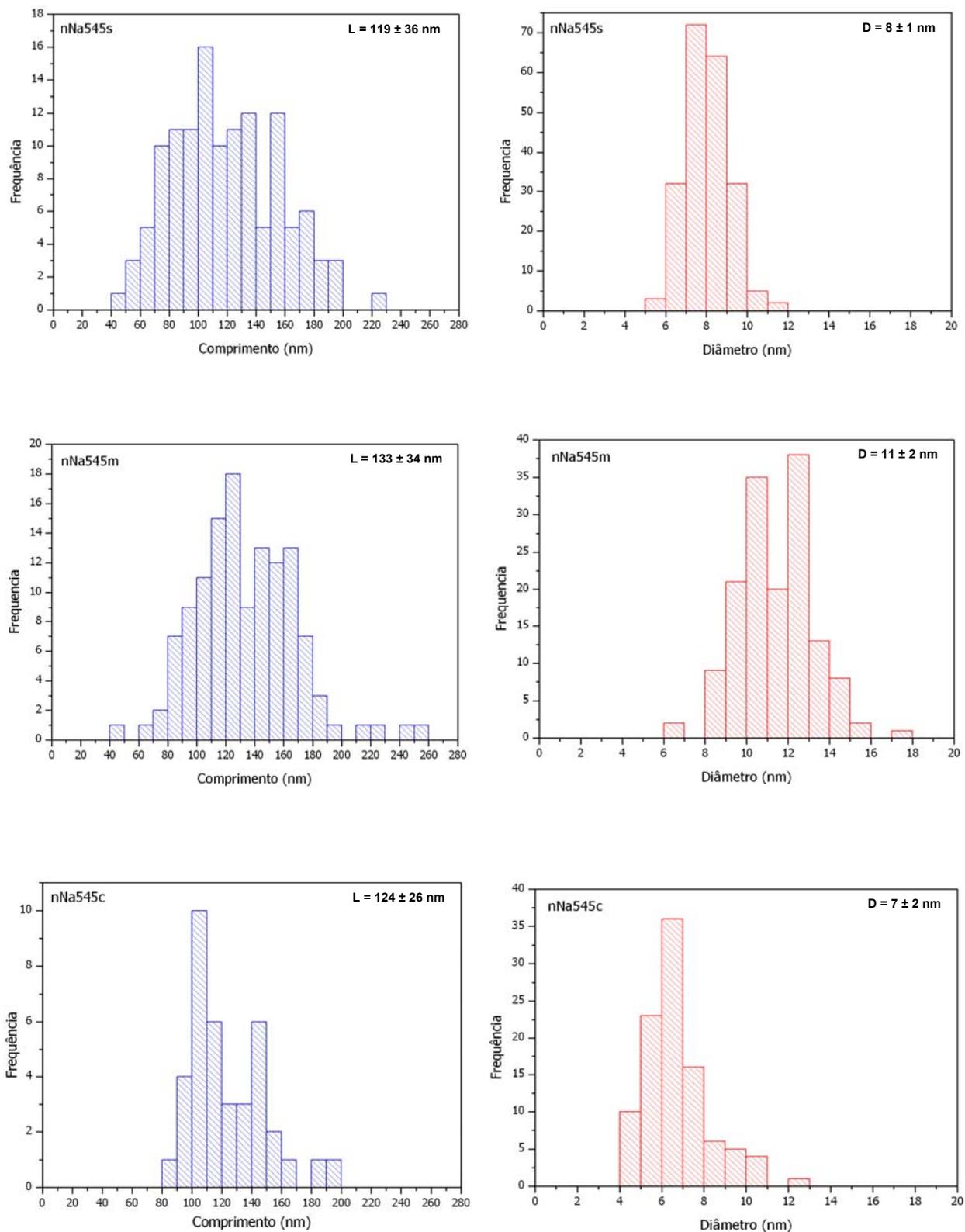


Figura I.11: Histogramas de comprimento e diâmetro das nanofibras obtidas a partir da fibra Na5

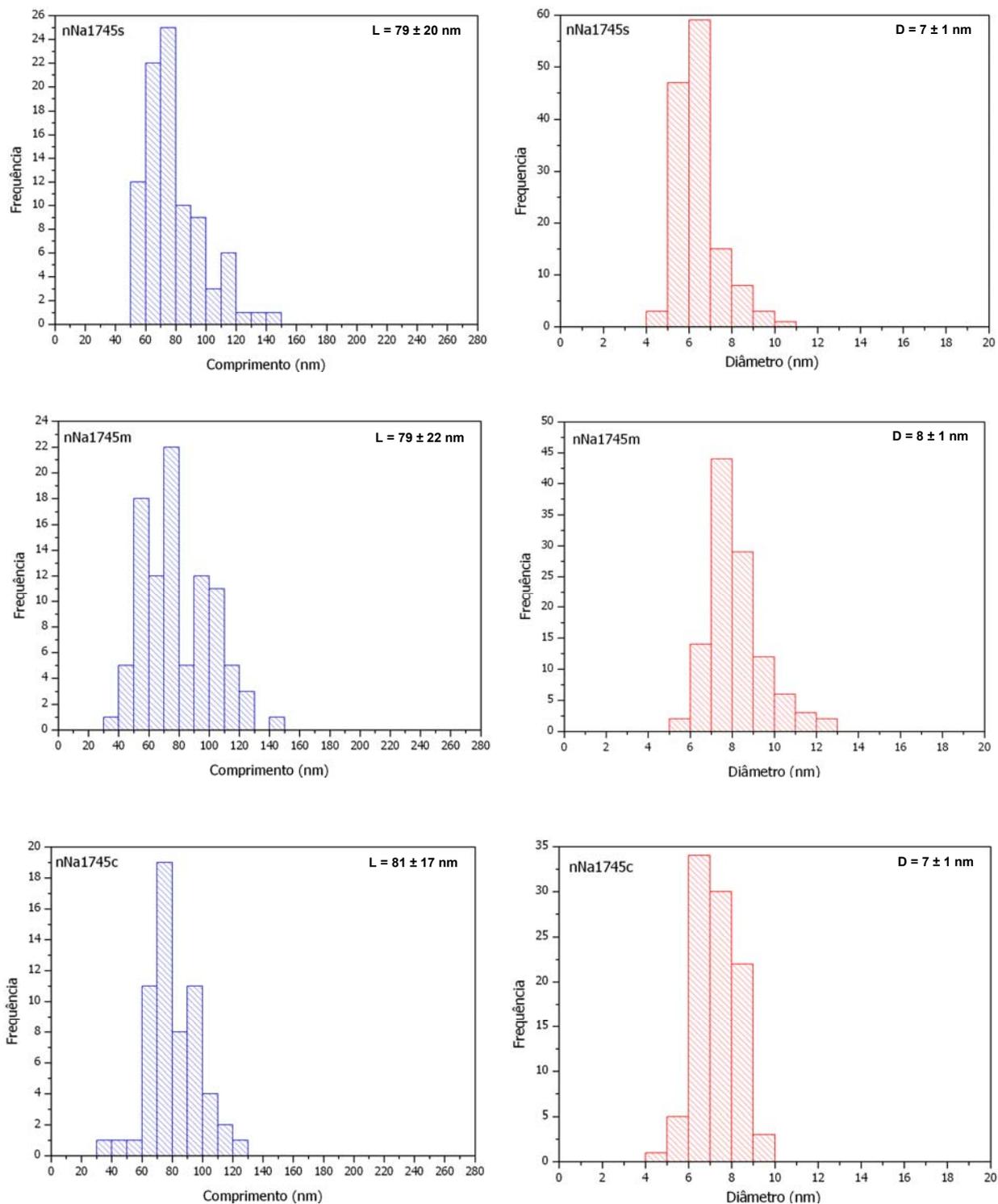


Figura I.12: Histogramas de comprimento e diâmetro das nanofibras obtidas a partir da fibra Na17

ANEXO II

Análises Térmicas (TG) das nanofibras

A **tabela II.1** apresenta os dados de temperatura de início de degradação térmica das nanofibras de curauá de acordo com o processo de secagem das suspensões utilizado.

Tabela II.1: Temperatura de início da degradação térmica das nanofibras de celulose de acordo com o tipo de secagem

Amostra em suspensão	T_{onset} das nanofibras (°C) de acordo com o tipo de secagem	
	Liofilização	Estufa de circ. de ar
n60s	236	197
n45s	206	210
n45m	308	272
n45c	307	316
nNa560s	197	179
nNa545s	201	187
nNa545m	300	308
nNa545c	302	288
nNa1060	235	182
nNa1045	202	170
nNa1560	187	187
nNa1545	252	240
nNa1760s	246	177
nNa1745s	254	222
nNa1745m	302	310
nNa1745c	282	279

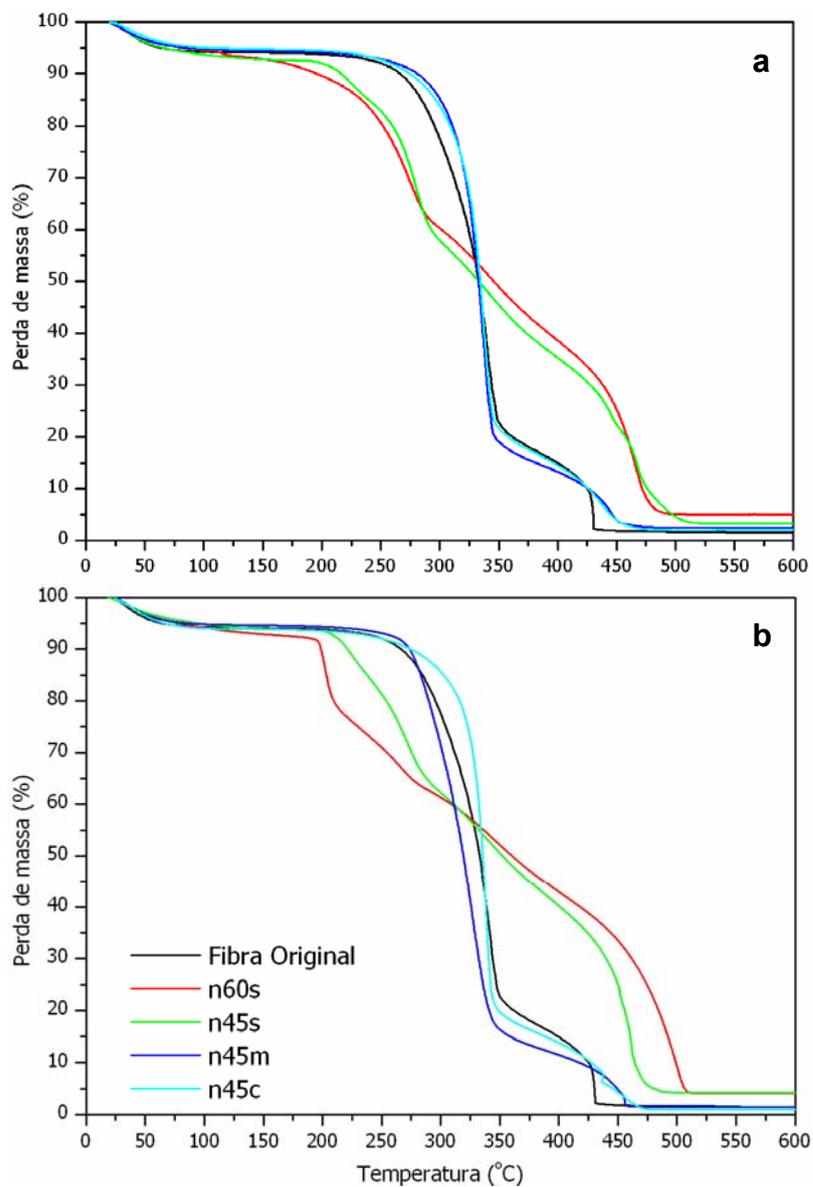


Figura II.1: Curvas termogravimétricas das nanofibras extraídas da fibra **bruta** secas (a) por liofilização e (b) em estufa de circulação de ar

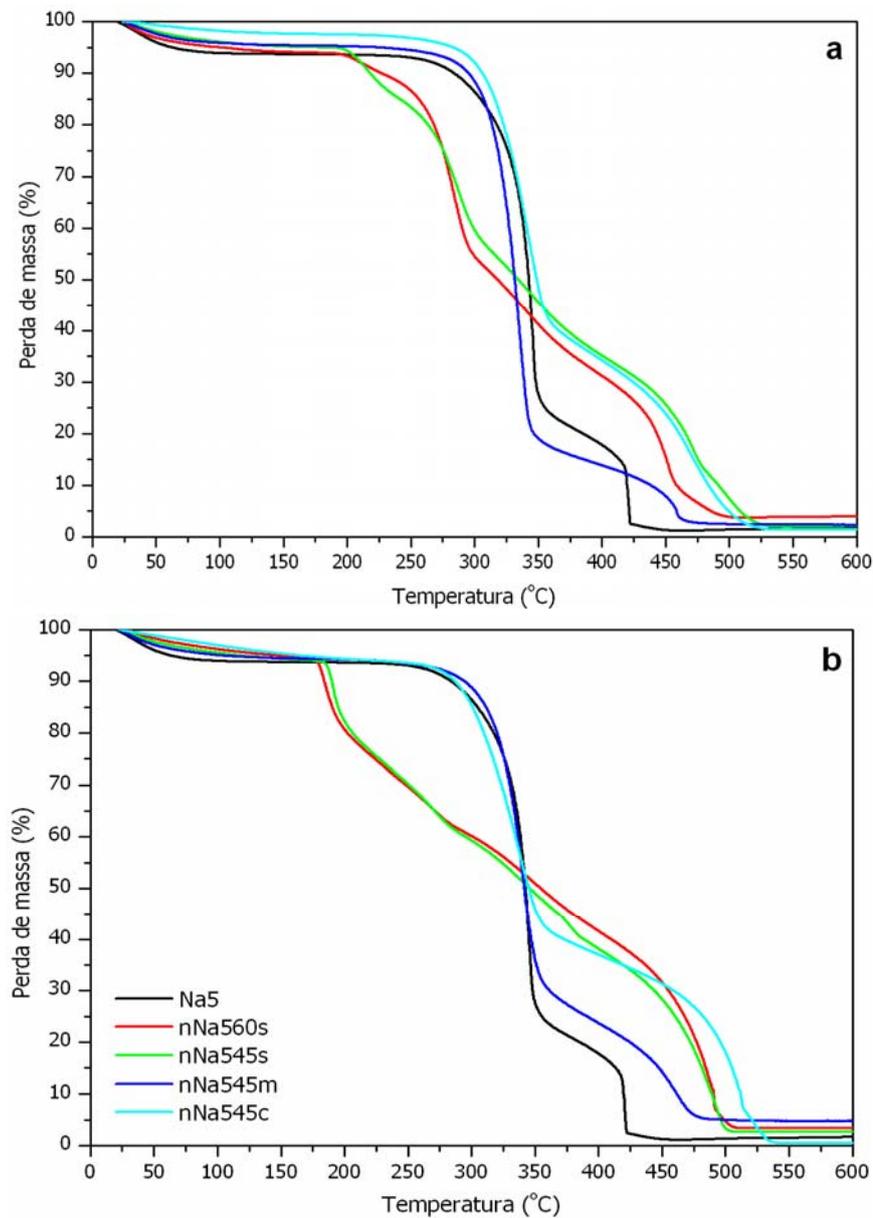


Figura II.2: Curvas termogravimétricas das nanofibras extraídas da fibra **Na5** secas (a) por liofilização e (b) em estufa de circulação de ar

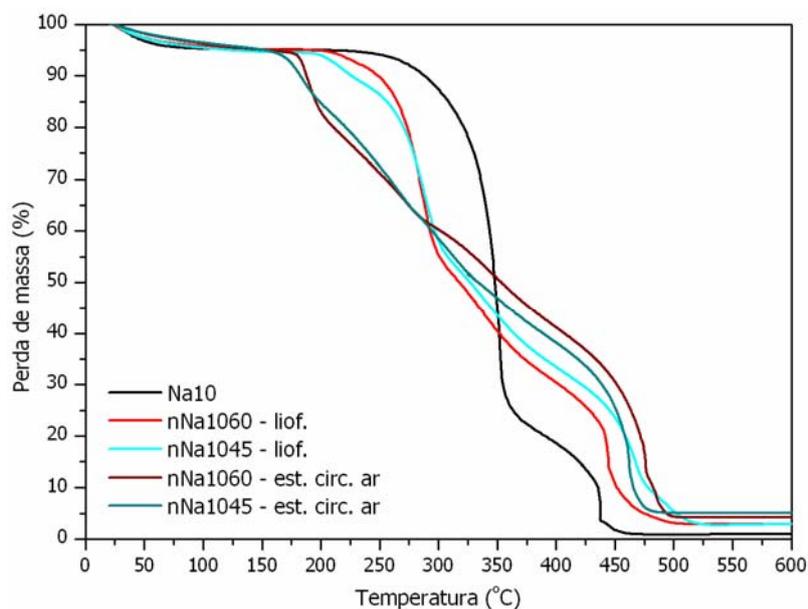


Figura II.3: Curvas termogravimétricas das nanofibras extraídas da fibra **Na10** secas por liofilização e em estufa de circulação de ar

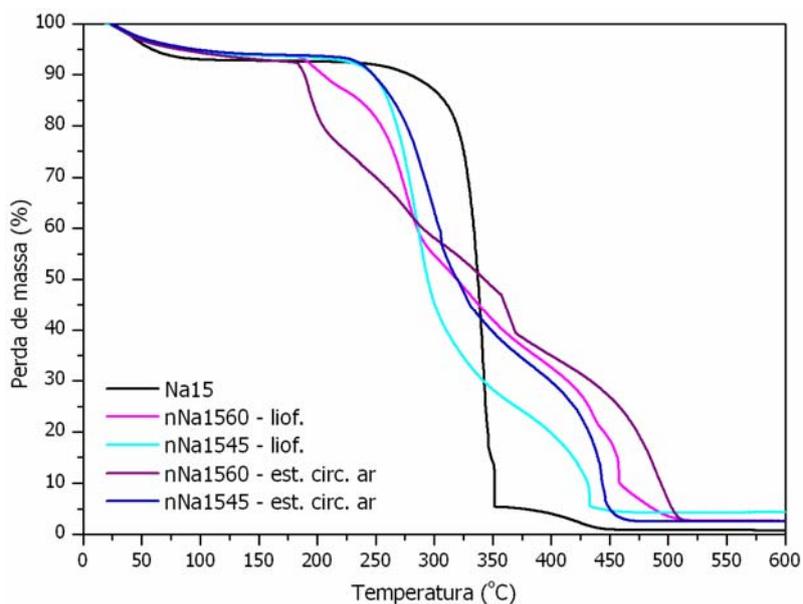


Figura II.4: Curvas termogravimétricas das nanofibras extraídas da fibra **Na15** secas por liofilização e em estufa de circulação de ar

ANEXO III

Espectros de FT-IR da fibra bruta de curauá, da fibra tratada com solução de NaOH 17,5% e da nanofibra obtida a partir desta, extraída com mistura de ácidos HCl/H₂SO₄ e seca em estufa com circulação de ar.

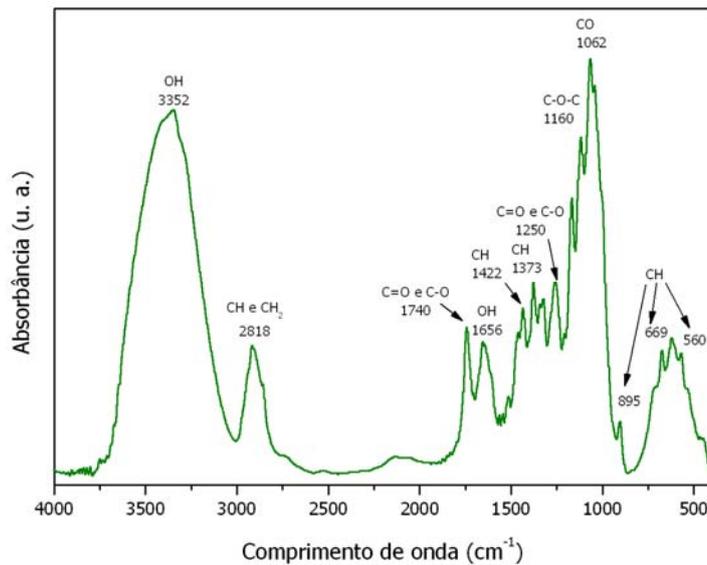


Figura III.1: Espectro de FTIR da fibra bruta de curauá

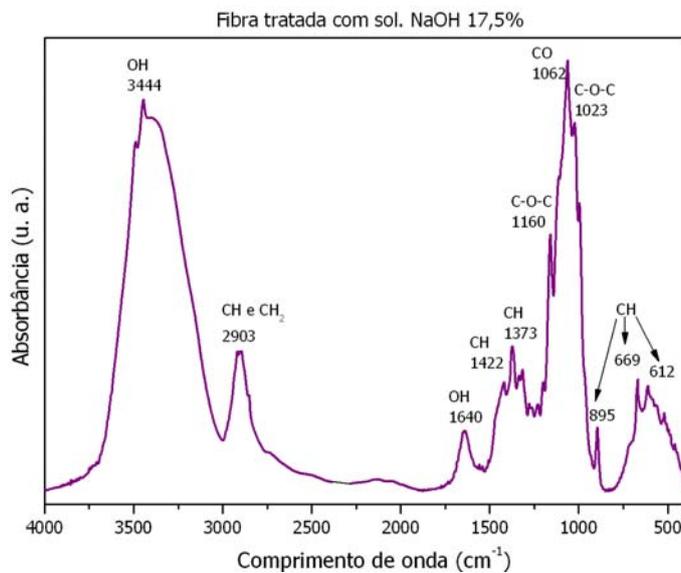


Figura III.2: Espectro de FTIR da fibra de curauá mercerizada com solução de NaOH 17,5%

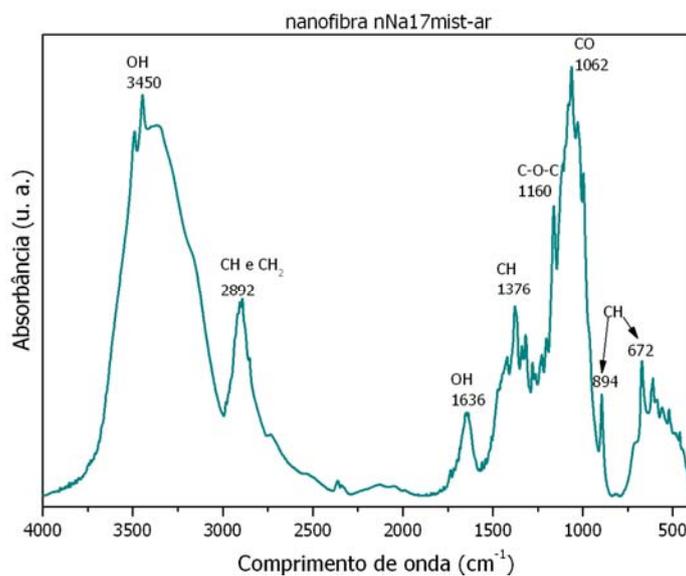


Figura III.3: Espectro de FTIR da nanofibra obtida a partir da hidrólise da fibra Na17 em mistura de ácidos sulfúrico e clorídrico (2:1 v/v) à 45°C por 75min. Suspensão seca em estufa com circulação de ar - nNa1745m-ar

ANEXO IV

Análises térmicas dos compósitos de EVA com fibras e nanofibras

Termogravimetria (TG)

Curvas termogravimétricas comparativas entre compósitos com fibras e nanofibras com 1 e 7% de carga e suas respectivas derivadas (dTG).

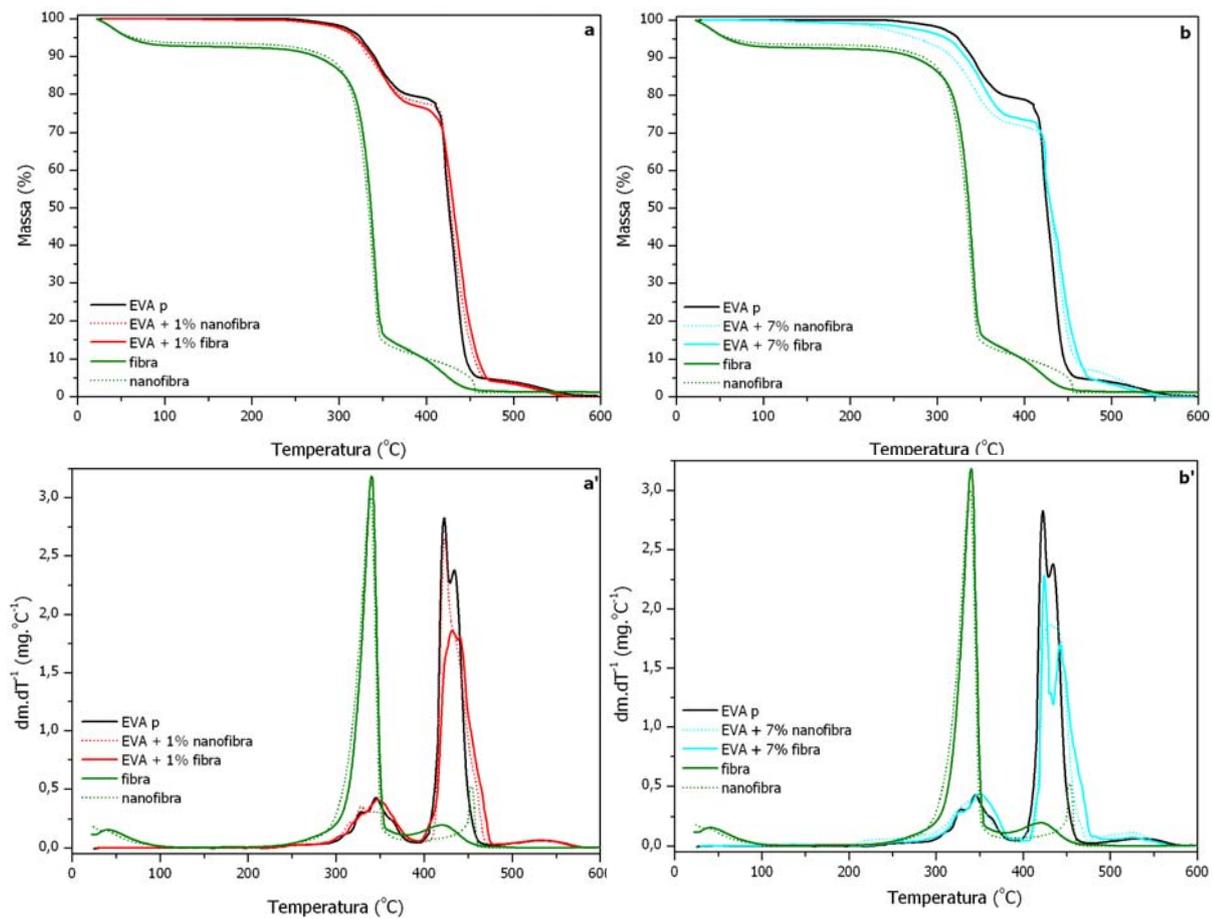


Figura IV.1: Gráficos comparativos entre TG e dTG dos compósitos com os mesmos teores de fibras e nanofibras (a) 1%, (b) 7%

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Curvas de DSC comparativas entre compósitos com fibras e nanofibras com os mesmos teores de carga 1, 3, 5 e 7%.

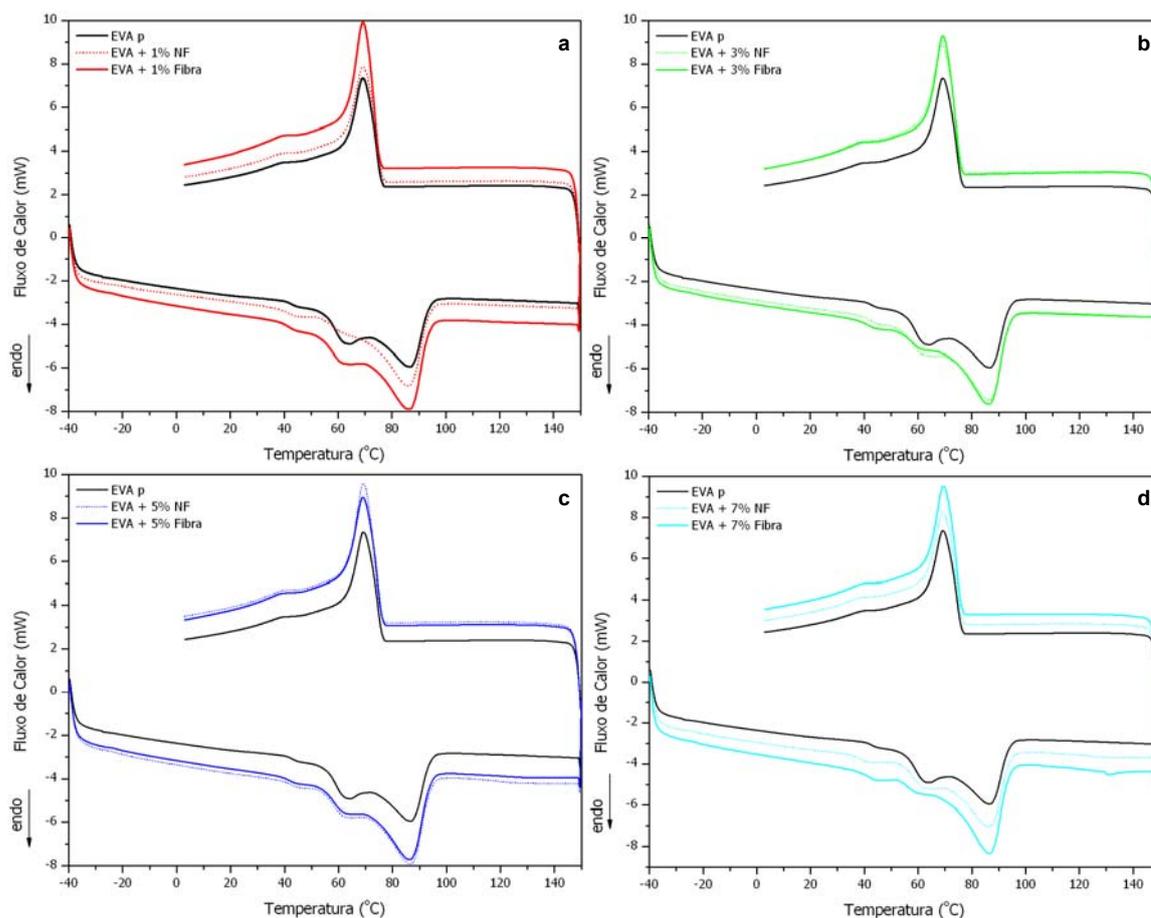


Figura IV.2: Gráficos comparativos entre DSC com curvas de 1º aquecimento e resfriamento dos compósitos e nanocompósitos com os mesmos teores de carga (a) 1%, (b) 3%, (c) 5% e (d) 7%.

ANEXO V

Curvas de $\tan \delta$ e módulo E' obtidas por DMTA no modo de flexão.

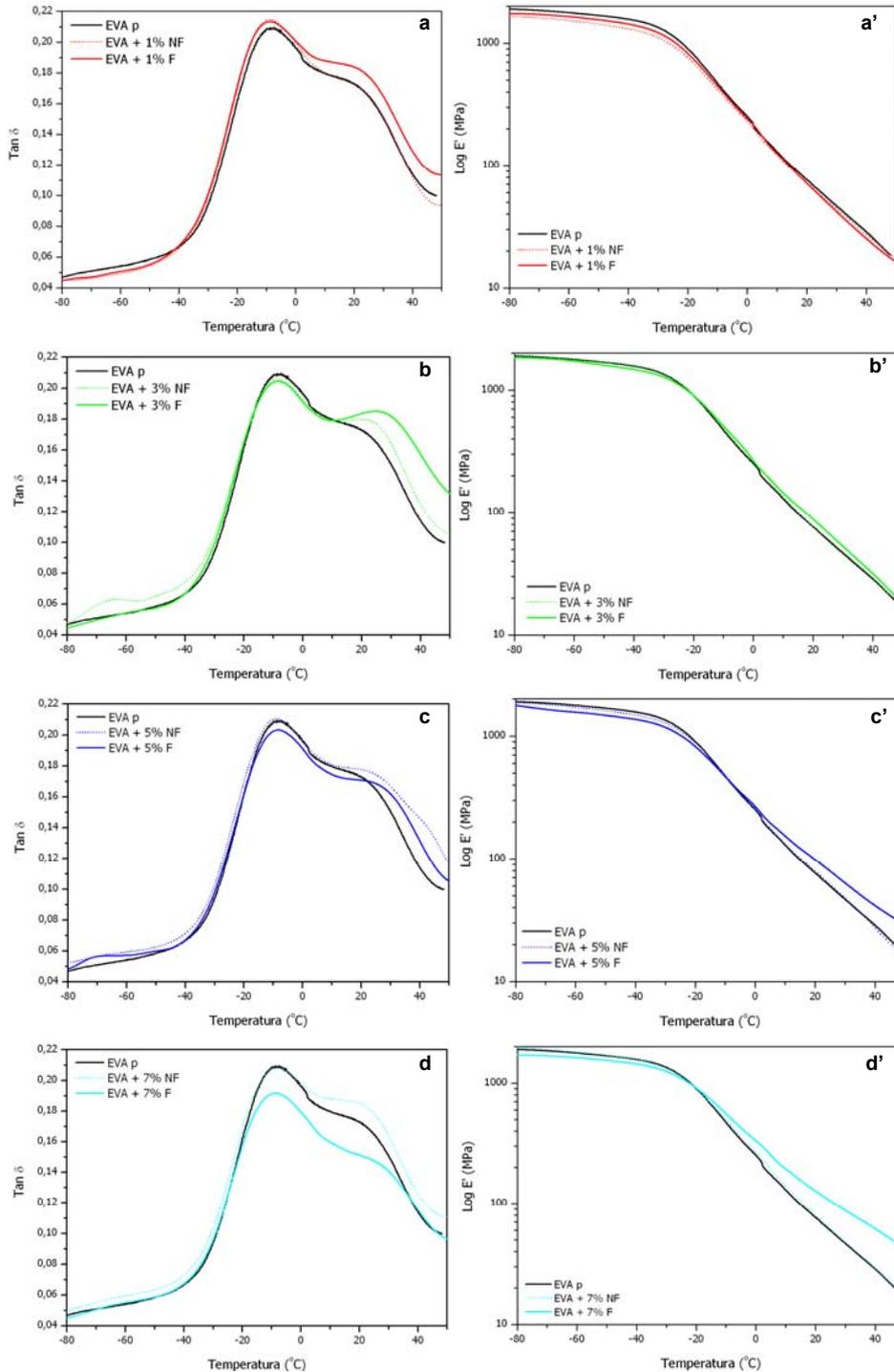


Figura V.1: Gráficos comparativos de $\tan \delta$ e módulo E' entre os compósitos e nanocompósitos com os mesmos teores de carga (a) $\tan \delta$ e (a') E' de compósitos com 1%, (b) $\tan \delta$ e (b') E' de compósitos com 3%, (c) $\tan \delta$ e (c') E' de compósitos com 5%, (d) $\tan \delta$ e (d') E' de compósitos com 7%.