

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CAMPUS SOROCABA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

JOSÉ CARLOS VASQUES

**NANOCOMPÓSITO DE POLI(OXIDO DE ETILENO) REFORÇADO COM  
NANOCRISTAIS DE CELULOSE EXTRAÍDOS DA FIBRA DE TUCUM**

Sorocaba  
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CAMPUS SOROCABA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM

JOSÉ CARLOS VASQUES

**NANOCOMPÓSITO DE POLI(ÓXIDO DE ETILENO) REFORÇADO COM  
NANOCRISTAIS DE CELULOSE EXTRAÍDOS DA FIBRA DE TUCUM**

Orientação: Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes.  
Coorientação: Prof.<sup>a</sup> Dra. Alessandra de Almeida Lucas.

Sorocaba  
2018

## FOLHA DE APROVAÇÃO

NANOCOMPÓSITO DE POLI(ÓXIDO DE ETILENO) REFORÇADO COM  
NANOCRISTAIS DE CELULOSE EXTRAÍDOS DA FIBRA DE TUCUM

Dissertação de mestrado do Programa  
de Pós Graduação em Ciência dos  
Materiais da Universidade Federal de  
São Carlos – UFSCar – Campus  
Sorocaba/SP.

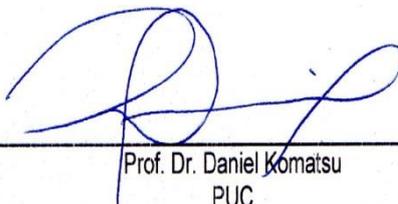
Orientador



---

Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes  
UFSCar

Examinador



---

Prof. Dr. Daniel Komatsu  
PUC

Examinador



---

Prof. Dr. Alexandre Donizeti Martins Cavagis  
UFSCar

## FICHA CATALOGRÁFICA

VASQUES, JOSÉ CARLOS

NANOCOMPÓSITO DE POLI(OXIDO DE ETILENO) REFORÇADO  
COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE EXTRAÍDOS DA FIBRA DE  
TUCUM / JOSÉ CARLOS VASQUES. – 2018.

128 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus  
Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Aparecido Junior de Menezes

Banca examinadora: Alexandre Cavagis, Daniel Komatsu

Bibliografia

1. Nanocompósitos . 2. Tucum. 3. Nanocristais de celulose. I.  
Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano – CRB/8 6979

## **DEDICATÓRIA**

A minha esposa Aline pelo total apoio, colaboração e incentivo e aos meus filhos Vinícius e Otávio pela paciência e compreensão durante os dias e horas destinados ao desenvolvimento deste trabalho.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Tecnólogo em Projetos pela FATEC SOROCABA 1998

Licenciado em Matemática pela CEUNSP 2001

Licenciado em Química pela UNISO 2009

Pós Graduação Pedagogia do Ensino Superior pela UNIP 2013

Licenciado em Pedagogia pela FACESP 2015

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Campus Sorocaba, Sorocaba – SP pela colaboração direta, apoio e paciência durante a realização desse trabalho;

A Profa. Dra. Alessandra de Almeida Lucas da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Campus São Carlos, São Carlos – SP pela colaboração ajuda na medida do possível na realização desse trabalho;

Ao prof. Dr. Alain Dufresne da Pagora/INP – Grenoble – Fr por fazer as análises finais e viabilizar a publicação do artigo gerado pela execução esse trabalho;

Ao Mestre Vitor Hugo de Lima pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Campus Sorocaba, Sorocaba – SP por ter dado o start na elaboração desse trabalho;

Ao Samir Mathias aluno de Iniciação Científica pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Campus Sorocaba, Sorocaba – SP pela colaboração e suporte técnico durante toda a elaboração do trabalho;

Ao Prof. Dr. Daniel Komatsu FATEC - Faculdade de Tecnologia de Sorocaba pela colaboração e suporte técnico durante a fase final do trabalho;

PPGCM – UFSCar, campus Sorocaba e DEMa – UFSCar, campus São Carlos, Projeto Capes-Cofecub e a PUC, campus Sorocaba por cederem seus laboratórios e equipamentos para os ensaios necessários;

Ao Projeto Fênix Amazônico pelo fornecimento das fibras para estudo.

*Confiança é tudo.*

*Mesmo quando tudo parece desabar,*

*Cabe somente a você decidir entre*

*Rir ou Chorar,*

*Ir ou Ficar,*

*Desistir ou Lutar*

*Portanto sempre acredite em você...*

*José Carlos Vasques.*

## RESUMO

A utilização de recursos não renováveis na produção de novos materiais, em especial os materiais plásticos sintéticos, é motivo de preocupação e apelos ambientais devido ao grande tempo de sua degradabilidade. Mesmo que muitos termoplásticos estejam passando por processo de reciclagem, essa prática ainda não é uma rotina no dia a dia do brasileiro, assim como no mundo, tornando a busca por fontes de materiais com características biodegradáveis uma alternativa viável para amenizar os impactos ao meio ambiente. Os avanços das pesquisas e no desenvolvimento das novas tecnologias voltadas para a caracterização das fibras naturais na área de materiais compósitos e nanocompósitos é um dos desafios para se obter novos materiais que sejam produzidos a partir de fontes renováveis de matérias primas. Como reforço dos materiais plásticos, as fibras vegetais apresentam algumas vantagens em relação às fibras sintéticas, descritas a seguir: grande abundância devido à enorme variedade de plantas disponíveis na biodiversidade, fontes de recurso renovável, são biodegradáveis e possuem baixa densidade. As fibras de Tucum em estudo estão entre as lignocelulósicas naturais menos conhecidas e investigadas atualmente. Embora diversos estudos já venham sendo realizados, poucas informações existem sobre suas características estruturais e as propriedades de nanocompósitos poliméricos reforçados com tais fibras. O polímero utilizado foi o poli(óxido de etileno) conhecido por (PEO) que é um material sintético extraído da Nafta derivada do petróleo. O objetivo principal deste trabalho foi preparar e caracterizar os nanocompósitos constituídos por poli(óxido de etileno) reforçado com nanocristais de celulose extraídos do Tucum pelo processo de evaporação de solventes. Foi feita a caracterização química, térmica e morfológica das fibras brutas e branqueadas do Tucum assim como de seus respectivos nanocristais. Também foi possível caracterizar os filmes obtidos de (PEO) puro e seus nanocompósitos reforçados com nanocristais de Tucum. Para a caracterização das fibras e dos nanocompósitos foram feitos os ensaios mecânicos de Tração, Difração de Raios-X (DRX), Termogravimetria (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Térmica Dinâmica Mecânica (DMTA) além da análise morfológica utilizando as técnicas de (MEV) e (FEG-MEV). O presente estudo concluiu que fibras provenientes do Tucum são uma fonte viável de obtenção de nanocristais de celulose, uma vez que em suas fibras foram encontradas 63,05% de celulose e um índice de cristalinidade de 82,24%, assim como uma razão de aspecto de 12,5 o que torna os nanocristais de Tucum uma alternativa para ser utilizado como fase de reforço em polímeros. As análises de DRX mostram uma diminuição da intensidade dos picos referentes a fase cristalina para os nanocompósitos à medida que a concentração de nanocristais aumentou. As curvas TGA mostraram que a inserção dos nanocristais melhoraram a estabilidade térmica dos nanocompósitos, as curvas DSC evidenciaram que tanto a temperatura de pico de cristalização quanto a temperatura associada ao início da cristalização tiveram os seus valores diminuídos à medida que a concentração de NCC's aumentou. Os ensaios de Tração evidenciaram um aumento significativo no módulo Young e tensão a tração a medida que aumenta a concentração de NCC's. As curvas de DMTA mostraram que o pico de temperatura que é atribuído a sua transição vítrea muda para uma temperatura mais alta e a intensidade  $\tan \delta$  do pico é reduzida em todos os nanocompósitos PEO/CNC's. Assim, dependendo da aplicação, dos nanocompósitos os mesmos terão um melhor desempenho com relação as suas propriedades mecânicas desde que sejam respeitados alguns limites tais como a concentração de NCC's aplicada ao nanocompósito assim como a razão de aspecto mínima aceita para os nanocristais de celulose, conforme descritos neste trabalho.

Palavras-chave: Fibras naturais. Nanocristais de celulose. Tucum. Fontes Renováveis

## ABSTRACT

The using of a nonrenewable resources in the production of new materials, in particular synthetics plastics, it is a cause for concern and environmental call ones due to its long degradability time. Although a lot of thermoplastics are passing by recycling this it is not a common activity in the world which makes the biodegradable materials researches a viable alternative to minimize environment impacts. Advances in researches on natural fibers and the development of composites and nanocomposites it is one of the challenges for obtaining new materials produced by renewable sources. There are great advantages when using natural fibers rather than synthetic fibers as plastic reinforcement like: abundance due to the enormous variety of plants available in biodiversity, comes from renewable resource, high biodegradability and low density. The natural lignocellulosic fibers of Tucum studied are among the least known and investigated. Few researches show results about its structural characteristics and reinforced polymer nanocomposites with them. The head of this research was prepare and characterize nanocomposites constituted by polyoxyethylene (POE) reinforced with cellulose nanocrystals extracted from Tucum fibers by solvent evaporation. To determine the chemical, thermal and morphological characterization of the fibers, nanocrystals and reinforced polymer was used tensile testing, x-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMTA), scanning electron microscopy (SEM) and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The research has concluded that fibers from Tucum are a viable source to obtain cellulose nanocrystals since we have got 63.05% of cellulose and a crystallinity of 82.24% as well an aspect ratio of 12.5 which makes Tucum nanocrystals an alternative to be used as a reinforcement in polymers. XRD analysis has shown us a crystalline phase peaks intensity decrease, TGA analysis that nanocrystals improved the thermal stability of nanocomposites, DSC analysis that the peak crystallization temperature and the temperature associated with the onset of crystallization decreased, tensile tests that nanocrystals significantly increased the Young modulus and tensile tension and DMTA analysis that the temperature peak assigned to glass transition changes to a higher temperature and the  $\tan \delta$  intensity of the peak reduced, as cellulose nanocrystals concentration increased. With this reinforcement there seems to be a better performance of the nanocomposites concerning to their natural mechanical properties when respected some limits, such as cellulose nanocrystals concentration and their minimum aspect ratio, as described in the paper.

Keywords: Natural fibers. Cellulose nanocrystals. Tucum. Renewable sources

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Estrutura da fibra lignocelulósica de eucalipto
- Figura 2** – Estrutura de formação de dois tipos de D-glicose
- Figura 3** – Representação da cadeia linear da celulose
- Figura 4** – Estrutura de açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses
- Figura 5** – Estrutura parcial da lignina
- Figura 6** – Palmeira Tucum
- Figura 7** – Frutos da Palmeira Tucum
- Figura 8** – Características das folhas do Tucum
- Figura 9** – Fibras de Tucum já processadas
- Figura 10** – Morfologia de NCC de fibras de Rami(a) e NFC de palha de trigo (b)
- Figura 11** – Representação da remoção da hemicelulose e da lignina
- Figura 12** – Fibras de celulose e métodos de obtenção de NCC's e MFC's
- Figura 13** – Estrutura molecular do PEO
- Figura 14** – Classificação hierárquica de compósitos sintéticos e naturais
- Figura 15** – Lâminas compósitas e tipos de orientações da fase de reforço
- Figura 16** – Nanocompósitos com diferentes matrizes
- Figura 17** – Diferença entre a dispersão e a distribuição da fase de reforço
- Figura 18** – Fluxograma de caracterização das fibras e NCC's extraídos do Tucum
- Figura 19** – Moinho de facas
- Figura 20** – Dispositivo para refluxo
- Figura 21** – Expectrofotômetro UV-VIS
- Figura 22** – Dispositivo para obtenção de holocelulose
- Figura 23** – Fibras de Tucum (A) – fibras de Tucum branqueadas (B)
- Figura 24** – Processo de obtenção de  $\alpha$ -celulose
- Figura 25** – Processo de filtração a vácuo
- Figura 26** – Fibras de Tucum branqueadas
- Figura 27** – Processo de hidrólise ácida
- Figura 28** – Centrifuga Centribio, Brasil – 80.2B
- Figura 29** – Medidor de pH
- Figura 30** – Espectromêtro DMA Q800
- Figura 31** – Equipamento de tração modelo EMIC 23-30
- Figura 32** – Micrografias MEV-FEG das fibras brutas do Tucum

- Figura 33** – Micrografias MEV-FEG das fibras branqueadas do Tucum
- Figura 34** – Fibras de Tucum após a etapa de branqueamento
- Figura 35** – Suspensão coloidal de NCC's extraídos de fibras de Tucum após hidrólise ácida
- Figura 36** – MEV-FEG do Tucum: (A e C) NCC 2  $\mu\text{m}$  e (B e D) NCC 1  $\mu\text{m}$
- Figura 37** – Distribuição dos comprimentos em %
- Figura 38** – Distribuição dos diâmetros em %
- Figura 39** – Distribuição da Razão de aspecto dos NCC's do Tucum
- Figura 40** – Espectros de FTIR das fibras branqueadas e dos NCC's do Tucum
- Figura 41** – TG (A) e DTG (B) das fibras branqueadas e dos NCC's do Tucum
- Figura 42** – Difratoograma das fibras brutas, branqueadas e NCC's
- Figura 43** – Fibras de Tucum antes e após hidrólise ácida
- Figura 44** – Curvas TG nanocompósitos (PEO+NCC'S)
- Figura 45** – Curvas DTG nanocompósitos (PEO+NCC'S)
- Figura 46** – Temperatura de início de degradação do PEO e PEO+NCC
- Figura 47** – Termogramas (DSC) da matriz de PEO e dos nanocompósitos sob resfriamento
- Figura 48** – Termogramas (DSC) de entalpia padrão de fusão não isotérmica da matriz de PEO e dos nanocompósitos para o 1º aquecimento.
- Figura 49** – DRX dos filmes de PEO e PEO+NCC's e NCC's
- Figura 50** – Resultados de ensaio de tração dos filmes de PEO e PEO+NCC's
- Figura 51** – Resultados dos ensaios de DMTA dos filmes de PEO e PEO+NCC's

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1** – Principais componentes de algumas fibras naturais

**Tabela 2** – Tipos de PEO e suas respectivas massas moleculares

**Tabela 3** – Composição química das fibras do Tucum

**Tabela 4** – Composição química das fibras lignocelulósicas

**Tabela 5** – Modos vibracionais observados nos espectros e suas distribuições

**Tabela 6** – Propriedades térmicas antes e após branqueamento

**Tabela 7** – Cristalinidade das fibras do Tucum e NCC's

**Tabela 8** – Temperatura inicial ( $T_i$ ), temperatura de pico ( $T_p$ ), temperatura final ( $T_f$ ) e a perda de massa para os eventos I e II dos nanocompósitos

**Tabela 9** – Transições térmicas ( $\Delta H_m$ ), ( $T_m$ ) e Índices de cristalinidade aparentes ( $X_c$ ) e corrigidos ( $X_p$ ) para a matriz de PEO e nanocompósitos obtidos via DSC.

**Tabela 10** – Valores obtidos durante os ensaios de tração

**Tabela 11** – Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e intensidade ( $\tan \delta$ )

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NCC's – Nanocristais de Celulose.

NFC's – Nanofibras de Celulose.

MFC – Microfibrilas de Celulose.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão.

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.

TGA – Análise Termogravimétrica.

DR-X – Difração de Raios-X.

$I_c$  – Índice de cristalinidade

ml – mililitro

NC's – Nanocompósitos

PEO – poli(óxido de etileno)

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Limiar de percolação

Equação 2 – Teor de cinzas.

Equação 3 – Teor de extrativos solúveis em água.

Equação 4 – Teor de lignina Klason insolúvel.

Equação 5 – Concentração de lignina Klason solúvel.

Equação 6 – Teor de lignina Klason solúvel.

Equação 7 – Teor de holocelulose.

Equação 8 – Teor de  $\alpha$ -celulose.

Equação 9 – Teor de hemicelulose.

Equação 10 – Rendimento em % de NCC

Equação 11 – Índice de cristalinidade

Equação 12 –  $X_c$  grau de cristalinidade aparente

Equação 13 –  $X_p$  grau de cristalinidade corrigido

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	17
1.1 Objetivos .....	19
1.2 Objetivos Específicos .....	19
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	20
2.1 Fibras Lignocelulósicas .....	20
2.2 Celulose .....	22
2.3 Hemicelulose .....	25
2.4 Lignina .....	26
2.5 Tucum.....	27
2.6 Nanocristais de Celulose (NCC's).....	30
2.7 Matriz.....	33
2.7.1 Matriz Polimérica .....	33
2.7.2 Poli(óxido de etileno) (PEO) .....	33
2.8 Compósitos .....	35
2.9 Nanocompósitos.....	38
2.9.1 Obtenção dos nanocompósitos.....	40
2.9.2 Propriedades mecânicas dos NCC's .....	42
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	45
3.1. Materiais utilizados.....	46
3.2 Composição química das fibras .....	46
3.2.1 Teor de cinzas.....	47
3.2.2 Teor de extrativos solúveis em água.....	47
3.2.3 Determinação do Teor de Lignina Klason Total .....	48
3.2.3.1 Teor de Lignina Klason Insolúvel .....	48
3.2.3.2 Teor de Lignina Klason Solúvel.....	49
3.2.4 Teor de Holocelulose.....	50
3.2.5 Teor de $\alpha$ -celulose .....	52
3.2.6 Teor de Hemicelulose.....	54
3.3 Extração dos nanocristais de celulose (NCC's) do TUCUM .....	54
3.3.1 Tratamento alcalino .....	54
3.3.2 Branqueamento das fibras .....	55

3.3.3 Hidrólise ácida.....	56
3.3.4 Diálise.....	57
3.4 Métodos de Caracterização das Fibras e dos NCC's do TUCUM .....	58
3.4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	58
3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	58
3.4.3 Análise de Difração de Raios-X (DRX).....	59
3.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	59
3.5. Preparação dos Filmes de Polioxietino (PEO) .....	60
3.5.1 Preparação dos Filmes de Polioxietino (PEO) puro.....	60
3.5.2 Preparação dos nanocompósitos de PEO+NCC's .....	60
3.6 Métodos de Caracterização dos Filmes de PEO e dos nanocompósitos reforçados com NCC's do Tucum .....	60
3.6.1 Análise de Difração de Raios-X (DRX) .....	60
3.6.2 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	61
3.6.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	61
3.6.4 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) .....	61
3.6.5 Análise de Tração .....	62
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>64</b>
4.1 Fase Reforço .....	64
4.1.1 Caracterização das Fibras .....	64
4.1.1.1 Composição química das fibras .....	64
4.1.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	65
4.1.1.3 Nanocristais extraídos das fibras do Tucum.....	68
4.1.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para os NCC's .....	69
4.1.1.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para os NCC's .....	72
4.1.1.6 Análise de Difração de Raio-X (DRX).....	76
4.1.1.7 Análise de Termogravimétrica (TGA) .....	79
4.2 Caracterização da Matriz e dos Nanocompósitos .....	81
4.2.1 (TG e DTG) Matriz e nanocompósitos (PEO+NCC's) .....	81
4.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	86

4.2.3	Análise de Difração de Raios-X (DRX) para os nanocompósitos.....	89
4.2.4	Ensaio de Tração.....	90
4.2.5	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) para os nanocompósitos .	91
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>94</b>
<b>6.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>96</b>
<b>7.</b>	<b>ANEXOS .....</b>	<b>117</b>
7.1	Anexo 1 - DTG dos filmes de PEO e PEO+NCC's .....	117
7.2	Anexo 2 - TG dos filmes de PEO e PEO+NCC's .....	120
7.3	Anexo 3 – Ensaio de tração dos compósitos.....	123
7.4	Anexo 4 – Curvas (DSC) individuais dos compósitos .....	126

## 1. INTRODUÇÃO

Com o passar dos anos a degradação ambiental ganha mais visão na mídia mundial e nos meios de comunicação e em se falando de Brasil esse assunto se torna ainda mais criticado. A poluição, o desmatamento e o lixo que vem sendo gerado e descartado prejudica ainda mais o ecossistema do planeta em especial o uso de materiais plásticos sintéticos, muito utilizados na produção de embalagens de alimentos, por exemplo, entre outros produtos de uso comum no cotidiano. (RUBIRA et al., 2009).

Uma alternativa para amenizar esse problema é a reciclagem de materiais plásticos, em especial os termoplásticos, visto que até o ano de 2015 foram produzidas 9,3 bilhões de toneladas de plástico e somente no ano de 2015 foram produzidos mundialmente 400 milhões de toneladas métricas de plástico, sendo que apenas 9% desse valor foram reciclados, 12% foram incinerados e 79% foram parar em aterros sanitários ou descartados no meio ambiente de forma irregular. Caso esse cenário não mude, os especialistas acreditam que, nos próximos 33 anos, a quantidade de plástico atingirá o incrível valor de 34 bilhões de toneladas cúbicas. Desse número, segundo as estimativas, 12 bilhões de toneladas métricas, ou seja, cerca de 35% de plástico se transformarão em resíduos que terão como destino aterros sanitários ou o ambiente natural (SOARES, 2017)

A corrida por materiais provenientes de recursos renováveis e que causem pouco impacto ambiental vem aumentando com o passar dos últimos anos onde o desenvolvimento tecnológico só tem crescido nestes segmentos da tecnologia. Tanto em linhas de pesquisas, com experimentos laboratoriais, como em escala industrial no desenvolvimento de novos produtos com tecnologia sustentável provenientes de fontes renováveis.

Um caminho que vem sendo percorrido por muitos pesquisadores e cada vez mais se torna material de estudo para o desenvolvimento de novos produtos com aplicações diversas são as fibras naturais, em especial as lignocelulósicas. As pesquisas de fibras naturais ganharam força nas últimas décadas devido à necessidade de se reduzir a utilização de fontes não renováveis e também pela grande gama de possibilidades de utilizações que essas fibras podem apresentar devido as suas características morfológicas e composição química. (Abraham et al., 2011)

A utilização das fibras naturais como fase de reforço em compósitos de matrizes poliméricas biodegradáveis é, de modo geral, uma maneira de aumentar suas propriedades físicas e térmicas, além de serem materiais menos agressivos ao meio ambiente e podem ser compostados ao final de sua utilização (DONATO, 2008). Os materiais de origem sintética,

embora possuam suas propriedades físicas e térmicas definidas, não apresentam características biodegradáveis, e para se decompor no meio ambiente levam um tempo demasiadamente extenso quando comparados aos períodos apresentados na degradação dos materiais biodegradáveis (LIMA, 2016).

Os nanocristais extraídos através de processos de tratamento das fibras e isolamento da celulose são uma solução para estes problemas, já que a partir deles torna-se possível sua utilização como fase de reforço em materiais poliméricos com a finalidade de melhorar suas propriedades mecânicas e térmicas. Nesses processos os constituintes das fibras como a lignina, hemicelulose e extrativos são removidos e o resultado é a obtenção e isolamento da parte cristalina da celulose de uma fibra vegetal.

A partir deste isolamento a celulose pode ser tratada de diferentes maneiras com a finalidade de obter partículas em escalas micrométricas e/ou nanométricas para serem utilizadas como fase de reforço em materiais poliméricos. Dependendo da finalidade e da aplicabilidade podemos a partir deste isolamento tratar a celulose de diferentes maneiras e obter partes cristalinas da celulose em diferentes escalas métricas para aplicações como fase de reforço em compósitos ou nanocompósitos.

Alguns processos (mecânicos e enzimáticos), onde se obtém fibras de celulose com comprimento em escala micrométrica e diâmetro com escala nanométrica, conhecidas como microfibrilas de celulose (NFC's). (PAKKO et al., 2007). Em outros casos, utilizamos processos (químicos), onde a celulose pode ser encontrada como pequenos segmentos cristalinos em forma de agulhas na escala nanométrica, denominados nanocristais de celulose (NCC's) (REIGOTA, 2013).

A obtenção da celulose em escala nanométrica, sejam nanofibrilas ou nanocristais são denominados nanocelulose (NC) e os estudos e a aplicabilidade destas partículas vem ganhando amplo espaço no desenvolvimento tecnológico (DUFRESNE, 2012).

## 1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho foi obter os nanocristais de celulose das fibras do Tucum e incorporá-los a matriz de polioxietileno (PEO), para melhorar as suas propriedades mecânicas e térmicas, por adição de nanopartículas de celulose ao polímero dissolvido em água, obtendo-se um nanocompósito.

## 1.2 Objetivos específicos

Determinar a composição química das fibras de Tucum fazendo o uso das normas (TAPPI) para a determinação dos percentuais de lignina total, hemicelulose, holocelulose,  $\alpha$ -celulose e cinzas;

Fazer a caracterização morfológica das fibras brutas e após processo de branqueamento através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV);

Fazer a extração NCC's via hidrólise ácida;

Caracterizar os NCC's através das técnicas MEV-FEG, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA).

Preparar os filmes de PEO, assim como os nanocompósitos PEO/NCC com suas diferentes concentrações.

Caracterizar os nanocompósitos utilizando Ensaio Mecânico sob Tração, Caloria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA), Difração de raios-X (DRX) e Análise Termogravimétrica (TGA).

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Fibras lignocelulósicas

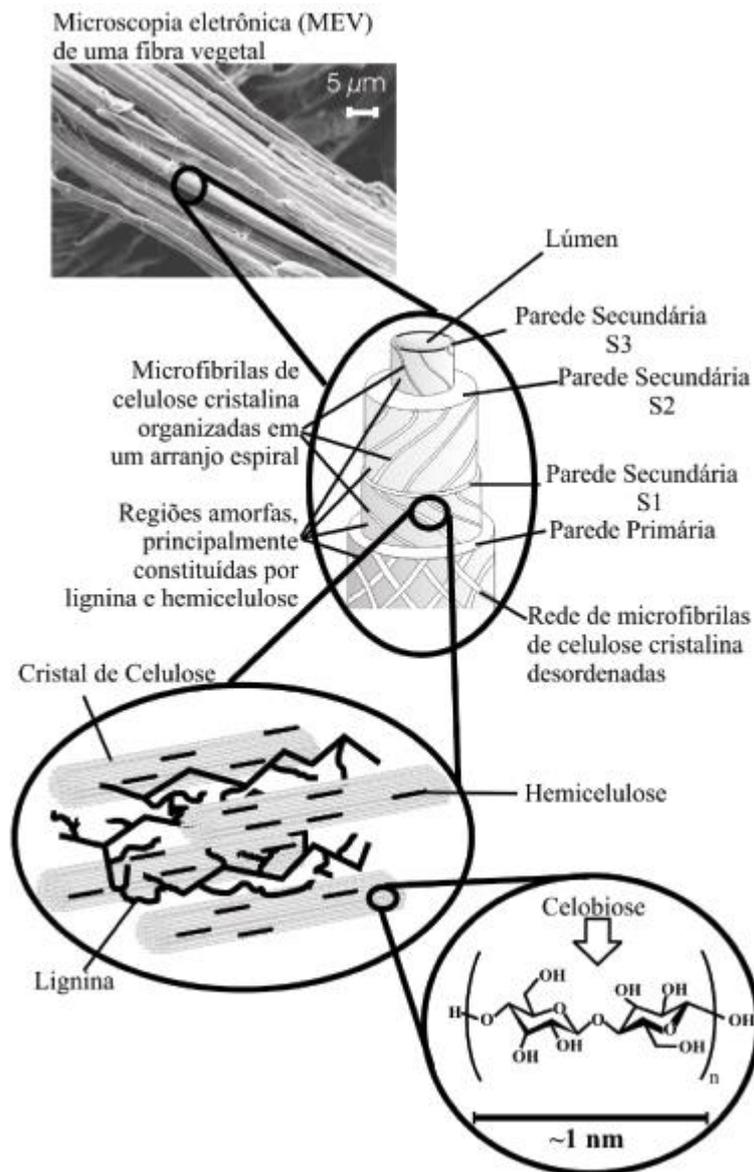
As fibras naturais (Figura 1), também são chamadas de fibras lignocelulósicas, são ricas em lignina, hemicelulose e celulose, podendo ser usadas em diversas aplicações, dependendo da sua composição e propriedades físicas. Estes componentes têm sido alvo de vários estudos, e são apontados como uma grande aposta para a solução do problema energético mundial, uma vez que tais fibras poderiam ser utilizadas para a produção de biocombustíveis, assim como ter seu aproveitamento para obtenção de novos materiais (VERARDI et al., 2016; ZHOU et. al., 2016).

Os materiais lignocelulósicos também são constituídos por pequenas porcentagens de extrativos, proteínas, amido, materiais inorgânicos, pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcalóides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros, que podem ser extraídos com solventes orgânicos ou até mesmo com água, dependendo de sua polaridade e solubilidade (KUMAR et al., 2011).

Toda espécie vegetal contem os três componentes básicos que compõem as fibras lignocelulósicas como a celulose, lignina e hemicelulose, porem cada espécie possui uma composição química distinta que diferencia uma planta da outra e proporciona características específicas para cada espécie existente. De acordo com RUBIRA et al., 2009, o percentual desses componentes em suas respectivas composições química podem determinar, também, qual o clima e região geográfica adequada para o plantio e cultivo de cada espécie.

Conforme mostrado na (Figura 1), pode ser observado que existem algumas camadas na estrutura da parede celular das fibras que formam a planta. Essas camadas recebem as seguintes definições: “P” representando a parede celular primaria, onde se forma inicialmente a estrutura da parede celular através do crescimento das células que posteriormente, serão responsáveis por dar suporte às paredes secundárias “S”.

**Figura 1** – Estrutura da fibra lignocelulósica de eucalipto



FONTE – SILVA, 2009.

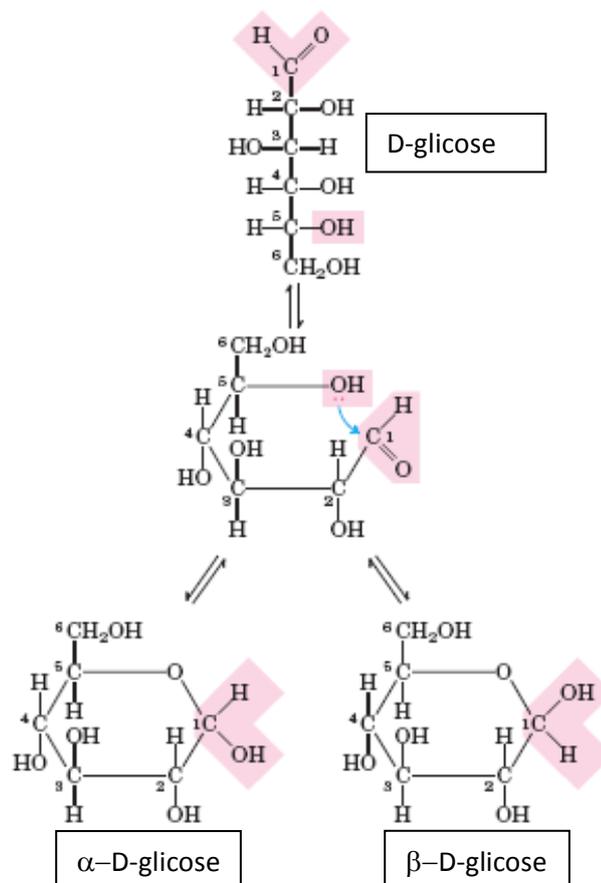
As paredes secundárias por sua vez, recebem a denominação de S1, S2 e S3, sendo S2 a mais espessa, onde estão presentes diversas microfibrilas dispostas helicoidalmente formadas por cadeias de celulose que se organizam no sentido da fibra e são responsáveis por suas propriedades mecânicas. No interior dessas paredes secundárias podemos encontrar também a presença de outros componentes de relevante importância para as plantas que são: a lignina e hemicelulose (RUBIRA et al., 2009).

## 2.2. Celulose

A celulose é o polímero natural mais abundante na natureza, e chega a fazer parte da constituição de 40 a 50% de quase todas as plantas, e estima-se que cerca de 150 milhões de toneladas de celulose sejam produzidas anualmente (RELATÓRIO IBÁ, 2017) e por ser um recurso renovável, vem sendo realizadas inúmeras pesquisas com esse polímero com a finalidade de encontrar soluções para os problemas atuais de degradação do meio ambiente.

A celulose é classificada como um polissacarídeo de cadeia longa que é sintetizado por animais e plantas sendo constituído de várias ligações  $\beta(1\rightarrow4)$  glicosídicas de unidades de D-glicose anidra (Figura 2). (HABIBI et al, 2010)

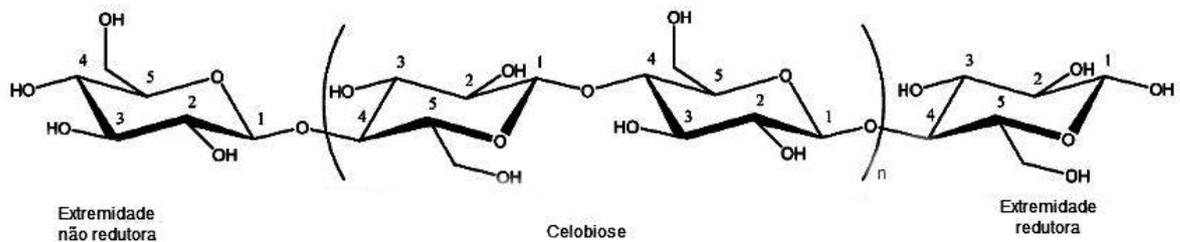
**Figura 2:** Estrutura de formação dos dois tipos de D-glicose.



FONTE: (KLOCK et al., 2005).

Nesta estrutura, a glicose liga-se de forma invertida com a outra estrutura, formando uma estrutura mais resistente. Sendo assim, o conjunto formado entre duas  $\beta$ -D-glicoses unidas formam uma unidade denominada celobiose (Figura 3) (DUFRESNE, 2012; HABIBI et al., 2010).

**Figura 3:** Representação da cadeia linear da celulose



FONTE: (HABIBI, 2012).

A posição OH do carbono 1 está do lado oposto do anel hemiacetal o que pode caracterizar duas ligações  $\alpha$  e  $\beta$ -glicosídicas, “D” e “L” faz referencia à orientação polarizada da luz no sentido dextrogiro e levogiro (KLOCK et al., 2005).

Esta unidade repetitiva conhecida como celobiose, contém seis grupos (OH) que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio sendo estas intra e intermoleculares (KUMAR et al., 2009, HABIBI, 2012). As ligações intramoleculares ocorrem entre grupos (OH) de uma mesma cadeia e auxiliam na manutenção da rigidez da cadeia celulósica, enquanto que as intermoleculares ocorrem entre grupos de hidroxila de uma cadeia próxima e conservam as cadeias rígidas e compactas (OH YOUN et al., 2005; MOON et al., 2011). Dessa forma, cada molécula de glicose interage com a seguinte tendo uma rotação de  $180^\circ$  e o átomo de oxigênio do anel de cada estrutura estabelece uma ligação de hidrogênio com o carbono C3-OH da seguinte e as fibrilas são formadas por cadeias paralelas. Sendo assim, os grupos das hidroxilas (OH) são responsáveis pelo comportamento físico e químico da celulose, constituindo dois tipos de ligações de hidrogênio, em função do seu posicionamento na unidade glicosídica (OH YOUN et al., 2005; FENGEL, 1989).

A celulose nativa, conhecida como celulose I, é a celulose cristalina. O termo celulose regenerada, também denominado celulose II, é utilizado para se referir a celulose precipitada a partir de soluções, geralmente soluções alcalinas (DUFRESNE, 2010, DANIEL, 1985). Estes representam os dois principais polimorfos da celulose. O conhecimento atual sobre a

cristalografia e a biossíntese de celulose sugere fortemente que a estrutura da celulose é constituída por cadeias paralelas (SUGIYAMA, 1991; FRENCH, 2003) enquanto a estrutura cristalina da celulose II é descrita como antiparalela (FRENCH, 2003; SAXENA, 2005; DINAND, 2008).

A celulose I não é a forma mais estável de celulose. Uma ligação de hidrogénio adicional por resíduo de glicose na celulose II torna este alomorfo a forma mais termodinamicamente estável (DINAND, 2008).

A estrutura formada pelas ligações de hidrogênio e a orientação molecular da celulose podem sofrer variações significativas, o que pode possibilitar a formação de polimorfos de celulose. A formação desses polimorfos dependem da fonte da celulose e do método de extração ou tratamento. Podem ocorrer a formação de até seis polimorfos que são identificados como I, II, III e IV sendo que os dois últimos são uma variação dos polimorfos III e IV (HABIBI, et. al.; 2010, SAMIR et. al. 2005, REIGOTA, 2013).

As celulosas tipo I, II, III e IV possuem uma diferença entre as ligações de hidrogênio formadas, sendo uma das principais influências no grau de polimerização desses tipos de celulosas, com diferentes estruturas cristalinas e microcristalinas. Em todos os tipos de celulose ocorrem a formação de regiões cristalinas e outras regiões amorfas. A celulose tipo I é de ocorrência natural (KADLA; GILBERT, 2000; ZUGENMAIER, et al., 2001).

A celulose tipo II, pode ser obtida a partir do tratamento da celulose I com hidróxido de sódio aquoso (mercerização), como é feito para a formação de filmes de fibras ou através de tratamento ácido. Celulose II é o polimorfo mais utilizado na indústria de processamento de celulose, sendo formada a partir de regeneração ou mercerização (OUDIANI et al., 2011; MOON et al., 2011).

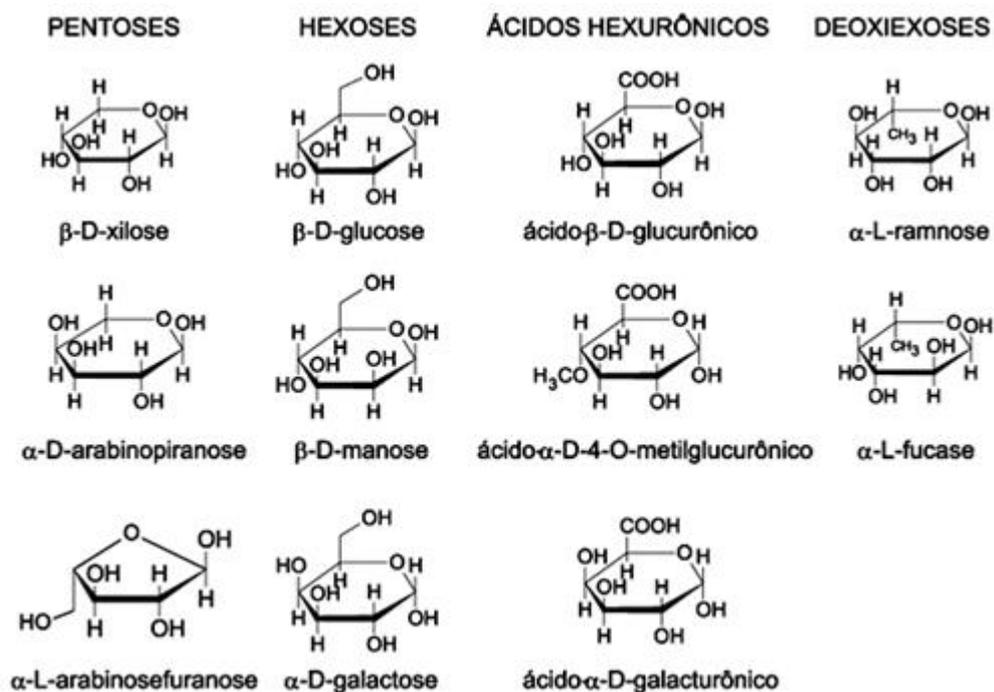
A celulose tipo III, é obtida por meio de tratamento das celulosas I e II, com hidróxido de amônia líquida a  $-80^{\circ}\text{C}$  e da subsequente evaporação de amônia obtentem-se os polimorfos III<sub>I</sub> e III<sub>II</sub> (O' SULLIVAN, 1997).

Celulose tipo IV, é obtida a partir da celulose III aquecendo em glicerol a  $260^{\circ}\text{C}$ . Existem duas formas de obter a celulose IV, dependendo do material de partida III<sub>I</sub> e III<sub>II</sub> obtendo-se assim os polimorfos IV<sub>I</sub> e IV<sub>II</sub> (OKAMURA et al., 1991; MOON et al., 2011).

### 2.3. Hemicelulose

O termo hemicelulose é utilizado para os polissacarídeos que estão integrados à celulose, dentro das paredes celulares. A constituição da hemicelulose ocorre pela polimerização de diversos monossacarídeos, como pentoses (xilose e arabinose), hexoses (galactose, glucose e manose) e ácidos urônicos (ácidos 4-O- e resíduos de ácido galactorônico). Além disso, a hemicelulose possui baixa massa molecular e é amorfa. (PALMQVIST; HAHN-HAGERDAL, 2000). A fórmula metil glucurônico mínima das pentoses e hexoses são respectivamente,  $C_5H_8O_4$  e  $C_6H_{10}O_5$  (XU et al., 2013). Algumas destas estruturas estão representadas na (Figura 4).

**Figura 4:** Estrutura de açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses



FONTE: MORAES A. L, 2005

Por suas estruturas proporcionarem cadeias laterais, essas interagem sem esforços com a celulose, dando estabilidade e flexibilidade à fibra. A hidrofília da hemicelulose é devido à sua estrutura conter o grupo hidroxila e o grupo acetil, portanto, é solúvel em solução alcalina e é facilmente hidrolisada em soluções ácidas (KUMAR et al., 2011; ROSLI et al., 2013).

## 2.4. Lignina

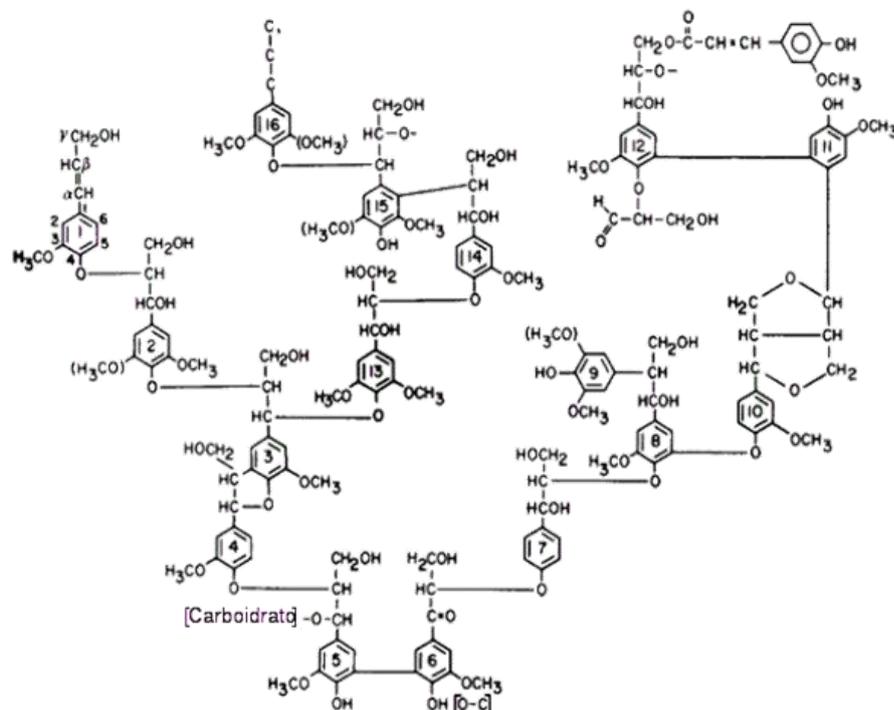
A parede celular das fibras além de conter a celulose e hemicelulose está presente em sua estrutura também a lignina. A palavra lignina deriva do latim “lignum”, que significa madeira. É um dos principais componentes que compõem as plantas. A lignina tem um importante papel no transporte de água, nutrientes e metabólitos, sendo responsável por dar a resistência mecânica de vegetais, além de proteger os tecidos das plantas contra o ataque de microorganismos. (ROSLI et al., 2013; MADSEN, 2004).

Os grupos fenólicos são os principais constituintes da lignina (Figura 5) o que faz essa estrutura ser classificada como polifenóis e devido a sua complexidade esses grupos possuem um arranjo espacial tridimensional muito irregular.

Sendo a lignina uma estrutura hidrofóbica o qual é constituída por um arranjo irregular de varias unidades de fenilpropano, todavia, pode haver a presença de grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil podendo ser classificada como um polifenol (REIGOTA, 2013; RUBIRA et al., 2009).

Mesmo nos dias de hoje não há uma definição específica de como se apresentar a estrutura da lignina didaticamente em relação ao seu arranjo químico e espacial devido ao fato de não haver um método adequado para a extração das cadeias de lignina em sua forma nativa (RUBIRA et al., 2009).

**Figura 5** – Estrutura parcial da lignina



FONTE: (YADAV; RAI, 2016)

As quantidades de componentes não são variáveis apenas ao longo da parede celular, mas também são dependentes da espécie vegetal (MOHANTY et. al., 2000). Na (Tabela 1) estão ilustradas as diferenças de composição química de algumas fibras naturais.

**Tabela 1:** Principais componentes de algumas fibras naturais

<b>Fonte</b>	<b>Celulose (%)</b>	<b>Hemicelulose (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>	<b>Extrativos (%)</b>
<b>Palha de trigo</b>	30	50	15	5
<b>Bagaço de cana</b>	40	30	20	10
<b>Madeiras macias</b>	40 – 44	25 – 29	25 – 31	1 – 5
<b>Madeiras duras</b>	43 – 47	25 – 35	16 – 24	2 – 8
<b>Linho</b>	71,2	20,6	2,2	6
<b>Juta</b>	71,5	13,6	13,1	1,8
<b>Sisal</b>	77,6	4 – 8	13,1	1,8
<b>Rami</b>	76,2	16,7	0,7	6,4
<b>Algodão</b>	95	2	0,9	0,4

FONTE – (LIMA et al., 2016)

## 2.5 Tucum

O tucum (*Astrocaryum aculeatum*) (Figura 6), é uma palmeira comum na região amazônica, cujos frutos se chamam tucumã, bastante populares na culinária local. A palmeira possui tronco espinhoso e pode ser utilizada como cerca viva para a proteção das culturas em silvicultura de ciclo curto das espécies pioneiras. Esta cerca protege as mudas da herbivoria de animais. (MARINELLI, 2008).

**Figura 6 – Palmeira Tucum**



FONTE: ABREU e NUNES, 2012

Seus frutos (Figura 7), possuem até 6cm de comprimento e 4-5cm de diâmetro; forma arredondada; coloração verde com sabor azedo inicialmente e pretos e adocicados quando maduros e apresentam-se em forma de cachos.

**Figura 7: Frutos da palmeira Tucum**



FONTE: ABREU e NUNES, 2012

A fibra de Tucum utilizada neste trabalho é retirada das folhas da palmeira (Figura 8), sendo as mesmas muito resistentes e com as seguintes características: bainha e pecíolo cobertos por espinhos achatados de coloração amarelada; bainha 1,1 m de comprimento; pecíolo 2,6 m de comprimento; raque 4,8 m de comprimento; 160 pinas por lado, linear ou linear-lanceoladas, irregularmente arranjadas e dispostas em diferentes planos; com pequenos espinhos nas margens, nervuras das pinas medianas subterminais; pinas medianas com 1,51-1,63 m de comprimento e 4-4,5 cm de largura (FERREIRA, 2005; ABREU e NUNES, 2012).

**Figura 8:** Características das folhas do Tucum



FONTE: ABREU e NUNES, 2012

A fibra de Tucum após processo de retirada e secagem das folhas figura 9, possui uma quantidade considerável de celulose, acima de 80% (LUCAS, 2014) e traz renda para comunidades da região, sendo bastante utilizada em artesanato. Busca minuciosa na literatura atual mostrou que até o momento, a utilização de fibras e nanoestruturas de celulose extraídos do Tucum em compósitos e nanocompósitos poliméricos é inédita.

**Figura 9:** Fibras de Tucum já processadas



FONTE: Projeto Fenix Amazônico

## 2.6. Nanocristais de celulose (NCC's)

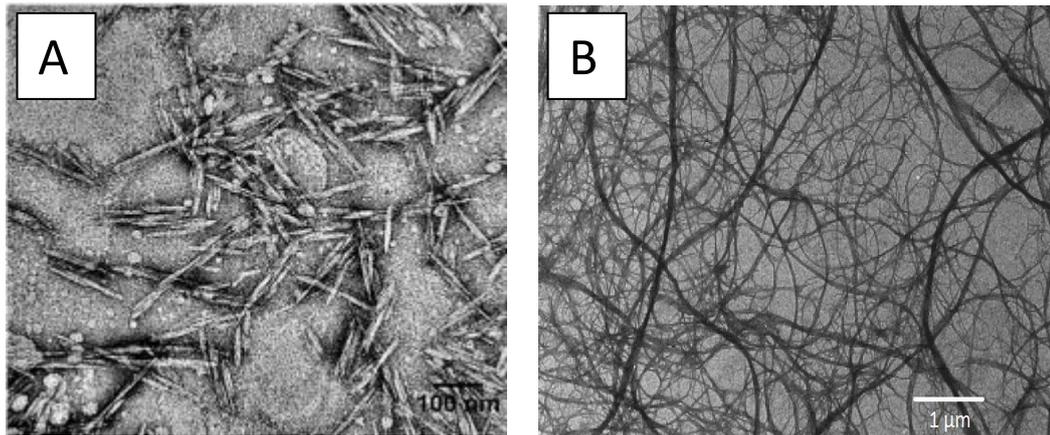
Nanocristal de celulose é um biomaterial de origem natural de escala nanométrica, no qual pode ser extraído a partir de diferentes fontes celulósicas vegetais, (LU, 2005 – TEIXEIRA, 2007) tais como algodão, rami, sisal e outros, e de fonte animal, (ELAZZOURI, 2008., CAPADONA 2007) tal como os tunicatos, utilizando diferentes métodos, que incluem a mecânica, químico-mecânico e técnicas enzimáticas. (PICKERING et al., 2016)

Nos nanocristais de celulose estão incluídos grupos de cadeias celulósicas, os quais estão ligados entre si por ligações de hidrogênio. Por terem elevada área superficial, serem altamente cristalinos, serem de natureza renovável, ter baixa densidade, alta rigidez e excelentes propriedades mecânicas, os nanocristais de celulose possuem um grande potencial para serem utilizados em várias aplicações, como por exemplo: produtos biomédicos e farmacêuticos, cosméticos, componentes de eletrônicos, espumas, aerogéis e como agentes de reforço em materiais nanocompósitos de alto desempenho (PRACELLA et al., 2014; COCCIA et al., 2014; KUMAR et al., 2014; MORAIS et al., 2013; KUMAR et al., 2013).

Os termos utilizados para nomear as nanoestruturas de celuloses são dos mais variados, como por exemplo, nanowhiskers de celulose (NWC), nanocristais de celulose (NCC), nanofibrilas de celulose (NFC), celulose microfibrilada (MFC) ou nanocelulose (NC). Portanto, a definição do nome vai depender do tamanho das nanopartículas e do seu método de extração (KUMAR et al., 2014; BRITO et al., 2012).

A nanocelulose pode ser dividida em duas formas: nanofibrilas e nanocristais (Figura 10), onde as nanofibrilas de celulose consistem em ambas as regiões amorfa e cristalina sendo que esta possui diâmetro com dimensões nanométricas e comprimento em escala micrométrica, já os nanocristais de celulose consistem em uma estrutura essencialmente cristalina e possuem suas dimensões em escala nanométrica (ARVIDSSON et al., 2015, KUMAR et al. 2014).

**Figura 10:** Morfologia de NCC de fibras de rami (a) e NFC de palha de trigo (b)



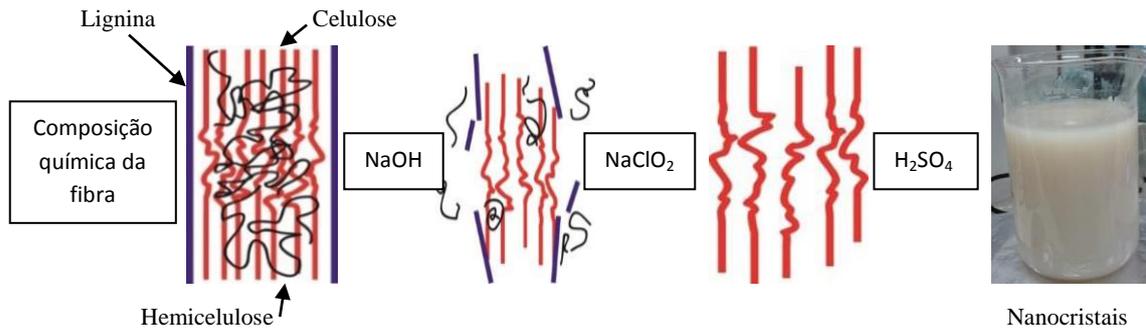
FONTE: HABIBI, 2010 (a) E ALEMDAR, 2008 (b)

O uso de nanocristais como fase de reforço em nanocompósitos de alta performance tem despertado o interesse de muitos pesquisadores e sua comercialização em 2020 poderá chegar em 600 bilhões de dólares Li et al. (2013). No entanto, para que os NCC's sejam comercialmente competitivos, é necessário que os mesmos possuam fontes de baixo custo assim como processos energeticamente eficientes (JONOBI et al., 2012).

Na última década, as pesquisas foram direcionadas para obtenção de NCC's a partir de fibras naturais. A celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar foi uma das mais utilizadas devido a sua abundância no Brasil e seu baixo teor de lignina (HELBERT et al., 1996; EL MIRI et al., 2015), assim como, diferentes tipos de biomassa, como: fibra de coco, madeira, casca de arroz, sisal, algodão entre outros também foram utilizados como fontes para extração de nanocristais de celulose.

Um dos processos mais utilizados para extrair nanocristais de celulose a partir da biodiversidade é via hidrólise ácida, que consiste em: polpação alcalina com hidróxido de sódio, branqueamento com solução de clorito de sódio e hidrólise em solução de ácido sulfúrico com tempo e temperatura controladas (Figura 11).

**Figura 11:** Representação da remoção da hemicelulose e lignina

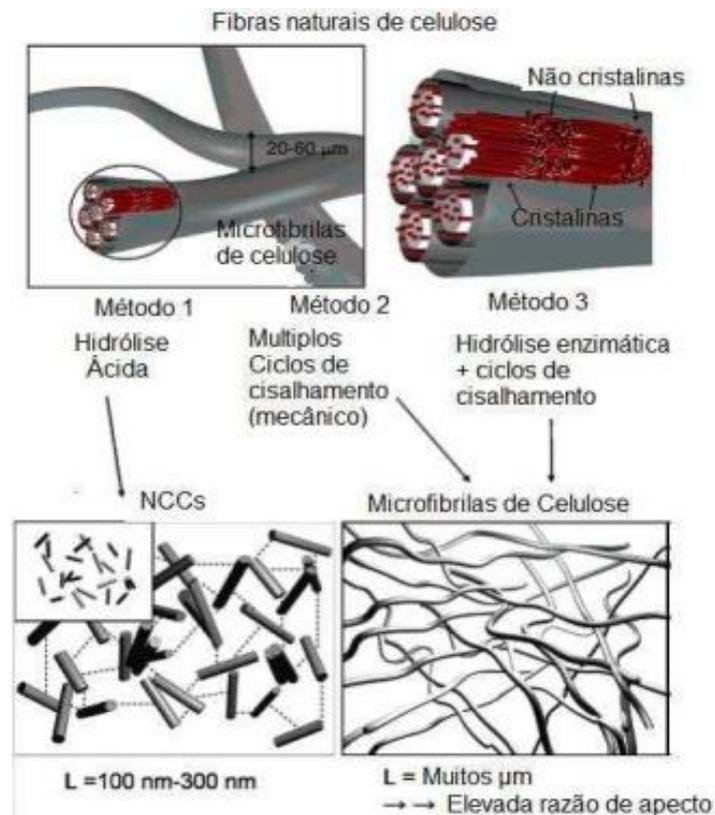


FONTE: LEÃO, 2016

No processo de hidrólise ácida a região amorfa fica mais suscetível ao ataque, devido a sua região ser menos organizada em relação a fase cristalina. Este fato ocorre devido à região amorfa ter orientação aleatória e, como consequência serem menos densas que as regiões cristalinas (LIMA, 2016).

Outros processos que podem ser utilizados para a decomposição das fibras de celulose (Figura 12) são por meios mecânicos e via hidrólise enzimática, nesses casos a nanopartícula obtida é a microfibrila de celulose MFC, também chamada de nanofibrila de celulose.

**Figura 12:** Fibras de celulose e métodos de obtenção NCC's e MFC's



FONTE: PAKKOO, 2007

## 2.7. Matriz

A matriz em compósitos podem ser de metal, polímero ou cerâmica. Em geral por possuírem uma certa ductilidade, os metais e polímeros são mais utilizados. Em compósitos reforçados com fibras, a matriz possui várias funções. Uma delas é ligar as fibras umas as outras e atuar como meio de transporte das tensões aplicadas externamente para que haja uma melhor distribuição de tensões. Além disso, a matriz deve ser dúctil e o módulo de elasticidade das fibras deve ser bem maior em relação a matriz.

Outra função da matriz, é proteger as fibras de abrasão mecânica ou reações químicas com o ambiente, para evitar possíveis trincas que poderiam fragilizar o compósito nos ensaios de tração. E por último, a matriz promove uma separação das fibras, prevenindo a propagação de trincas frágeis de uma fibra para outra. Em outras palavras, a fase matriz serve como barreira a propagação de trincas. (CALLISTER, 2013)

### 2.7.1. Matriz polimérica

As matrizes poliméricas podem ser subdivididas em três tipos: plásticas, elastômeros ou fibras sendo que:

As plásticas, a principal diferença está no comportamento físico mecânico quando são aquecidas: termoplásticas são capazes de serem moldados várias vezes devido à característica de fluidez sob a ação do aumento da temperatura e em seguida se solidificarem quando há diminuição de temperatura. Já as termorrígidas não se tornam fluidas devido à presença de ligações cruzadas entre as cadeias macromoleculares (SANTOS, 2006; RAMIRES, 2010).

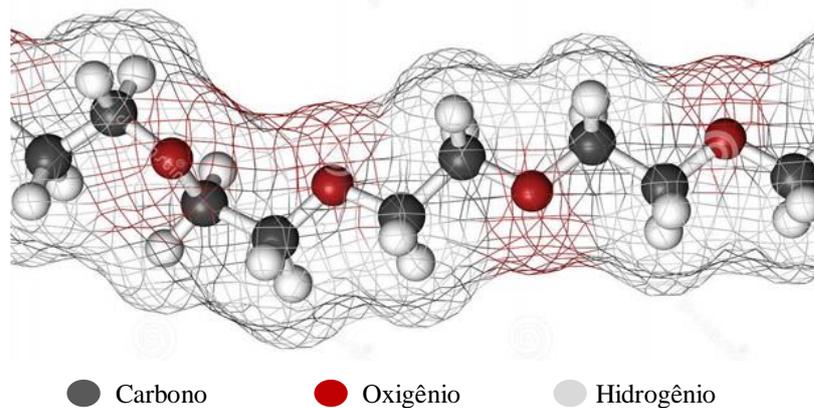
Os elastômeros são polímeros que em temperatura ambiente podem se deformar no mínimo duas vezes o seu comportamento inicial, e retornando rapidamente ao seu comprimento original após ser retirado o esforço.

As fibras são polímeros termoplásticos orientados que satisfazem a condição geométrica de  $L/D \geq 100$  (CANEVAROLO, 2013).

### 2.7.2. Poli(óxido de etileno) (PEO)

O poli(óxido de etileno) (PEO) é um polímero semicristalino sintético derivado do petróleo que após passar por destilação fracionada é retirada a Nafta que por sua vez passa pelo processo de pirólise a 800°C onde é obtido o etileno. Em seguida é adicionado oxigênio obtendo-se assim, o PEO na forma de pó branco (CANEVAROLO, 2010). A Figura 13 mostra a estrutura molecular do polímero PEO. Este polímero vem recebendo atenção especial nas últimas décadas devido às suas excelentes propriedades como: a alta solubilidade em água, baixa toxidez, viscosidade, complexação com ácidos orgânicos, interação com surfactantes, baixo conteúdo de cinzas e termoplasticidade. O PEO possui uma vasta aplicação industrial. Sendo usado como fluído amortecedor em dentaduras e gomas; espessante; limpador de cerâmicas, vidros e superfícies metálicas; fluído em lentes de contato; detergente; auxiliar na reologia de tintas; lubrificante; jato cortante e redutor de fricção entre várias outras utilizações (WILHELM, 1996; RICCOBONO, 2000; WILEEY et. al, 1982).

**Figura 13:** Estrutura molecular do PEO



FONTE: (WILHELM, 1996)

Acima do seu ponto de fusão que pode variar entre 62-67°C, dependendo de sua massa molecular, o PEO torna-se viscoso, podendo ser moldado e extrusado por meio de equipamentos convencionais de processamento de termoplásticos. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é função da massa molar variando de -17°C à aproximadamente -95°C. Resinas de PEO de alta massa molar formam estruturas cristalinas tipicamente esferulíticas (WILEEY, 1982). Os tipos de PEO disponíveis no mercado encontram-se na (Tabela 2).

**Tabela 2:** Tipos de PEO e suas respectivas massas molares

<b>Tipo de Poli(óxido de etileno)</b>	<b>Massa molar aproximada em Da</b>
WSR N-10	100000
WSR N-80	200000
WSR N-750	300000
WSR N-3000	400000
WSR-205	600000
WSR-1105	900000
WSR N-12K	1000000
WSR N-60K	2000000
WSR-301	4000000
WSR Coagulant	5000000
WSR-303	7000000
WSR-308	8000000

FONTE: Catálogo DOW

Quando se trata de solubilidade, o poli(óxido de etileno) é solúvel em água e em solventes como acetonitrila, anisol, dicloroetileno e clorofórmio. A temperatura ambiente a solubilidade em solventes aromáticos é pequena porém em temperaturas elevadas o polímero é solúvel em benzeno e tolueno (SCHICK, 1987). Com a adição de sais na solução de PEO ocorre o abaixamento da temperatura limite superior de solubilidade em água, reduzido o volume hidrodinâmico (BAILEY, 1959).

Em relação a viscosidade, as soluções de PEO com massa molar alta dependem fortemente da taxa de cisalhamento, porém este efeito não é observado em soluções de massa molar baixa ( $M_w < 10^5$  g/mol) (ORTIZ, 1994).

## 2.8. Compósitos

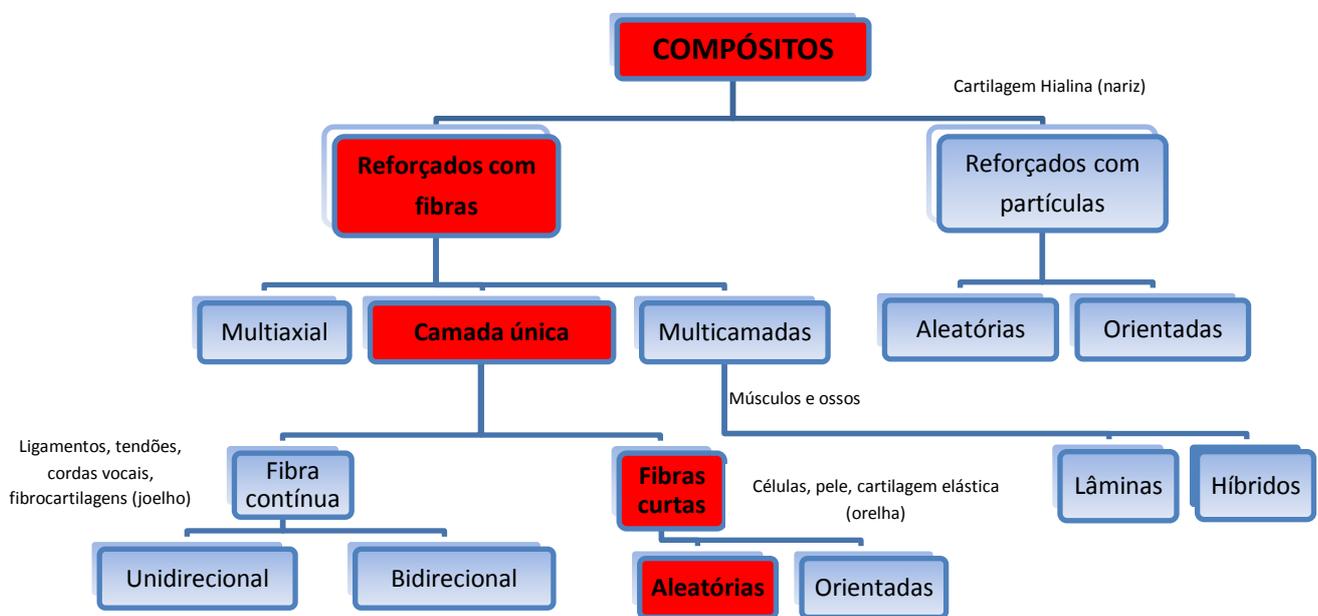
Compósitos são materiais classificados como sendo materiais heterogêneos e que possuem pelo menos duas fases distintas em sua estrutura, são gerados pela mistura ou combinação de dois ou mais materiais diferentes, diferenciando em composição química e/ou em forma, e, que sejam essencialmente insolúveis entre si (HULL, 1996; CHAWLA, 2012).

Normalmente a associação do termo compósito esta ligada às tecnologias de ponta, nas quais peças e dispositivos feitos desses materiais são empregados como parte de componentes utilizados em satélites; aeronaves; implantes ortopédicos e odontológicos; automóveis; plataformas marítimas entre outros (NETO, PARDINI, 2006).

A origem dos compósitos é datada de milhares de anos, uma vez que madeiras, ossos, e tecidos musculares são exemplos notáveis quando se trata de comportamento e eficiência estrutural, e essa classe de materiais são denominados compósitos naturais. (Figura 14) (HULL, 1996). Entre os compósitos sintéticos, e considerando as diferentes classes relacionadas com a variedade de opções de matriz, pode-se elencar uma série de outras classificações que decorrem dos diferentes tipos e arranjos dos esforços existentes. (figura 14).

A sequência onde estariam os nanocompósitos com os nanocristais de celulose estão identificados com a cor vermelha na classificação hierárquica da figura 14.

**Figura 14:** Classificação hierárquica de compósitos sintéticos e naturais



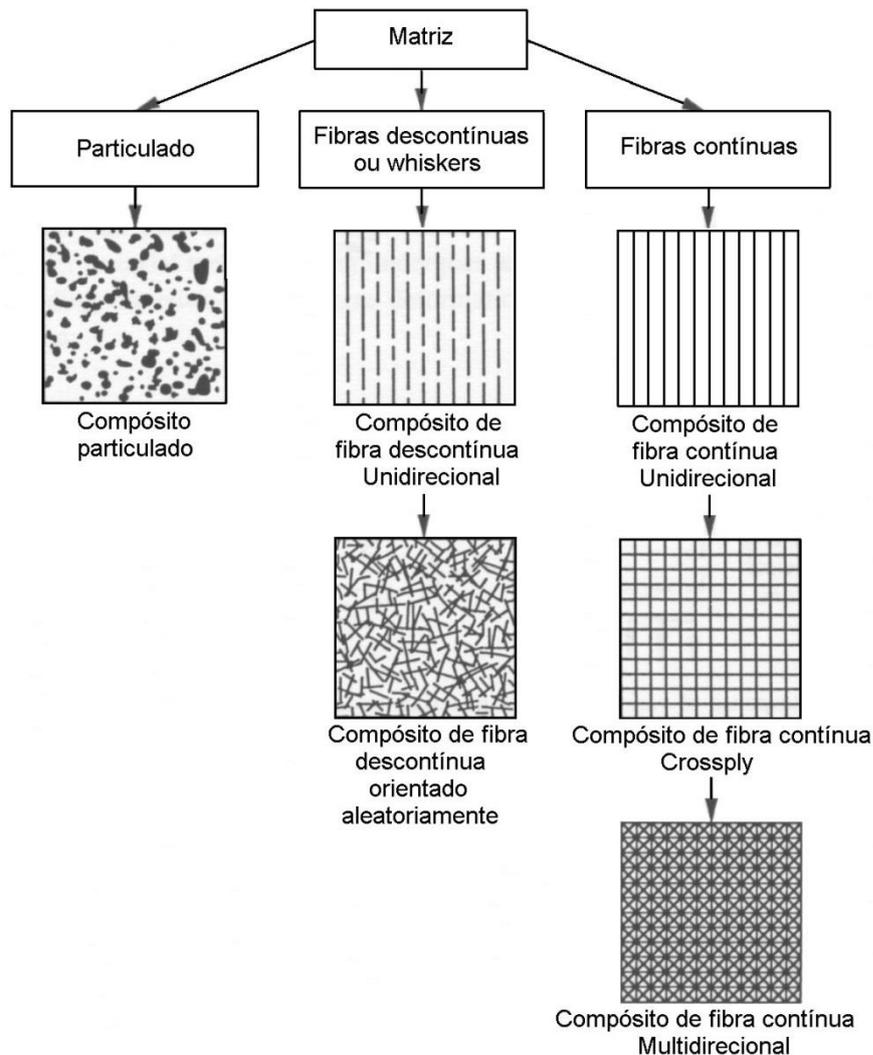
FONTE: (NETO, PARDINI, 2006)

A constituição desses materiais, se dá pela união de pelo menos duas fases distintas: uma é denominada fase de reforço normalmente na forma filamentar, denominada fase dispersa. A outra fase contínua denominada matriz, que é a fase aglutinante que envolve a fase de reforço e que permitem que os esforços mecânicos sejam transferidos uniformemente entre os reforços, fazendo assim, com que trabalhem de forma homogênea e integrada (FERESIN, 2016). Os compósitos são classificados em três divisões principais: compósitos

reforçados com partículas, compósitos reforçados por fibras e compósitos híbridos (HULL, 1996; CHAWLA, 2012).

Os compósitos de camadas isoladas podem ser divididos em fibras curtas ou contínuas. Já os compósitos de multicamadas podem ser divididos em; laminados e ou híbridos. Os compósitos obtidos com a utilização de fibras contínuas podem apresentar reforço uni ou bidirecional. Nestes casos a moldagem do material é feita de modo que cada fase de reforço do compósito seja contínua e que a mesma tenha uma orientação preferencial (NETO, PARDINI, 2006). Na (Figura 15), seguem alguns casos de lâminas compósitas.

**Figura 15:** Lâminas compósitas e tipos de orientação das fases de reforço



FONTE: DUARTE, 2012

As possibilidades de orientação das fibras, contínuas ou não, podem indicar diferentes tipos de propriedades mecânicas e quais tipos de esforços os compósitos podem receber sem

causar danos a estrutura do material. Dessa forma, arranjos diferentes com combinações de fibras distintas conferem aos compósitos diferentes características e propriedades. (NETO, PARDINI, 2006).

## 2.9. Nanocompósitos

Nos últimos anos, houve muitas inovações no campo da nanotecnologia. Mais de mil novos produtos foram disponibilizados para os consumidores em 2010 e mais de dois mil produtos ficarão disponíveis até 2015 (FIGUEIREDO et al., 2012). Em 2017, estudos realizados na área de blindagem demonstraram o desempenho balístico de nanocompósitos de matriz polimérica reforçados com fibras naturais em diferentes concentrações (CHAGAS, 2017). Isso pode ser explicado pelas propriedades promissoras das nanopartículas e produtos que incorporam tais nanopartículas (FIGUEIREDO et al., 2012).

O desenvolvimento de novos materiais poliméricos com menor impacto ambiental tem despertado interesse dos pesquisadores e cientistas nos últimos anos. Os polímeros termoplásticos reforçados com fibras reduzem o custo de produção (KOWALCZYK et al., 2011). Os novos polímeros desenvolvidos se devem principalmente à capacidade do setor da engenharia modificar os polímeros e combiná-los com outros componentes (enchimentos, fibras ou nanofibras, estabilizantes, plastificantes, etc.) que são incorporadas na sua estrutura, assim criando os nanocompósitos, para que o produto apresente um melhor desempenho. As principais nanopartículas utilizadas em pesquisas atualmente são as nanoargilas, os nanocristais de celulose e nanotubos de carbono (ROES et al., 2007; CHERIAN et al., 2011).

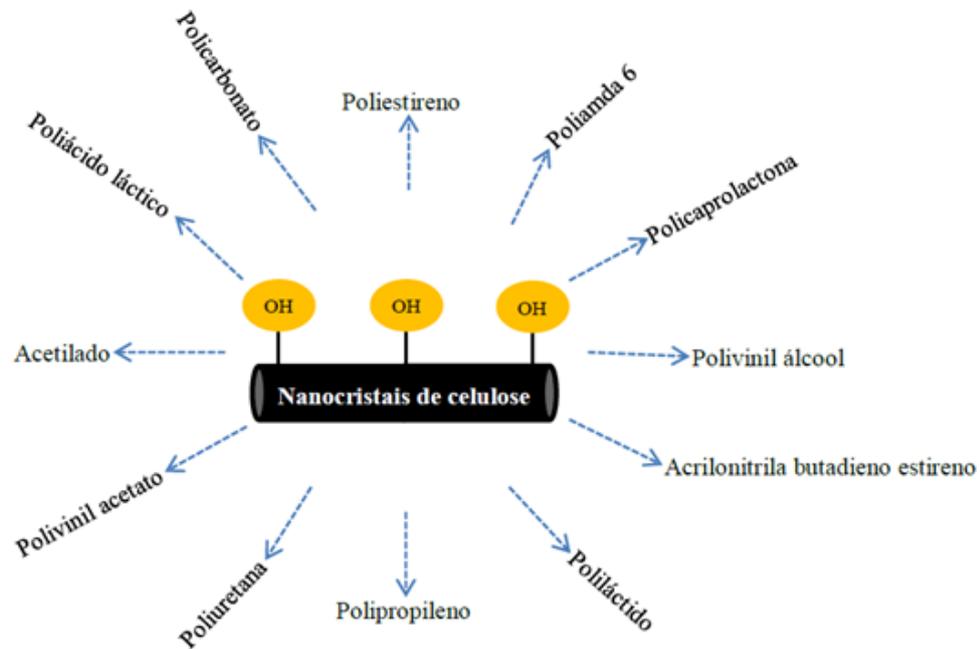
Nanocompósitos podem ser definidos como compósitos com reforço em escala nanométrica ( $< 100$  nm), ou seja, pelo menos uma das dimensões do reforço está em escala nanométrica (CAMARGO et al., 2009; SIRÓ, 2010; DUFRESNE, 2010; LAVOINE et al., 2012; YU et al., 2012). Outra definição que é associada aos nanocompositos é que consiste em um material sólido polifásico onde a fase de reforço pode ter uma, duas, ou três dimensões em escala nanométrica, que é inferior a 100 nm. (MARIANO et al. 2014).

O interesse em NC's tem aumentado nos últimos anos devido às potencialidades associadas a essa nova classe materiais, como melhoria das propriedades mecânica e térmica dos materiais utilizados (CHENG et al., 2011; FORTUNATI et al., 2015).

Vários estudos estão sendo realizados e vem apresentando resultados com polímeros hidrofílicos (naturais ou sintéticos), com a finalidade de melhorar a dispersão e explorar o seu potencial, como também polímeros hidrofóbicos (sintéticos) conforme a (Figura 16)

(PANTHAPULAKKAL, 2012; DUFRESNE, 2013; EL MIRI et al., 2015; MA et al., 2015; HASSAN et al., 2014; CHERIAN et al., 2011; DUFRESNE et al., 2010; FORTUNATI et al. 2015; CORRÊA et al., 2014; SPINELLA et al., 2015; MOON et al., 2011; POUR et al. 2014).

**Figura 16:** Nanocompósitos com diferentes matrizes



FONTE: LEÃO, 2016

Os NC's por apresentarem propriedades únicas, devido a sua escala manométrica, quando comparado a compósitos convencionais, apresentam vantagem pelo baixo teor de carga e menor densidade.

Nanocompósitos poliméricos foram desenvolvidos nos anos 80 por laboratórios de pesquisa acadêmicos e de empresas. Em 1990, o Toyota Central R&D Laboratories divulgou sua tecnologia de obtenção de uma nanoestrutura a partir da poliamida-6 e da argila montmorilonita (4%), comprovando ganhos significativos nas propriedades mecânicas e de barreira e na resistência térmica em relação ao polímero puro. Em 1995, a Toyota foi a primeira empresa a utilizar comercialmente esse nanocompósito em partes de um de seus carros populares. A partir de então, a Toyota licenciou sua patente de tecnologia de produção de nanocompósitos à base da argila montmorilonita para empresas como a Nanocor e para a japonesa Ube Technologies (GARCIA, 2003)

Outra empresa que seguiu os passos da Toyota na utilização de nanomateriais em seus automóveis foi a General Motors, com a finalidade de reduzir o peso de seus veículos.

Algumas peças metálicas dos carros foram substituídas por polipropileno e fibras de vidro, porém, embora pudessem ser pintadas em conjunto com o veículo, apresentavam desvantagens por não possuir harmonia com as outras partes do automóvel. Com a utilização de baixo teor de carga, como as encontradas nos nanocompósitos, materiais com melhor qualidade foram obtidos. (FERMINO, 2015)

Os polímeros reforçados com nanocristais de celulose podem apresentar vantagens mecânicas como melhor estabilidade térmica, resistência a tração e compressão, sendo 30% mais leves e 3 a 4 vezes mais resistentes do que os polímeros sem o reforço e apresentam maior resistência a danos causados pelo calor e produtos químicos (COCCIA et al., 2014).

### **2.9.1. Obtenção dos Nanocompósitos**

Alguns nanocompósitos podem ser obtidos pela adição de nanocristais em matrizes poliméricas, onde podem ser utilizados polímeros sintéticos ou naturais. As propriedades físicas, mecânicas e térmicas desses nanocompósitos dependem do tipo de nanopartícula, da matriz utilizada e da interação entre ambos. (SAMIR et. al., 2005; SILVA et. al., 2009; REIGOTA, 2013).

As nanopartículas de celulose utilizadas como fase de reforço em NC's são divididas em duas categorias as dos nanocristais e nanofibrilas. Os nanocristais apresentam aspecto de finas agulhas com suas dimensões em escala nanométrica, possuindo razões de comprimento-diâmetro (razão de aspecto) extremamente elevadas (TEIXEIRA et. al.; 2010). As nanofibrilas possuem elevada área superficial e interação de uma forma mais eficaz com a matriz polimérica na região da interface (fibra/matriz) quando se comparado com compósitos que possuem reforços em escala micrométrica (SILVA et. al.; 2009)

As técnicas de obtenção e processamento dos nanocristais podem interferir nas propriedades físico/químicas dos nanocompósitos com fase de reforço a base de celulose. As técnicas adotadas devem levar em consideração:

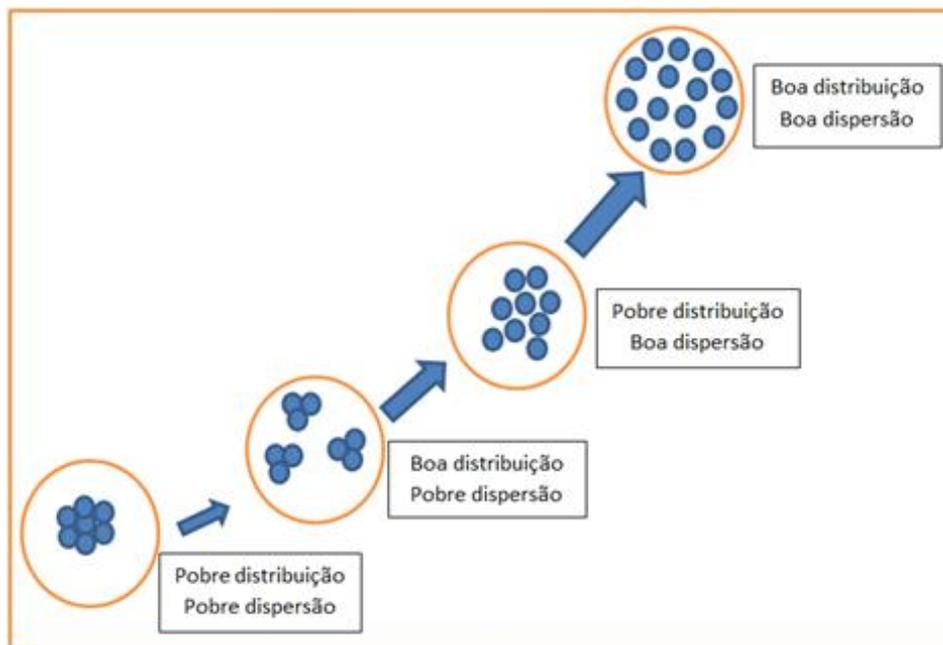
As propriedades pré-existent nos nanocristais como diâmetro, comprimento e razão de aspecto;

Se os mesmos tiveram suas características interfaciais modificadas ou não;

A natureza da matriz polimérica (solubilidade, dispersão e degradação), a fim de se obter um nanocompósito o mais homogêneo possível (HABIBI et. al.;2010).

As propriedades dos nanocompósitos estão ligadas a dispersão dos nanocristais de celulose na matriz polimérica. Uma má distribuição das nanopartículas na matriz pode atuar como concentrador de tensões, podendo agir negativamente nas propriedades mecânicas do nanomaterial. Uma associação com a distribuição das nanocargas esta relacionada com a homogeneidade da amostra enquanto que a dispersão esta relacionada com a aglomeração (Figura 17) (SCHADLER, 2003; GUIMARÃES, 2008).

**Figura 17:** Diferença entre a dispersão e a distribuição da fase de reforço



FONTE: (SCHADLER, 2003).

Uma estratégia que pode ser utilizada para melhorar a dispersão dos nanocristais em solventes orgânicos é a modificação física por surfactante e por consequência na matriz polimérica utilizada (FORTUNATI et al., 2015). Uma vez que pesquisas com a utilização de nanocristais de celulose em compósitos vem aumentando nos últimos anos, problemas também surgem, tais como dispersão dos nanocristais na matriz polimérica, principalmente quando os materiais possuem características hidrofóbicas. Os processos de obtenção de nanocompósitos mais utilizados são por evaporação ou como é mais conhecido no universo acadêmico “*casting*”, “*master-batch*” e no estado fundido, solução (CHENG et al., 2011; SIRÓ, 2010).

Conforme reportado na literatura atual a técnica mais utilizada para o processamento de nanocompósitos com matriz polimérica reforçados com nanocristais é a utilização do processo como “*casting*”, em que a principal vantagem deste procedimento é o fato das

nanopartículas terem sua dispersão preservadas quando em meio líquido (MARIANO et al., 2014). Porém, há uma limitação quanto ao uso de certas matrizes poliméricas devido a nem todas possuírem características hidrofílicas (EL MIRI et al., 2015).

O método “*master batch*” tem como objetivo melhorar dispersão, a estabilidade térmica e a compatibilidade entre uma matriz polimérica hidrofóbica com os NCC’s, neste processo é feito o preparo do “*master batch*” com alta concentração de nanocristais e em seguida com a utilização de uma extrusora de dupla rosca obtém-se o nanocompósito (MA et, al.; 2015).

Processamento no estado fundido é utilizado por não usar solvente e pela facilidade de preparo, porém tal técnica é raramente utilizada no preparo de NC’s reforçados com nanocristais de celulose. Este fato ocorre devido a natureza hidrofílica da celulose fazer com que durante a secagem ocorra uma aglomeração irreversível e a agregação em matrizes apolares podendo causar ligações de hidrogênio adicionais entre os NCC’s. (MARIANO, 2014; DUFRESNE, 2014)

### **2.9.2. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos**

O comportamento macroscópico dos nanocompósitos reforçados com NCC’s depende do comportamento específico de cada fase, como a composição (volume, fração de cada fase), a morfologia (arranjo espacial das fases) e as propriedades relacionadas à interface reforço/matriz. (SAMIR et, al. 2005; HABIBI, 2010): Os parâmetros que podem afetar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos são:

A razão de aspecto ( $L/d$ , onde  $L$  é o comprimento e  $d$  é o diâmetro) dos nanocristais. Este fator está atribuído a origem da celulose, ao tipo de celulose e aos métodos de obtenção e preparação dos NCC’s. (FAVIER, 1995.; SAKURADA e NUKUSHINA, 1962). O valor mínimo de razão de aspecto para que haja boa transferência de tensão entre a matriz e os NCC’s é igual a 10 (AZEREDO *et al.*, 2009). Em outro trabalho, para que o reforço celulósico seja considerado um nanocristal de celulose com características de fase de reforço, este deve apresentar razão de aspecto entre 10-100. (ABDUL KHALIL *et al.*, 2012).

O método de processamento dos nanocristais já estudados em que foram feitos por evaporação de água e são empregados nos nanocompósitos, são os que apresentaram melhores resultados quando utilizados como fase de reforço em nanocompósitos, onde o desempenho mecânico foi superior em comparação com os NCC’s obtidos pelos processos de liofilização

/ moldagem e liofilização / extrusão / técnicas de moldagem (FAVIER, 1995.; SAMIR, 2005). Essa diferença foi sugerida devido à predominância das interações dos nanocristais de celulose e suas contribuições como fase de reforço nos filmes poliméricos feitos por evaporação (MORIN, 2002). Os autores classificaram os métodos de processamento em ordem crescente de sua eficiência como fase de reforço (resistência mecânica, e módulo elástico sob tração): extrusão < pressão à quente < evaporação). Esta classificação foi associada à quebra provável e/ou orientação dos nanocristais de celulose durante o processamento dos compósitos (DUFRESNE, 1997.; GOPALAN, 2003.; HAJJI, 1996).

E por último, a estrutura química da matriz é a competição resultante entre matriz/reforço e reforço/reforço. No universo científico de estudos de compósitos, a combinação matriz/reforço é privilegiada como condição para o melhor desempenho. Em nanocompósitos a base de materiais celulósicos, é observada uma tendência inversa, ou seja, interações do tipo reforço/reforço prevalecem, onde há uma maior afinidade entre os nanocristais de celulose, proporcionando um menor desempenho mecânico (SAMIR et, al. 2005; HABIBI, 2010, REIGOTA, 2013).

O modelo estatístico geométrico denominado percolação pode ser empregado a qualquer tipo de material compósito desde que os mesmos sejam capazes de se conectar. Este modelo foi utilizado pela primeira vez em 1957 (HAMMERSLEY, 1957). O propósito dessa teoria estatística é prever o comportamento das partes que compõem o nanocompósito que ainda não estão completamente conectados. Ao variar o número de conexões, tal abordagem permite que haja uma transição de um local para o estado infinito de comunicações que irão surgir. (SAMIR, 2005,; HABIBI, 2010). O limiar de percolação é definido como a fração de volume crítico que separa esses dois estados. Parâmetros como interações entre partículas, sua orientação e razão de aspecto podem modificar o valor do limiar de percolação (BALBERG, 1983,; BINENBAUM, 1984,; DE GENNES, 1976,; SAMIR, 2005)

O uso desta abordagem para descrever e prever o comportamento mecânico dos nanocompósitos à base de NCC's sugere que ha formação de uma rede rígida de nanocristais que deve ser a responsável pelo efeito de reforço observado a altas temperaturas (HABIBI, 2010,; SAMIR et. al,; 2005) A modelagem é composta por três passos importantes:

Primeiramente é feito o cálculo do limiar de percolação ( $V_{Rc}$ ) teórico que resultará no teor de carga que deverá ser utilizado a teoria de percolação estatística para partículas com formatos cilíndricos. A equação 1 abaixo representa a relação entre o limiar de percolação ( $V_{Rc}$ ) e a razão de aspecto ( $L/d$ ) dos nanocristais de celulose (SAMIR, et. al., 2005)

$$VR_c = \frac{0,7}{L/d} \quad (1)$$

O limiar de percolação mecânica é geralmente menor que o geométrico, que é o responsável por fornecer rigidez ao sistema. A presença de um caminho contínuo pode ser o suficiente para fazer a condução do sistema, porém não é suficiente para garantir a rigidez de todo o sistema. (REIGOTA, 2013.; SAMIR et. al., 2005)

O segundo passo, é estimar o módulo de percolação da rede de nanocristais. O módulo possui uma diferença quando é feito uma comparação com o módulo do nanocristal individual e depende da origem da celulose, do processo de extração e a natureza das forças de interação dos nanocristais. Este módulo pode assumir como sendo o de uma folha de papel para que as forças de ligação de hidrogênio forneçam a base de sua rigidez. O módulo de elasticidade aparente de uma rede de NCC's pode ser calculada por uma simulação finita de elementos 3-D. (FAVIER, 1997.; BRE'CHET, 2001). Os elementos de ligação são considerados como feixes ou vigas que possuem rigidez ajustável. Para um maior módulo de ligação, o módulo da rede de percolação tende para valores de ligações totalmente rígidos. (REIGOTA, 2013.; SAMIR et. al., 2005).

A terceira etapa, a descrição do nanocompósito requer o uso de um modelo envolvendo três fases diferentes como: a matriz, a fase de reforço participada da rede de percolação e a fase de rede não percolada. O modelo mais simples consiste em duas fases paralelas, nanocristais e o restante da amostra, partindo disto um modelo é proposto onde a rede de reforço de percolação fica em paralelo com uma parte em série da matriz e com os não percolados da fase de reforço. (FAVIER, 1995.; DUFRESNE, 1999.; HAJJI, 1996). Com a utilização da teoria da percolação é possível fazer uma estimativa dos módulos dos nanocompósitos a altas temperaturas. (REIGOTA, 2013.; SAMIR et. al., 2005).

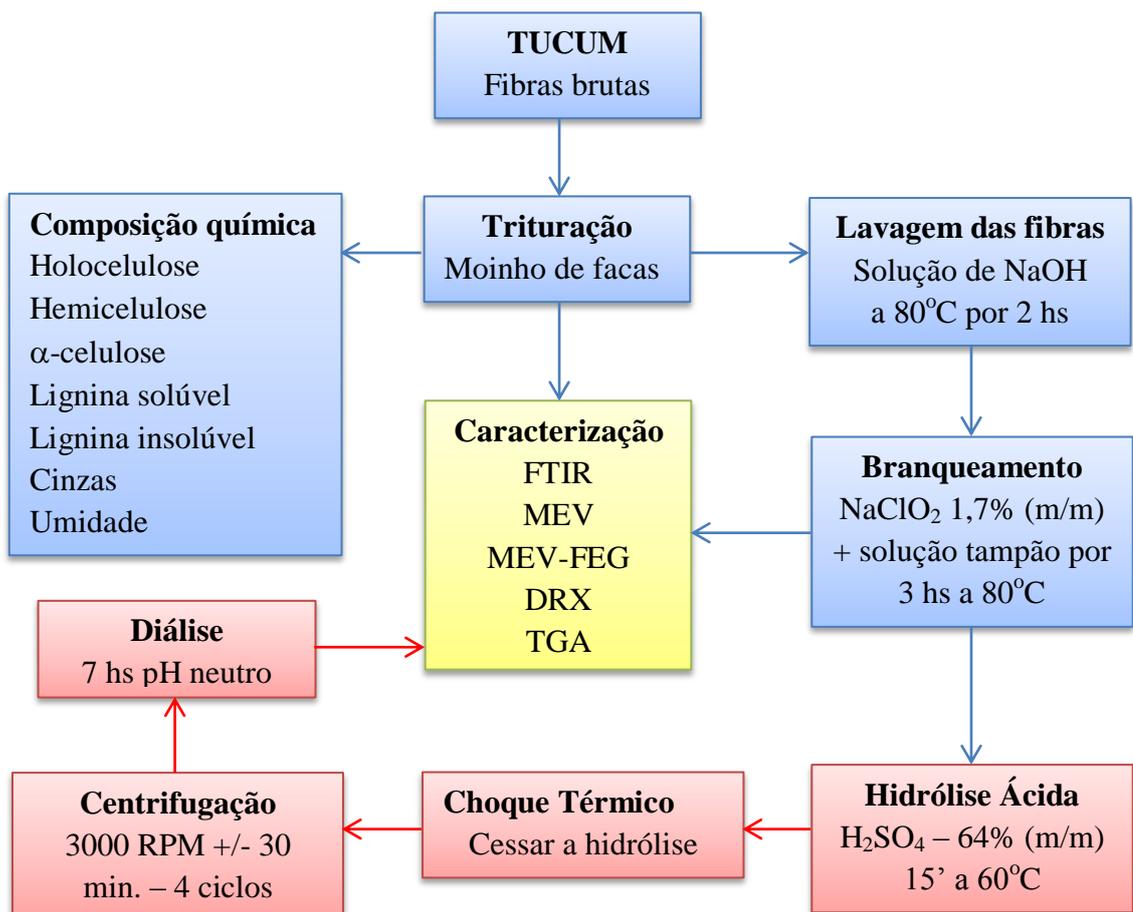
O aumento da resistência mecânica dos compósitos de nanocristais de celulose aumenta conforme a quantidade de nanocristais que é adicionado a matriz, até uma concentração de 10% em massa dos NCC's, podendo ocorrer antes dependendo do L/d da matriz. Esta quantidade máxima está relacionada à dispersão do sistema. Em concentrações acima de 10% em massa dos NCC's ocorre a aglomeração dos nanocristais causando a separação de fase no nanocompósito, o que compromete as propriedades mecânicas do nanomaterial (SILVA, 2009).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma (Figura 18) descreve de maneira geral todas as etapas de obtenção e caracterização dos materiais desenvolvidos. A seguir, será descrito detalhadamente cada procedimento experimental empregado. A fibra de Tucum utilizada no trabalho foi fornecida pelo Projeto Fênix Amazônico. O poli(óxido de etileno) (PEO) utilizado como matriz neste trabalho foi comprado da Dow.

As fibras de Tucum foram trituradas com o auxílio de um moinho de facas e destinadas ao laboratório para caracterização. O processo de caracterização foi realizado a partir do estudo da composição química das fibras de tucum, sendo analisados os percentuais de cinzas, umidade, lignina total (solúvel e insolúvel), hemicelulose, holocelulose e  $\alpha$ -celulose. Após a obtenção da composição química as fibras foram lavadas e preparadas para o processo de branqueamento, em seguida foram enviadas para caracterização morfológica. Para a obtenção dos NCC, partiu-se da etapa de lavagem das fibras onde foi usada uma porção de 3g celulose e dado segmento ao processo.

**Figura 18:** Fluxograma de caracterização das fibras e NCC's extraídos do Tucum



### 3.1 – Materiais utilizados

Os reagentes utilizados: ácido sulfúrico 95% - 98% (Dinâmica), hidróxido de sódio (Dinâmica), ácido acético (Ecibra), clorito de sódio (Sigma – Aldrich).

As fibras de tucum nativas da Amazônia foram gentilmente cedidas pelo Projeto Fênix Amazônico e pelo Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos/SP (UFSCar).

Também foi utilizado uma membrana de celulose para diálise (Sigma-Aldrich).

Matriz polimérica de poli(óxido de etileno) – WSR- 301

Polímero Poli(óxido de etileno) na forma de pó (DOW)

### 3.2 – Composição química das fibras

As fibras brutas foram trituradas em um moinho de rotor vertical com facas móveis e fixas (Modelo MA-340, Marconi) (Figura 19), com uma rotação de 1750 RPM, onde foram utilizada durante a moagem peneiras de retenção em aço inox com dimensões livres de passagem do material moído de 50 x 90 mm, onde a abertura da peneira de malha mesh-20 corresponde a 0,85 mm de diâmetro para a passagem do material triturado.

**Figura 19:** – Moinho de facas



FONTE: UFSCar - Sorocaba

As fibras já em forma de pó foram secas em estufa (Nova Ética, Brasil – 420), pesadas em uma balança analítica (SHIMADZU AY220, Marte, Brasil), e armazenadas em um dessecador por 24 horas.

### 3.2.1 – Teor de Cinzas

A análise do teor de cinzas das fibras foi realizada segundo a norma TAPPI T211<sup>om-93</sup>. Um cadinho foi calcinado a 600°C por 3 horas e alocado no dessecador até que atingisse temperatura ambiente. Em seguida foi pesado 1,0g da amostra seca, colocado no cadinho, aquecido em bico de bunsen e levada para mufla (F0212, Jung, Brasil), pré-aquecida a temperatura de 600°C, por um período de 3 horas. Após este período o cadinho foi retirado da mufla e colocado no dessecador até que atingisse a temperatura ambiente para que fosse pesado. O teor de cinzas foi determinado conforme a equação 2.

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = m_2/m_1 \times 100 \quad (2)$$

Onde:  $m_1$  = massa seca vazio, inicial (g),  $m_2$  = massa seca c/ cinzas, final (g), Teor de cinzas = percentual de cinzas (%).

### 3.2.2 – Teor de extrativos solúveis em água.

A norma aplicada na determinação do teor de extrativos solúveis em água foi a TAPPI T212<sup>om-98</sup>. Uma quantidade de 5,0 g de amostra seca foi pesada e adicionada a um Béquer com capacidade para 2000 ml junto a 1000 ml de água deionizada. O material foi submetido a agitação em banho-maria a uma temperatura de 70°C por um período de 1 hora.

Após este período foi retirada a água utilizada na primeira etapa da extração e adicionados outros 1000,0 ml de água deionizada para mais um ciclo de agitação sob as mesmas condições de temperatura e tempo.

Em seguida as fibras foram filtradas e secas em estufa (Nova Ética, Brasil – 420) por um período de 6 horas a 105°C e em seguida colocadas no dessecador até atingirem temperatura ambiente.

As fibras secas foram pesadas e a determinação do teor de extrativos solúveis em água é dada pela equação 3.

$$(\%) \text{ Teor Ext. H}_2\text{O} = (m_1 - m_2)/m_1 \times 100 \quad (3)$$

Onde:  $m_1$  = massa seca inicial (g),  $m_2$  = massa seca final (g),  $(\%) \text{ Teor Ext. H}_2\text{O}$  = Percentual de extrativos solúveis em água presentes nas fibras.

### 3.2.3 – Determinação do Teor de Lignina Klason Total

O teor de lignina Klason total presentes nas fibras do tucum foi calculado através da soma dos resultados em percentuais obtidos nas determinações de lignina Klason insolúvel, item 3.2.3.1, e de lignina Klason solúvel no item 3.2.3.2.

#### 3.2.3.1 Teor de Lignina Klason Insolúvel.

O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado através da norma TAPPI T222<sup>om-02</sup> (2002).

Uma quantidade de 1,0 g de amostra das fibras tucum já seca foi pesada em triplicata, adicionada a um almofariz e macerada até que as fibras ficassem homogêneas. Em seguida foram adicionados 15,0 ml de solução de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) com concentração de 72% (m/m). Esta solução foi preparada atentando-se a correção na massa pesada de ácido sulfúrico em relação ao percentual de pureza descrita na embalagem do mesmo (98%).

Após a adição da solução de ácido sulfúrico as fibras passaram por uma nova fase de maceração por um período de 5 minutos para que ocorresse a total impregnação da solução nas fibras. Após o procedimento a mistura foi deixada em repouso por um período de 24 horas. O próximo passo foi transferir a mistura para uma proveta de 1000,0 ml e o volume foi completado até 560,0 ml e submetido ao processo de refluxo, com o auxílio de um condensador, por um período de 4 horas conforme (Figura 20).

**Figura 20** – Dispositivo para refluxo



FONTE: UFSCar - Sorocaba

Após o processo de refluxo, a quantidade de lignina insolúvel restante no balão foi coletada e filtrada através de funil de Buchner com o auxílio de um papel filtro (massa

previamente medida), e mantida na estufa por 6 horas a uma temperatura de 80°C. O resíduo do filtrado foi coletado para utilização na determinação do teor de lignina solúvel como descreve o item 3.2.3.2.

Em seguida o papel filtro contendo a lignina insolúvel foi colocado no dessecador até que atingisse temperatura ambiente e sua massa foi medida. O teor de lignina insolúvel nas fibras é descrito pela equação 4.

$$(\%) \text{ Lig. Insolúvel} = m_1/m_2 \times 100 \quad (4)$$

Onde:  $m_1$  = massa de lignina (g),  $m_2$  = massa seca de fibras (g), %Lig.Insolúvel = percentual de lignina Klason insolúvel presentes nas fibras.

### **3.2.3.2 Teor de Lignina Klason Solúvel.**

Para determinar o teor de lignina Klason solúvel nas fibras foi utilizada a norma TAPPI T13<sup>om-54</sup>. Foi aplicada a técnica de UV-VIS como descreve a norma.

Uma solução de ácido sulfúrico foi preparada, a partir da mesma solução utilizada inicialmente com concentração de 72% (m/m), agora na concentração de 0,05 mol.L<sup>-1</sup> para ser utilizada como referência na técnica de UV-VIS. O filtrado coletado, residual do processo de refluxo descrito no item 3.2.3.1, foi diluído até que sua concentração atingisse o mesmo valor da solução de referência de 0,05 mol.L<sup>-1</sup>.

Com o auxílio de um espectrofotômetro UV-VIS (Genesys 6, Thermo Scientific, USA) (Figura 21), foi realizada a varredura entre os comprimentos de onda de 200 nm a 400 nm.

**Figura 21:** Espectrofotômetro UV-VIS

FONTE: UFSCar – Sorocaba

Os valores de absorvância obtidos nos comprimentos de onda de 215 nm e 285 nm foram aplicados à equação 5 para que a concentração de lignina Klason solúvel fosse calculada.

$$C \text{ (g/L)} = [4,53 \times (A_{215} - A_{280})] / 300 \quad (5)$$

Onde:  $C_{(g/L)}$  = Concentração de lignina solúvel na amostra expressa em gramas por litro,  $A_{215}$  = Valor da absorvância no comprimento de onda de 215 nm,  $A_{280}$  = Valor absorvância no comprimento de onda de 280 nm.

O volume do resíduo filtrado foi medido e o valor da concentração foi utilizado para se encontrar a massa total em porcentagem de lignina solúvel, conforme a equação 6 abaixo.

$$(\%) \text{ Lig. Solúvel} = m_1/m_2 \times 100 \quad (6)$$

Onde: %Lig.Solúvel = valor expresso em percentual de lignina Klason solúvel,  $m_1$  = Massa (g) de lignina solúvel à partir da equação 4,  $m_2$  = Massa (g) da amostra inicial.

### 3.2.4 – Teor de Holocelulose

O valor obtido para o teor de holocelulose presente nas fibras foi calculado a partir dos dados descritos na norma TAPPI T257<sup>om-85</sup>.

**Figura 22:** Dispositivo para obtenção de holocelulose



FONTE: UFSCar - Sorocaba

Em cada um dos três erlenmeyer de 250 ml foi adicionado uma quantidade de amostra das fibras secas de tucum contendo aproximadamente 3,0 g e 120 ml de água deionizada. Em seguida 1,0 ml de ácido acético glacial foi adicionado a mistura e, por último, 2,5 g de clorito de sódio ( $\text{NaClO}_2$ ). Todo o procedimento levou 3 horas para ser realizado ver (Figura 22).

Após essa etapa inicial o erlenmeyer foi tampado com rolha vazada, para o alívio de pressão, e o sistema submetido à agitação constante a uma temperatura de  $70^\circ\text{C}$  por um período de 1 hora. Após este período o erlenmeyer foi aberto e, foi colocado novamente, 1,0 ml de ácido acético e 2,5 g de clorito de sódio ao sistema. E após se passarem mais uma hora o mesmo procedimento foi repetido mantendo-se as mesmas condições de agitação e temperatura.

Após a última etapa do procedimento o sistema de aquecimento foi desligado e todo o dispositivo foi deixado para resfriar naturalmente até atingir temperatura ambiente. As fibras de tucum, em ponto de brancura, foram lavadas, filtradas com água deionizada com auxílio de papel filtro previamente pesado, esse processo foi repetido por três vezes até que todo o resíduo da solução contendo ácido acético e clorito de sódio fosse eliminado das amostras, ver resultados na (Figura 23).

**Figura 23:** Fibras de Tucum (A) Fibras de Tucum branqueadas (B)



FONTE: Própria

As fibras foram secas em estufa a uma temperatura de 105°C por 24 horas e em seguida foram alocadas em um dessecador até que atingissem temperatura ambiente. Após este período e papel filtro contendo a holocelulose foi pesado e o cálculo foi determinado conforme a equação 7 abaixo.

$$(\%) \text{ Holocelulose} = m_1/m_2 \times 100 \quad (7)$$

Onde: % holocelulose = Percentual de holocelulose presente nas fibras, m1 = Massa de holocelulose, m2 = massa inicial das fibras secas.

### 3.2.5. – Teor de $\alpha$ -celulose

As amostras utilizadas para a determinação do teor de  $\alpha$ -celulose foram coletadas após o procedimento para a determinação do teor de holocelulose descrito no item 3.2.4 e a norma aplicada foi a TAPPI T222<sup>om-88</sup>.

Para a determinação da  $\alpha$ -celulose foram preparadas duas soluções aquosas, uma de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 17,5% (m/m) e outra de ácido acético com concentração de 20,0% (m/m).

Pesou-se uma quantidade de 1,0 g de fibra bruta que foi adicionada a um almofariz com 10,0 ml da solução alcalina e em seguida o sistema foi mantido em repouso por aproximadamente 3 minutos. Após decorrido este tempo, a amostra em meio a solução de NaOH foi macerada por, aproximadamente, 5 minutos. Em seguida foram adicionados

novamente 10,0 ml de NaOH à amostra e o sistema foi mantido em repouso por 20 minutos, (Figura 24).

**Figura 24:** Processo de obtenção de  $\alpha$ -celulose



FONTE: Própria

Um volume de 50,0 ml de água deionizada foi adicionado ao sistema após o repouso e o material foi destinado à filtração a vácuo. A amostra foi lavada inicialmente com 500,0 ml de água deionizada, seguido de 15,0 ml da solução de ácido sulfúrico a 72% e finalizada com 500,0 ml de água deionizada (Figura 25).

**Figura 25:** Processo de filtração a vácuo



FONTE: Própria

Logo após o procedimento de filtração retirou-se o papel filtro, que já havia sido pesado com as amostras e foi colocado em estufa a uma temperatura de 105°C e mantido por

24 horas, após este período foi levado ao dessecador até que atingisse a temperatura ambiente. A amostra foi pesada e o teor de  $\alpha$ -celulose foi determinado pela equação 8.

$$(\%) \alpha\text{-celulose} = m_1/m_2 \times 100 \quad (8)$$

Onde: % $\alpha$ -celulose = percentual de  $\alpha$ -celulose,  $m_1$  = massa inicial (g) de holocelulose item 3.2.4,  $m_2$  = massa das fibras secas utilizadas no item 3.2.4.

### 3.2.6 – Teor de Hemicelulose

A determinação do teor de hemicelulose foi feita utilizando os dados obtidos para o teor de holocelulose no item 3.2.4 e  $\alpha$ -celulose no item 3.2.5. E com o auxílio da equação 9 determinou o teor de hemicelulose presente nas fibras de tucum.

$$\% \text{ holocelulose} = \% \alpha\text{-celulose} + \% \text{ hemicelulose} \quad (7)$$

Em que,

$$\% \text{ hemicelulose} = \% \text{ holocelulose} - \% \alpha\text{-celulose} \quad (9)$$

Onde: % hemicelulose = percentual de hemicelulose, %  $\alpha$  celulose = percentual de  $\alpha$ -celulose item 3.2.5, % holocelulose = percentual de holocelulose item 3.2.4.

## 3.3 – Extração dos nanocristais de celulose do Tucum

### 3.3.1 – Tratamento alcalino

As amostras foram imersas em uma solução de NaOH com concentração de 2% e mantidas em agitação constante a 80 °C por um período de 2h . Em seguida as amostras foram lavadas e filtradas a vácuo e posteriormente lavadas com água deionizada. Esse procedimento foi repetido por mais três vezes e após a última lavagem as amostras já estavam prontas para a próxima etapa (REIGOTA, 2013).

### 3.3.2 – Branqueamento das fibras do Tucum

Em cada um dos três erlenmeyer de 250 ml foi adicionado uma quantidade de amostra das fibras secas de tucum contendo aproximadamente 3,0 g e 120 ml de água deionizada. Em seguida 1,0 ml de ácido acético glacial foi adicionado a mistura e, por último, 2,5 g de clorito de sódio ( $\text{NaClO}_2$ ).

Após essa etapa inicial o erlenmeyer foi tampado com rolha vazada para o alívio de pressão, e o sistema submetido à agitação constante a uma temperatura de  $70^\circ\text{C}$  por um período de 1 hora. Após este período o erlenmeyer foi aberto e, foi colocado novamente, 1,0 mL de ácido acético e 2,5 g de clorito de sódio foram adicionados ao sistema. E após se passarem mais uma hora o mesmo procedimento foi repetido mantendo-se as mesmas condições de agitação e temperatura todo o procedimento levou 3 horas para ser realizado.

Após a última etapa do procedimento o sistema de aquecimento foi desligado e todo o dispositivo foi deixado para resfriar naturalmente até atingir temperatura ambiente. As fibras de tucum, em ponto de brancura, foram lavadas, filtradas com água deionizada com auxílio de papel filtro previamente pesado, esse processo foi repetido por três vezes até que todo o resíduo da solução contendo ácido acético e clorito de sódio fosse eliminado das amostras (Figura 26). As fibras foram secas em estufa a uma temperatura de  $105^\circ\text{C}$  por 24 horas e em seguida foram alocadas em um dessecador até que atingissem temperatura ambiente.

**Figura 26:** Fibras de Tucum branqueadas



FONTE: Própria

### 3.3.3 – Hidrólise Ácida

Após a etapa de branqueamento seguido pelo tratamento alcalino, iniciou-se o processo de hidrólise ácida com as fibras do Tucum, onde foi utilizada solução de ácido sulfúrico com concentração de 64% (m/m).

Uma massa de, aproximadamente 2,0 g de amostras de fibras branqueadas foram adicionada a um béquer de 50 ml e em seguida 40,0 ml da solução ácida foram colocados junto às fibras. Durante esse processo as amostras foram mantidas sob agitação constante a uma temperatura de 60°C por um período de 15 minutos (Figura 27). Após decorrido esse período de reação, foi adicionado cubos de gelo de água deionizada a solução para que cessasse a reação.

**Figura 27:** Processo de hidrólise ácida



FONTE: Própria

Em seguida a solução obtida foi transferida para tubos Falcon e centrifugada (Centribio, Brasil – 80.2B) a 4000 RPM (Figura 28). Após este período o sobrenadante nos tubos foi coletado e adicionado água deionizada sendo que esse último processo foi repetido por mais três vezes.

**Figura 28:** Centrifuga Centrío, Brasil – 80.2B



FONTE: UFSCar - Sorocaba

### 3.3.4 – Diálise

A suspensão coletada dos tubos de centrifugação foi colocada em uma membrana de celulose para diálise da (Sigma-Aldrich) para que a solução atingisse pH neutro. A medição do pH foi feita em Medidor pH TEC-2 Tecnal (Figura 29).

**Figura 29:** Medidor de pH



FONTE: Tecnal.com.br

A membrana com a suspensão foi colocada em um béquer de 1000,0 ml onde foi adicionada água deionizada. A água foi trocada inicialmente a cada 2 horas, e após o segundo dia a troca ocorreu duas vezes ao dia.

Esse processo de diálise manteve-se por um período de dez dias e após esse decorrido esse tempo as amostras foram coletadas e armazenadas em tubo falcon juntamente com 3 gotas de clorofórmio para evitar o surgimento de fungos e em seguida armazenada em

geladeira. O cálculo do rendimento da extração dos nanocristais é dado pela equação 10 abaixo.

$$\text{Rendimento (\%)} = (m1/m2) \times 100 \quad (10)$$

Onde: m1 = massa de nanocristais, m2 = massa das fibras branqueadas

### **3.4 – Métodos de caracterização das fibras e dos NCC's do Tucum**

#### **3.4.1 – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FITR)**

As amostras das fibras brutas e branqueadas foram submetidas à análise via FTIR (Nicolet IR 200 - Thermo Scientific, USA) utilizando pastilhas, produzidas manualmente, de brometo de potássio (KBr) na proporção 1:10 (m/m).

Os parâmetros que foram utilizados para as análises foram: resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 64 scans previamente definidos pelo software Ominic (Thermo Scientific, USA), em uma faixa de análise que variou entre 4000 a 500 cm<sup>-1</sup>

Foi utilizado o programa OriginPro na versão 8.5 para tratar os dados obtidos após a elaboração dos gráficos.

#### **3.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A análise morfológica das fibras brutas, branqueadas foram analisadas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) na qual foi utilizando o equipamento Magellan 400L com aumentos de 500 e 1000 vezes e operando com voltagem de aceleração de 20 e 25 kV.

Para que as amostras fossem analisadas neste equipamento as mesmas passaram por um processo de lavagem com água deionizada e posteriormente secas em estufa por 12 horas a uma temperatura de 105°C. Em seguida foram alocadas no porta amostras e recobertas com uma fina camada de material condutor (ouro).

Para a caracterização dos NCC's foi utilizado o mesmo equipamento porem operando com voltagem de aceleração de 15 kV e com aumentos de 50.000 e 100.000 vezes.

Para a análise dos nanocristais de celulose, suspensões aquosas das amostras foram gotejadas sobre mica e posteriormente metalizadas com carbono e ouro.

### 3.4.3. Difração de raios-X (DRX)

Para a determinação do índice de cristalinidade das amostras de fibras brutas, branqueadas e dos nanocristais de celulose, foi utilizada técnica de difração de raios-X.

O difratômetro utilizado foi o Carl-Zeis-Jena-UDR6 nas seguintes condições: Intervalo da medição entre 5° a 50° e velocidade de 2,0° /min.

Para o cálculo da cristalinidade ( $I_c$ ) foi utilizado o método Segal (SEGAL, 1959), conforme descrito na equação 11.

$$I_c(\%) = ((I_{002} - I_{am} / I_{002})) \times 100 \quad (11)$$

Onde:  $I_{002}$  = intensidade no máximo de difração e  $I_{am}$  = intensidade de difração da fase amorfa

### 3.4.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas nas amostras com o objetivo de determinar a propriedade térmica das fibras brutas e branqueadas, assim como as dos NCC's do tucum após terem sido submetidos a hidrólise ácida.

As condições a quais as amostras foram submetidas foram: Atmosfera de  $N_2$  em 50 ml/min com uma taxa de aquecimento de 20°C/min com uma temperatura inicial de 25°C até a temperatura final de 750 °C.

### **3.5. Preparação dos filmes de poli(óxido de etileno)**

#### **3.5.1. Preparação dos filmes de poli(óxido de etileno) (PEO) puro**

Primeiramente foi pesado 1g de PEO em pó, e adicionado a um béquer de 250 ml onde foi o mesmo foi disperso em 100 ml de água deionizada. Após a adição de água, o béquer foi tampado com papel filme e a solução foi agitada durante 24 h à temperatura ambiente.

#### **3.5.2. Preparação dos nanocompósitos (PEO) + NCC's**

Após o processo de homogeneização do POE em água foram adicionados nanocristais de celulose dispersos em solução nas concentrações de 1%, 3% 5% 7% e 10% em massa. A suspensão resultante foi novamente agitada durante 24 h. Após decorrido esse tempo de agitação, foram vertidos 20g da solução em placas de PP com dimensões de 85x12mm. Em seguida, para a obtenção dos filmes sólidos as placas de PP já com a solução PEO+NCC's foram levadas a estufa com circulação de ar e mantidas a uma temperatura de 30°C para a evaporação de água por um período de 24hs. Decorrido esse tempo os filmes prontos foram armazenados em saco plástico e mantidos em ambiente seco.

### **3.6. Métodos de caracterização dos filmes de PEO e dos nanocompósitos reforçados com nanocristais do Tucum**

#### **3.6.1. Análise de difração de raios-X (DRX)**

Para a determinação de possíveis alterações na estrutura cristalina dos filmes foi utilizado o difratômetro modelo (Carl-Zeis-Jena-UDR6) com um ânodo de cobre fonte ( $K\alpha = 1,54\text{Å}$ ) sob uma tensão de 40 kV e uma intensidade de 25 mA. Os parâmetros utilizados foram velocidade de  $1^\circ \text{min}^{-1}$  com uma amostragem a cada  $0,02^\circ$  em uma janela de  $3^\circ$  até  $30^\circ$  ( $2\theta$ ).

### **3.6.2. Análise Termogravimétrica (TGA)**

As análises termogravimétricas foram realizadas nas amostras com o objetivo de determinar a estabilidade térmica dos nanocompositos. As condições a quais as amostras foram submetidas foram: Atmosfera de N<sub>2</sub> em 20 ml/min com uma taxa de aquecimento de 20°C/min com uma temperatura inicial de 25°C até a temperatura final de 900 °C.

### **3.6.3. Caloria Exploratória Diferencial (DSC)**

A calorimetria de varredura diferencial (DSC) foi realizada usando uma varredura diferencial operada no modo convencional DSC 2000 calorímetro da TA. Cerca de 6,5 mg de amostras foram analisadas. Cada amostra foi aquecida de -90°C a 110 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A temperatura de transição vítrea T<sub>g</sub> foi tomada como a ponto de inflexão do incremento de calor específico, enquanto a temperatura de fusão T<sub>m</sub> foi tomada como a temperatura do pico de fusão do material. Para o estudo de cristalização, a amostra foi primeiro aquecida para 110°C e mantida a esta temperatura durante 3 minutos para garantir a fusão completa do PEO. Foi então resfriado até 0 ° C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min.

### **3.6.4. Análise Térmica Dinâmico-mecânica (DMTA)**

A análise térmica dinâmico-mecânica foi realizada em um equipamento DMA Q800 trabalhando no modo de tração (Figura 30). As amostras possuíam formatos retangulares com dimensões (comprimento/largura/espessura) de 15x6,5x0,04mm. As medidas foram realizadas com frequência de 1 Hz e com variação de temperatura entre -90°C e 50°C com taxa de aquecimento de 3°C/min.

**Figura 30:** Espectrômetro DMA Q800



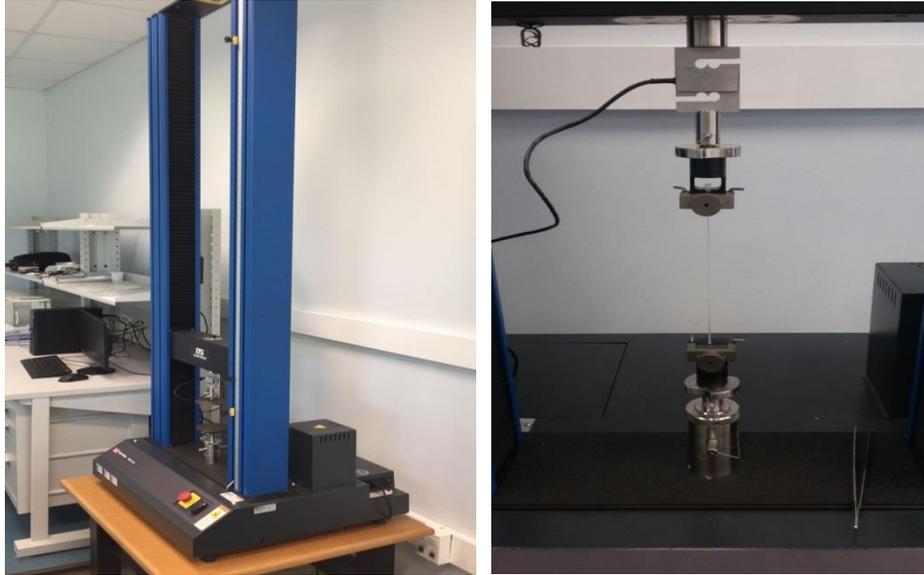
FONTE: DEMA-Ufscar

### **3.6.5. Ensaio de Tração**

Foi utilizado a máquina universal de ensaios, modelo EMIC 23-30, eletromecânica, microprocessada, marca INSTRON/EMIC (Figura 31) com as seguintes características: Capacidade: 30kN (3000kgf); Dupla Coluna de Bancada; Acionamento através de fusos de esferas recirculantes pré-carregados com sistema de colunas guias cilíndricas. Os ensaios foram feitos com célula de carga de 500N a uma velocidade de 9 mm/min com a distância entre garras igual a 20mm e a uma temperatura ambiente.

Os corpos de prova estavam em formatos retangulares com dimensões (comprimento/largura/espessura) de 20x6,5x0,04mm. (ALMEIDA, 2009). Foram realizados no mínimo cinco ensaios para cada tipo de material seguindo a norma ASTM 638 D (2003). As propriedades mecânicas de resistência à tração, alongação até máxima tensão e módulo de elasticidade em tração foram determinadas.

**Figura 31:** Equipamento de tração modelo EMIC 23-30



FONTE: PUC - Sorocaba

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Fase Reforço

#### 4.1.1. Caracterização das fibras

##### 4.1.1.1 Composição química das fibras

A caracterização da composição química das fibras do tucum foi realizada utilizando as fibras brutas para determinar inicialmente o teor de cinzas e posteriormente outra parte das fibras passaram por processo de branqueamento e análise para a determinação dos valores de extrativos, hemicelulose, holocelulose,  $\alpha$ -celulose, lignina solúvel e insolúvel e umidade conforme apresentado na Tabela 3.

**Tabela 3:** Composição química das fibras de Tucum.

CARACTERIZAÇÃO	RESULTADOS OBTIDOS
Cinzas	1,24 $\pm$ 0,07
Holocelulose	81,45 $\pm$ 2,51
$\alpha$ -celulose	63,38 $\pm$ 0,65
Hemicelulose	18,07 $\pm$ 3,16
Lignina Insolúvel	11,49 $\pm$ 2,13
Lignina Solúvel	0,0060 $\pm$ 0,0008
Extrativos em Água	3,98 $\pm$ 0,07

OBS.: (Holocelulose =  $\alpha$ -celulose + Hemicelulose)

A composição química do tucum forneceu os percentuais dos componentes analisados que representam aproximadamente 94,2% da massa total da fibra, sendo o restante composto de extrativos orgânicos, proteínas e amido conforme evidenciado na (Tabela 3). A maior parte da composição química é constituída de  $\alpha$ -celulose e hemicelulose, ultrapassando 80% da massa das fibras, o que pode auxiliar na efetividade do processo de hidrólise ácida e melhor

rendimento na extração dos NCC's. Os valores de lignina e cinzas são considerados baixos quando comparados com fibras similares encontradas na literatura (LUCAS, 2014).

A (Tabela 4) mostra a composição química de algumas fibras naturais que são comercialmente viáveis para a extração de nanocristais de celulose. (HEINZE, 2001; LIMA et. al., 2016).

Após a análise dos resultados encontrados, é possível dizer que as fibras do Tucum podem ser uma escolha viável como fonte de matéria prima para a extração de nanocristais de celulose devido a porcentagem de celulose encontrada em suas fibras.

**Tabela 4:** Composição química de fibras lignocelulósicas

<b>Fonte</b>	<b>Celulose</b>	<b>Hemicelulose</b>	<b>Lignina</b>	<b>Extrativos</b>
<b>Celulósica</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>Totais (%)</b>
<b>Palha de trigo</b>	30	50	15	5
<b>Bagço de cana</b>	40	30	20	10
<b>Madeiras macias</b>	40 – 44	25 – 29	25 – 31	1 – 5
<b>Madeiras duras</b>	43 – 47	25 – 35	16 – 24	2 – 8
<b>Linho</b>	71,2	20,6	2,2	6
<b>Juta</b>	71,5	13,6	13,1	1,8
<b>Sisal</b>	77,6	4 – 8	13,1	1,8
<b>Rami</b>	76,2	16,7	0,7	6,4
<b>Algodão</b>	95	2	0,9	0,4

FONTE – (HEINZE, 2001.; LIMA et al., 2016)

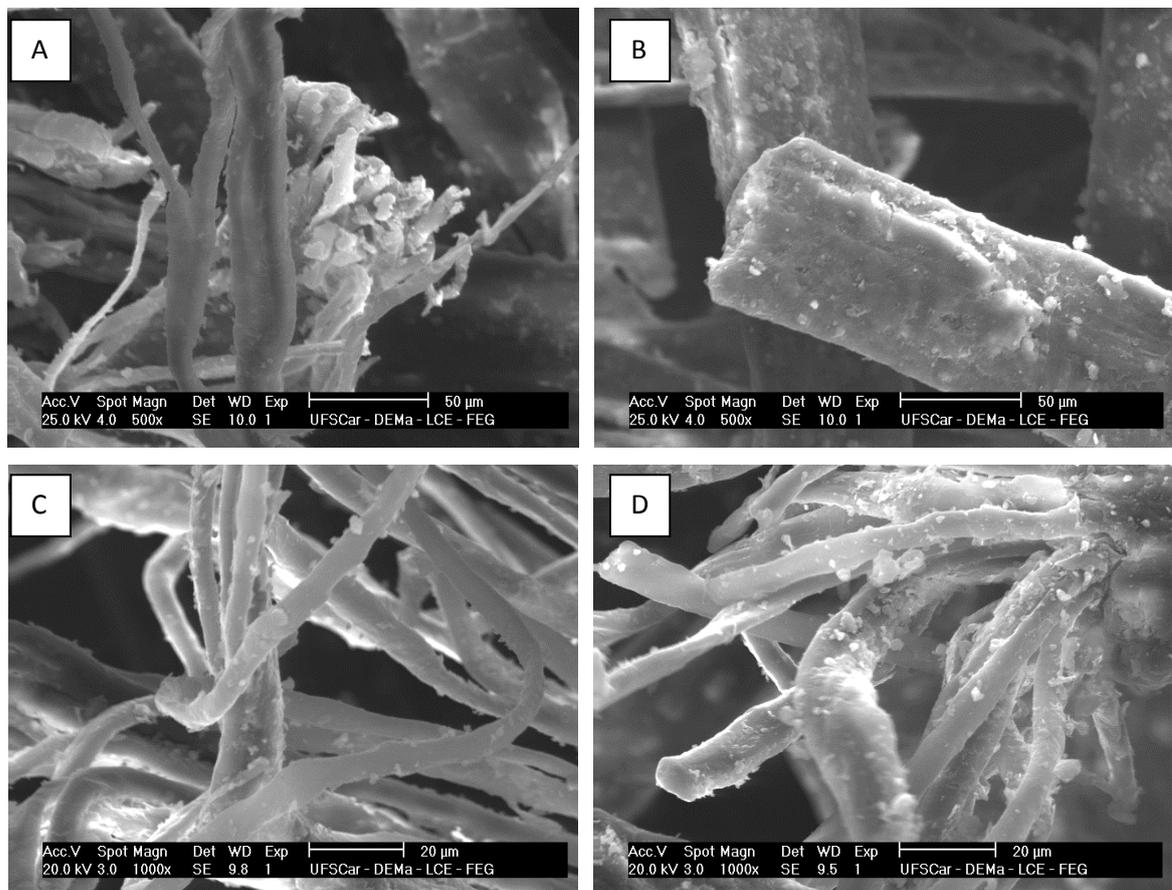
#### 4.1.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A formação das fibras naturais se dá por células alongadas e entrelaçadas que são em parte responsáveis por algumas propriedades e características das fibras como densidade, resistência a tração e à flexão, módulo elástico e alongamento na ruptura. É de extrema importância conhecer a morfologia da estrutura interna das fibras naturais e a sua composição química para entender a sua influência nas características dos nanocompósitos quando as mesmas são utilizadas como fase de reforço e, também, na escolha dos tratamentos químicos posteriores onde as propriedades químicas e físicas das fibras se diferem e determinam quais

tratamentos químicos serão utilizados (ALBINANTE et al., 2013; FENGEL; WEGNER, 2012).

O efeito do tratamento de branqueamento na superfície das fibras de Tucum foi analisado em um microscópio eletrônico de varredura (MEV-FEG), antes e após o processo. As micrografias das fibras *in natura* se encontram nas Figuras 32 (A), (B), (C) e (D):

**Figura 32:** Micrografias de MEV-FEG das fibras brutas do Tucum



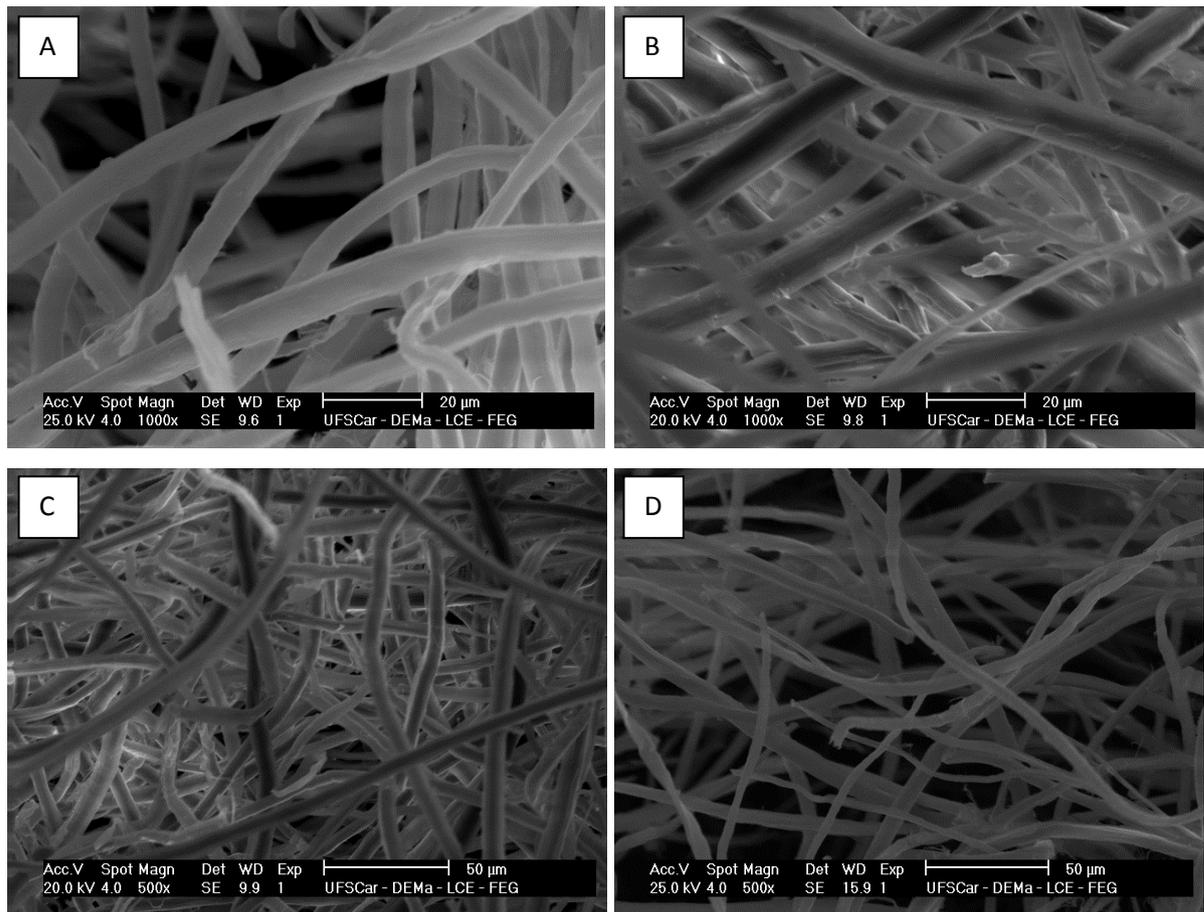
A (Figuras 32) (A), (B), (C) e (D) onde são observadas micrografias das fibras brutas do Tucum com ampliações de (A) e (B) de 500x, (C) e (D) 1000x e resolução de 50 µm para A e B e 20µm para C e D.

O processo de branqueamento das fibras tem por finalidade fazer a deslignificação da fibra bruta, tendo como resultado a soma das quantidades de celulose e de hemiceluloses onde há pouca perda de polissacarídeos, pouca degradação oxidativa e hidrolítica de celulose. (CEZAR, 2013). Neste processo as fibras de Tucum são submetidas à reação com clorito de sódio em meio ácido, onde ocorre a liberação de dióxido de cloro e promove a oxidação da lignina liberando partículas solúveis em água (SIQUEIRA, 2008.; KLOCK ET. AL., 2005).

Podem ser observados superfícies aparentemente rugosas devido a presença de impurezas ao longo das fibras como polissacarídeos de baixa massa molecular, impurezas inorgânicas (minerais), proteínas e demais componentes que fazem parte da fibra como: lignina, hemicelulose. (SIQUEIRA, 2008.; FLAUZINO, 2012; REIGOTA, 2013; LIMA, 2016).

Após o processo de branqueamento as fibras foram novamente analisadas e as micrografias estão exibidas nas Figuras 33(A), (B), (C) e (D).

**Figura 33:** Micrografias de MEV-FEG das fibras branqueadas do Tucum



A Figura 33(A), (B), (C) e (D) onde são observadas micrografias das fibras branqueadas do Tucum com ampliações de (A) e (B) 1000x, (C) e (D) 500x e resolução de 20 µm para A e B e 50µm para C e D.

É observado que as fibras apresentam suas superfícies limpas e menos rugosas quando comparadas com as fibras brutas, com pouca ou nenhuma impureza, que indicam que a remoção de extrativos, proteínas, parte da hemicelulose e lignina foi efetiva.

#### 4.1.1.3. Nanocristais extraídos das fibras do Tucum

Inicialmente as fibras brutas de Tucum passaram por um processo de branqueamento conforme descrito no 3.2.4, nesta etapa ocorreu a remoção da lignina das fibras. Também houve a remoção de impurezas inorgânicas, proteínas e polissacarídeos de baixa massa molar (SIQUEIRA, 2008; XU, 2010; KLOCK et. al., 2005). A (Figura 34) mostra as fibras de Tucum após a etapa de branqueamento.

**Figura 34:** Fibras de Tucum após a etapa de branqueamento



Após o branqueamento as fibras foram submetidas à hidrólise ácida. Este processo retirou preferencialmente as regiões amorfas presentes nas microfibrilas de celulose. No procedimento utilizado ocorre o ataque das regiões amorfas e não das cristalinas, por apresentarem maior permeabilidade durante o processo de hidrólise, porém parte das regiões cristalinas também é danificada. Normalmente nesses procedimentos há a formação de suspensões coloidais (REIGOTA, 2013). A Figura 35 mostra a suspensão coloidal de NCC's extraídos das fibras de Tucum após a etapa de hidrólise ácida. O rendimento de extração dos NCC's do Tucum foi de 43% tomando como partida as fibras branqueadas e todo o processo desde o início, o rendimento total foi de 27,25%.

**Figura 35:** Suspensão coloidal de NCC's extraídos de fibras de Tucum após hidrólise ácida com concentração de 2,9%

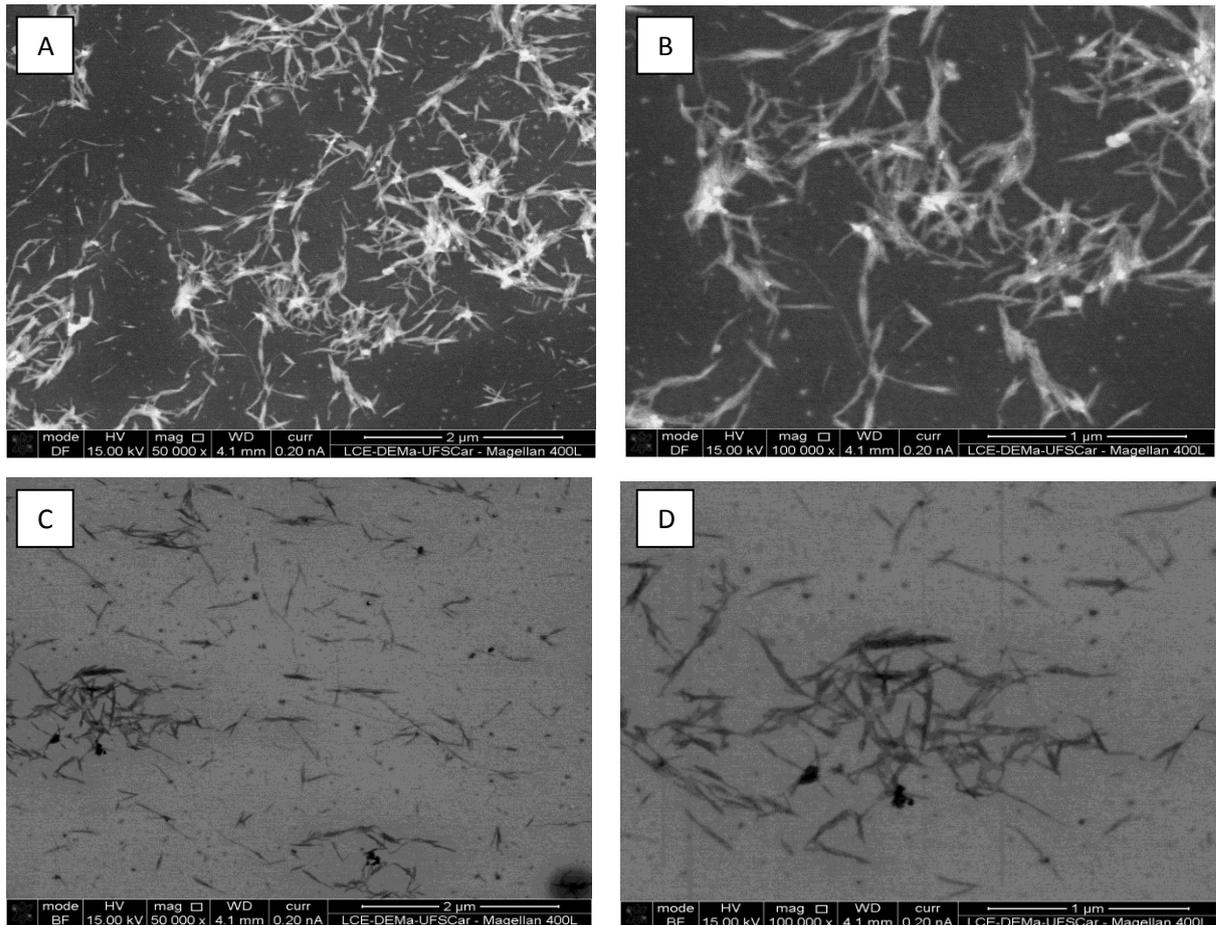


#### **4.1.1.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) para NCC's do Tucum**

As amostras de nanocristais de celulose foram analisadas através da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), com a finalidade de avaliar a morfologia do material após o processo de hidrólise ácida.

Nanocristais de celulose podem apresentar diferentes formas e tamanhos e terem características físicas bem específicas. O nanomaterial nessa condição se encontra na forma polidispersa, ou seja, é constituído por um conglomerado de nanopartículas que possuem características físicas diferenciadas (Figura 36) (FENGEL; WEGNER, 2012). As imagens de MET retratam a aglomeração de feixes de nanocristais, como também cristalitos dispersos e individuais (KUMAR et al., 2014; MORAIS et al., 2013; BECK-CANDANEDO et al., 2005; KAMAL, 2015).

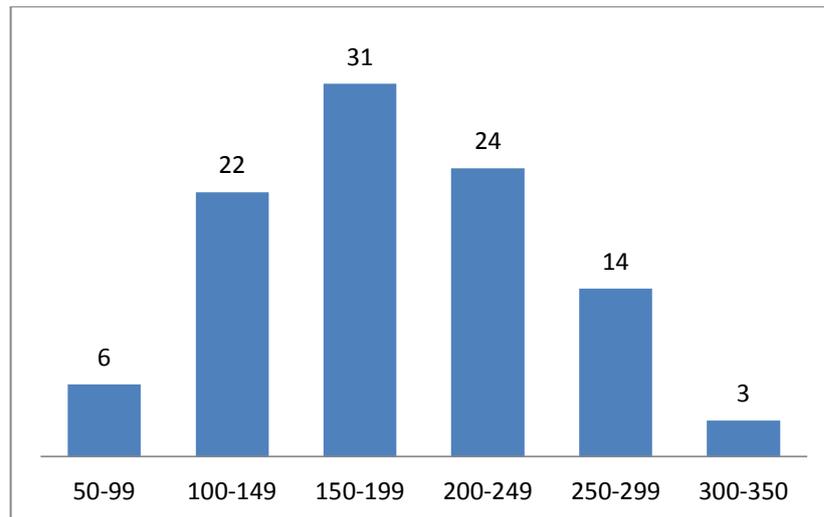
**Figura 36:** MEV-FEG/Tucum: (A e C) NCC 2 $\mu$ m e (B e D) NCC 1 $\mu$ m



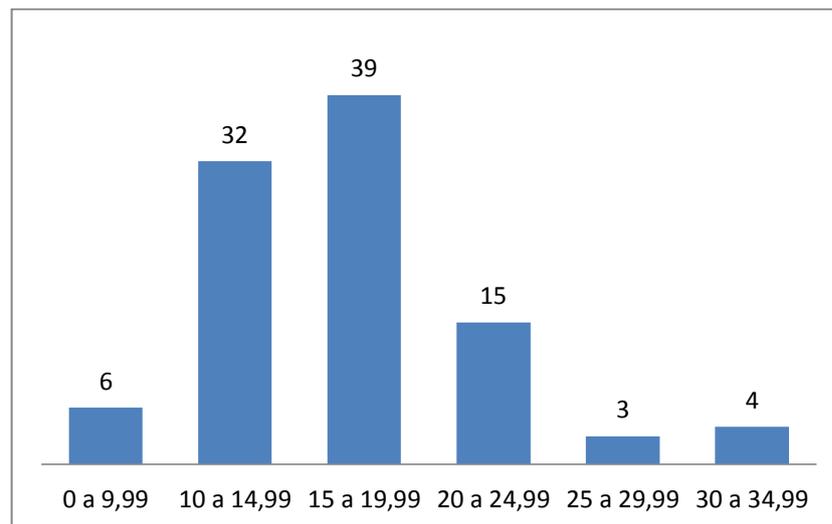
Após análise dos resultados, foi observado que as nanopartículas se encontram em escala condizentes com as de nanocristais, uma vez que tanto os seus diâmetros assim como os seus comprimentos se encontram em escala nanométrica, o que confirma a efetividade do processo de hidrólise ácida. Apresentam-se na forma de agulhas finas e aglomeradas, o que é característico dos nanocristais de celulose (DE MENEZES, 2015).

Após a análise microscópica que determinou a efetividade da hidrólise ácida, foram medidos o comprimento e o diâmetro das nanopartículas para o cálculo da razão de aspecto. Os dados obtidos estão descritos nas figuras 37, 38 e 39.

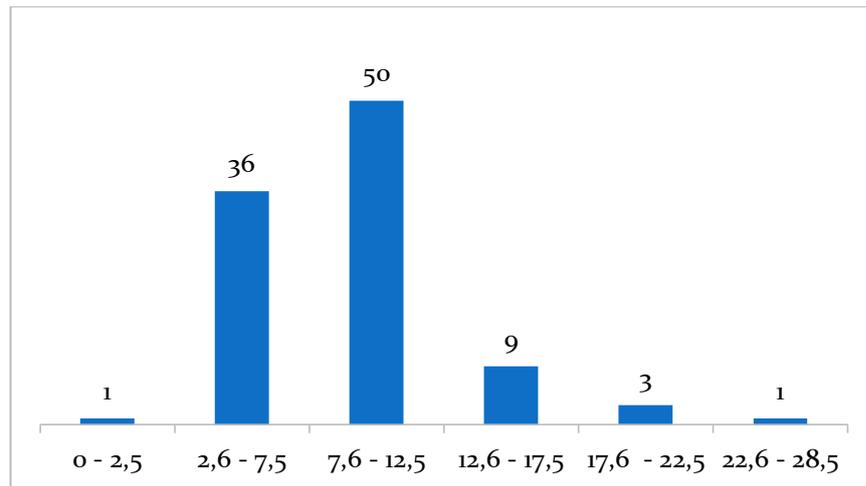
A Figura 37 representa a distribuição dos comprimentos dos nanocristais de Tucum. Os valores encontrados estão entre 50 nm e 350 nm. O comprimento médio dos nanocristais é de 188 nm +/- 60 nm, com 77% dos valores concentrados entre 100 nm e 250 nm.

**Figura 37:** Distribuição dos comprimentos em %

A Figura 38 apresenta os diâmetros encontrados e possuem valores distribuídos na faixa entre 7,47 nm e 32,66 nm e apresentam uma média em seu diâmetro de 16,6 +/- 5 nm, com 86% dos valores concentrados na faixa de 10 a 25 nm

**Figura 38:** Distribuição dos diâmetros em %

Na Figura 39 são fornecidos os valores de dispersão da razão de aspecto dos nanocristais de Tucum onde é observado que 86% dos valores encontram-se entre 10 e 25 com uma média em seus valores de 11,5 +/- 3.

**Figura 39** – Distribuição da razão de aspecto dos NCC's do Tucum

Quando encontrados valores elevados de razões de aspecto torna-se possível a utilização destes nanocristais como reforço em matrizes poliméricas e os nanocompósitos obtidos devem apresentar propriedades superiores em sua resistência mecânica e podem ter sua estabilidade térmica melhorada mesmo estando a baixas concentrações (TEIXEIRA, 2010). O valor mínimo de razão de aspecto para que o nanocristal de celulose seja considerado viável como agente de reforço em matriz polimérica é de 10 o que facilita a formação de uma rede de percolação do reforço/matriz. Conforme os resultados obtidos de razão de aspecto dos NCC's extraídos das fibras do Tucum, os mesmos poderão ser utilizados como fase de reforço em nanocompósitos (SOUZA, 2015). O limiar de percolação foi calculado de acordo com a equação 1 e chegou-se ao valor de 4,21% (HABIBI, 2010)

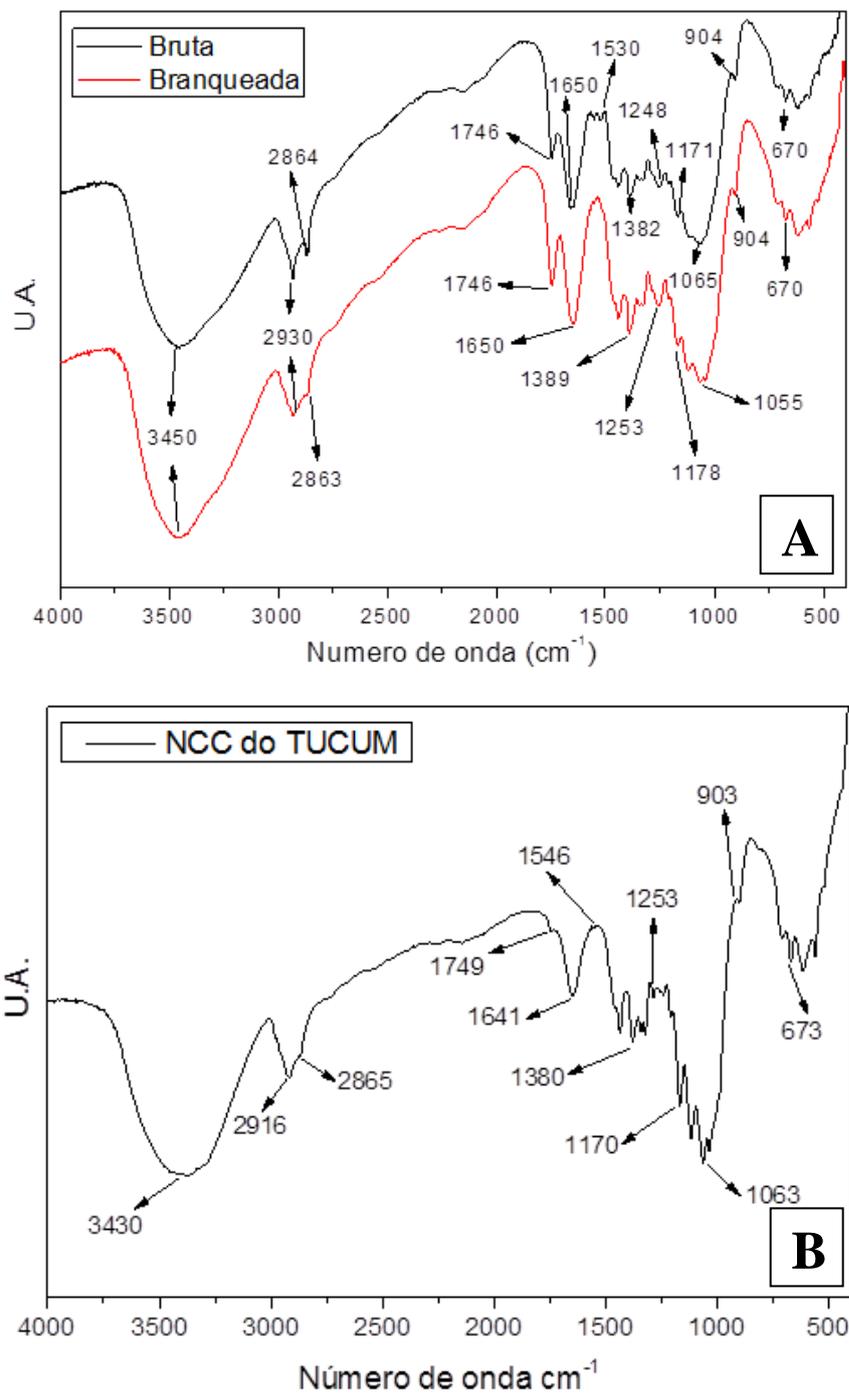
#### **4.1.1.5. Análise da Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para as fibras brutas, branqueadas e NCC's**

As fibras brutas e branqueadas, assim como os NCC's extraídos do Tucum foram submetidos a análise da Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada do Fourier (FTIR) que é uma ferramenta que possibilita investigar a presença ou não de grupos funcionais característicos de cada amostra através das vibrações das ligações químicas entre os átomos, geradas pela energia das frequências dos feixes de luz infravermelho e posterior identificação da efetividade do processo de hidrólise alcalina no que tange a remoção de

hemicelulose, e dos componentes não celulósicos como: lignina, proteínas e extrativos (LIMA, 2016.; CESAR, 2013.; ALMEIDA 2009).

Os espectros obtidos com suas respectivas bandas são apresentados nas Figuras 40 (A) e (B) e os valores atribuídos aos movimentos vibracionais relacionado ao número de onda estão na (Tabela 5).

**Figura 40:** Espectros de FTIR das fibras brutas e branqueadas do Tucum



**Tabela 5** – Modos vibracionais observados nos espectros e suas atribuições

ATRIBUIÇÕES	TUCUM BRUTO (cm <sup>-1</sup> )	TUCUM BRANQUEADO (cm <sup>-1</sup> )	NCC do TUCUM (cm <sup>-1</sup> )
$\gamma$ OH intra e intermoleculares – celulose e hemicelulose	3450	3450	3430
$\gamma$ CH – celulose, triglicerídeos, ésteres, ácidos graxos, ácidos resinosos e esteróis	2930	2930	2916
$\gamma$ CH <sub>2</sub> assimétricos – hemicelulose, triglicerídeos, ácidos graxos, resinosos e esteróis	2864	2863	2865
Vibrações de valência de C=O de grupos acetil e grupos COOH e de $\gamma$ C=O em cetonas não conjugadas, carbonilas e grupos éster	1746	1746	1749
Adsorção de água, vibração e dobramento dos grupos OH da celulose, C-O conjugado	1650	1650	1651
Vibrações do anel aromático presente na lignina (C=C)	1530	---	---
$\delta$ CH <sub>2</sub> simétrico de celulose, hemicelulose, $\delta$ CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> de triglicerídeos e ácidos graxos	1440	1440	1440
$\delta$ CH – celulose, hemicelulose, lignina e $\delta$ OH fenólico – lignina	1382	1389	1380
$\delta$ COH no plano celulose, vibração CH aromático – lignina	1248	1253	1253
$\gamma$ COC de ligação $\beta$ -glucosídica – celulose	1171	1178	1170
$\gamma$ assimétrico COC – cadeia de arabinose – hemicelulose e $\gamma$ assimétrico COC – celulose	1065	1055	1063
$\gamma$ COC de ligação $\beta$ - glucosídica, $\gamma$ CCO e $\gamma$ CCH – celulose	904	904	903
$\gamma$ COH fora do plano – celulose	670	670	673

FONTE: (CESAR, 2013.; LIMA, 2016.; REN e SUN, 2010.; PENG et. al.; ALMEIDA, 2009.; GURGEL, 2007.; SILVERSTEIN et. al., 2007)

Para as bandas de comprimento de onda que encontram-se próximos a  $3450\text{cm}^{-1}$  e  $2916\text{cm}^{-1}$  os três espectros estão com a intensidade de seus picos semelhantes. A presença desses picos nessas regiões está atribuído aos grupos (O-H) das ligações inter e intramolecular nas cadeias de celulose em  $3420\text{cm}^{-1}$  e aos modos vibracionais para os estiramentos das ligações de (C-H) da celulose em  $2930\text{cm}^{-1}$  (REIGOTA, 2013)

As bandas obtidas no número de onda  $2864\text{cm}^{-1}$ , para os espectros das fibras brutas,  $2863\text{cm}^{-1}$  para as fibras branqueadas e  $2865\text{cm}^{-1}$  para os NCC's confirmam a presença de hemicelulose residual mesmo após o processo de branqueamento das fibras, pois se referem ao modo vibracional do estiramento das ligações de (CH<sub>2</sub>) dos grupos que constituem a hemicelulose.

O espectro mostra uma banda bem definida de número de onda  $1530\text{cm}^{-1}$  referentes a vibrações do anel aromático presente na lignina (C=C) para a amostra de fibras brutas e a mesma banda referente a tal número de onda não é identificada no espectro das fibras branqueadas nem dos NCC's. Já o número de onda  $1746\text{cm}^{-1}$ , a amostra bruta apresenta um pico menos intenso quando comparado com o mesmo número de onda da amostra branqueada e ainda menor quando comparado com o NCC. Estes resultados indicam que o processo de branqueamento e hidrólise ácida das fibras foi efetivo na remoção da lignina das fibras do Tucum, pois demonstram haver uma maior quantidade de hemicelulose nas fibras devido a intensidade das bandas serem maiores quando comparados com os valores da lignina (LIMA, 2016).

Na banda onde o número de onda é de  $1248\text{cm}^{-1}$  nas fibras brutas e  $1253\text{cm}^{-1}$  para as fibras branqueadas e NCC's correspondem a deformação da ligação de (C-OH) da celulose e também, vibrações em (C-H) referentes aos anéis aromáticos da lignina. Nesses números de ondas é evidenciado uma maior intensidade no espectro das fibras brutas, este fato é atribuído a presença de uma maior quantidade de lignina que nas branqueadas (ADEBAJO e FROST, 2004).

Em  $1171\text{cm}^{-1}$  para as fibras brutas,  $1178\text{cm}^{-1}$  para as fibras branqueadas e  $1170\text{cm}^{-1}$  para os NCC's o modo vibracional é atribuído aos grupos funcionais éteres das ligações  $\beta$ -glicosídicas, assim como o número de onda na faixa de  $904\text{cm}^{-1}$  para as fibras brutas e branqueadas e 903 para os nanocristais de celulose. Em todos os espectros foi observada a presença de um pico bem definido (LIMA, 2016; SIQUEIRA et al., 2010).

#### 4.1.1.6. Análise de difração de raio-X (DRX)

As amostras brutas, branqueadas e os NCC's extraídos do Tucum foram submetidas a análise de difração de raios-X, para que fosse possível determinar o índice de cristalinidade das amostras antes e após o branqueamento e também após o processo de hidrólise ácida.

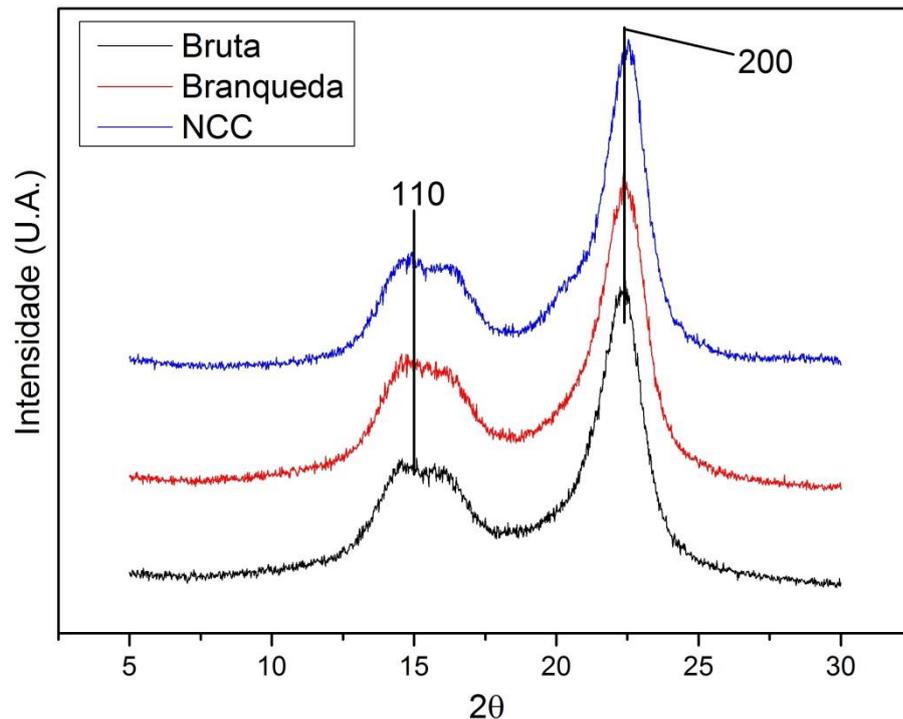
A celulose pode apresentar quatro polimorfos, celulose tipo I, II, III, e IV e que podem ser caracterizados por difração de raios-X (DEFRESNE, 2008).

Os picos encontrados em  $2\theta$  de aproximadamente  $15^\circ$  e  $23^\circ$ , conforme (Figura 42), indicam a presença da celulose tipo I tanto nas fibras naturais, branqueadas assim como nos NCC's e são atribuídos aos picos (110) e (200). O método mais utilizado para cálculo da cristalinidade é o de Segal que estão descritos em vários trabalhos (OKSMAN, 2011; MARTINS, 2011; DE MENEZES et. al., 2009(a)).

Para o cálculo foi adotado o pico em  $2\theta \sim 23^\circ$  como conteúdo cristalino e amorfo e o pico  $2\theta \sim 18^\circ$  como conteúdo amorfo. A aplicação desse método compreende que o material amorfo apresente a mesma intensidade de espalhamentos nas duas regiões e a celulose cristalina não contribui para a intensidade em  $2\theta \sim 18^\circ$  (TAIPINA, 2012). A fórmula utilizada foi a de número 11, conforme segue abaixo (SEGAL, 1959):

$$I_c = ((I_{002} - I_{am}) / I_{002}) * 100 \quad (11)$$

Onde:  $I_{002}$  = intensidade no máximo de difração e  $I_{am}$  = intensidade de difração da fase amorfa.

**Figura 42:** Difratograma das fibras brutas e branqueadas e NCC

O índice de cristalinidade das fibras brutas, branqueadas e dos NCC's estão presentes na (Tabela 7). Embora as imagens obtidas antes e depois do processo de branqueamento evidenciem uma grande modificação na morfologia das fibras, o índice de cristalinidade para as fibras brutas em comparação com as fibras após o processo de branqueamento teve uma variação de apenas 1,5%. Apesar dos valores encontrados não serem significativos após o processo de branqueamento, os resultados do FTIR evidenciam uma redução do conteúdo amorfo com a diminuição de intensidade relativa das bandas referentes a estrutura de hemicelulose e também as bandas referentes a estrutura da lignina. (ZHAO, 2007, TAIPINA et al. 2012).

**Tabela 7:** Cristalinidade das fibras do Tucum e NCC

TUCUM	Ic (%)
Bruto	75,0
Branqueado	77,5
NCC	82,0

As imagens obtidas antes e depois do processo de hidrólise ácida evidenciam uma grande modificação na morfologia das fibras quando comparadas com os NCC's do Tucum, Figura 43, o índice de cristalinidade dos nanocristais tem um aumento em comparação com as fibras branqueadas o que confirma a efetividade do processo.

**Figura 43:** Fibras de Tucum antes e após hidrólise ácida respectivamente



Os valores encontrados após o processo de hidrólise ácida são considerados significativos onde os resultados do DRX evidenciam que não houve nenhuma mudança na estrutura cristalina da celulose após o procedimento, ocorrendo a remoção total de componentes amorfos. (ZHAO, 2007, TAIPINA et al., 2012)

Quando o  $I_c$  é comparado com outras fibras similares como por exemplo o sisal, onde a mesma possui um  $I_c = 80\%$ , (TEODORO, 2011) podemos verificar que a cristalinidade dos NCC's extraídos do Tucum é muito próxima. O que pode influenciar a variação de  $I_c$  das fibras branqueadas e os NCC's é o tempo de hidrólise, que neste trabalho foi de aproximadamente de 15 minutos, onde um menor tempo de extração promove a separação dos nanocristais sem a degradação das cadeias e da estrutura cristalina da celulose. Para tempos de extração maiores ou iguais a 30 minutos (independentemente da temperatura), as cadeias de celulose sofrem degradação, conforme mostram os valores de  $I_c$  já reportados na literatura (TEODORO, 2011; ROSA, et al., 2010), concluindo-se que as condições de preparação regem consideravelmente as propriedades das partículas de celulose. Complementando tal afirmação, espera-se que um prolongado ataque ácido possa “dissolver” não somente as moléculas amorfas, mas também destruir zonas cristalinas (ROSA et al., 2010).

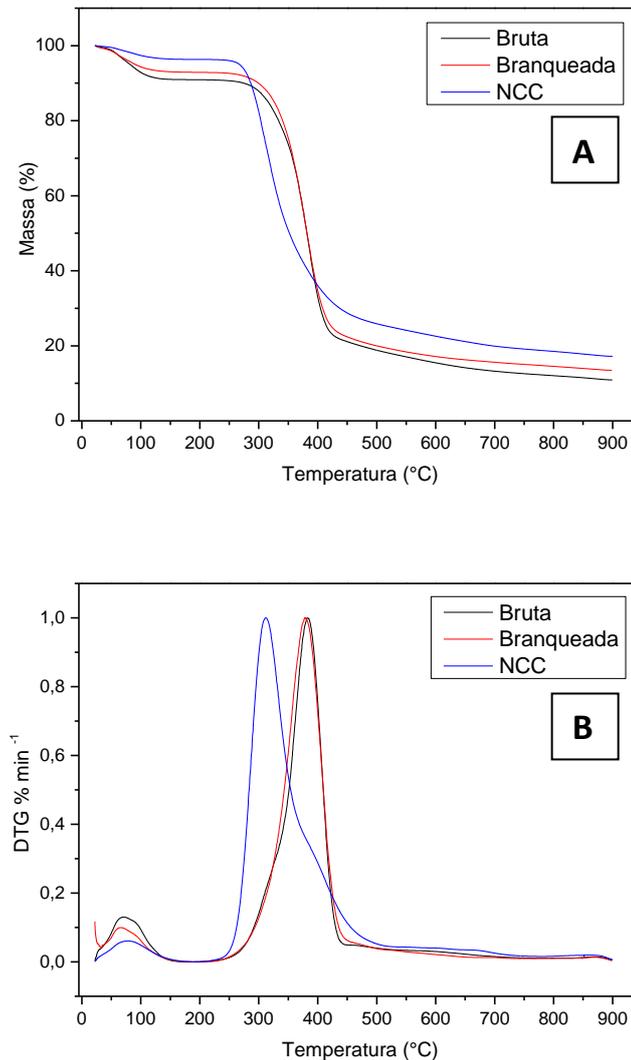
#### **4.1.1.7. Análise Termogravimétrica (TG)**

A Figura 41 mostra as curvas de TG e DTG das fibras brutas, branqueadas e NCC. Os teores de cinzas aproximados que são equivalentes a 12,4% para a fibra bruta, 14,9% para as fibras branqueadas e 18,9% para os NCC's.

A quantidade de resíduos pode ser alterada devido a alguns fatores, tais como: nanopartículas agregadas, uma maior quantidade de extremidades livres nas cadeias

celulósicas, aumento da cristalinidade nas fibras branqueadas conforme detectado no DRX. Com o aumento da cristalinidade, há um aumento na quantidade de carbono presente na estrutura, portanto, a formação de resíduos também aumenta quanto maior foi o teor de carbono (TEIXEIRA, 2010)

**Figura 41:** (A) TG e (B) DTG das fibras brutas, branqueadas e NCC's do Tucum



Devido às diferenças estruturais entre celulose, hemicelulose e lignina, estes se decompõem em diferentes temperaturas (ROMAN, 2004).

Nas curvas TG e -DTG (Figuras 41A e 41B), dois são os eventos que podem ser notados no processo de decomposição das fibras.

O primeiro pico com variação entre 66 e 75 °C, é atribuído a perda de água e de moléculas com baixa massa molar presentes nas fibras. O segundo evento com pico que

ocorre entre 310 e 383 °C é atribuído à despolimerização da hemicelulose e à clivagem das ligações glicosídicas da celulose (ABRAHAM, 2011)

A hemicelulose degrada na faixa entre 198 a 315°C; a celulose tem início 220 e estende-se até 400°C e a lignina começa a degradar à 300°C, onde a degradação ocorre lentamente. Deste modo, o desaparecimento deste pico com os tratamentos, indicou que os constituintes referentes a lignina foram removidos (JOSEPH et al., 2003; LEÃO et al., 2015).

A Tabela 6, mostra a  $T_i$ ,  $T_{pico}$  e  $T_f$  de cada uma das fibras analisadas assim como as respectivas perda de massa em cada etapa analisada.

**Tabela 6.** Propriedades térmicas antes e após branqueamento

<b>EVENTO</b>	<b>CONDIÇÕES DAS FIBRAS</b>	<b><math>T_i</math> (°C)</b>	<b><math>T_{pico}</math> (°C)</b>	<b><math>T_f</math> (°C)</b>	<b>PERDA DE MASSA (%)</b>
<b>(I)</b>	Bruta	22,32	71,35	131,14	7,95
<b>(I)</b>	Branqueada	23,04	66,73	130,25	7,02
<b>(I)</b>	NCC	30,10	75,75	148,56	3,62
<b>(II)</b>	Bruta	218,77	383,5	446,70	70,53
<b>(II)</b>	Branqueada	212,37	381,3	461,63	71,24
<b>(II)</b>	NCC	198,67	310,1	467,76	69,02

O segundo evento a  $T_i$  das fibras brutas é de 218,77°C e a  $T_f$  é de 446,70°C, para as fibras branqueadas a  $T_i$  é de 212,37°C e a  $T_f$  é de 461,63°C e para os NCC's a  $T_i$  é de 198,67°C e a  $T_f$  é de 467,76°C, nota-se que há uma diminuição quando são comparadas as temperaturas iniciais ( $T_i$ ) de degradação, este fato pode ser explicado devido aos processos de remoção aos quais as fibras passaram e estarem isentas de lignina, assim como a presença de grupos sulfatos residuais provenientes do processo de hidrólise ácida fazendo com que os NCC's tenham uma menor estabilidade térmica em relação as fibras brutas e branqueadas (REIGOTA, 2013).

Nesta faixa de temperatura, ocorre a desidratação e decomposição das unidades glicosídicas presentes na celulose e hemicelulose. Posteriormente, quando ocorre o aumento da temperatura a lignina começa a ser afetada devido a mesma ser constituída basicamente de grupos aromáticos, caracterizando assim, uma maior resistência térmica quando comparadas com a celulose e a hemicelulose (SIQUEIRA, 2009; DUFRESNE, 2012).

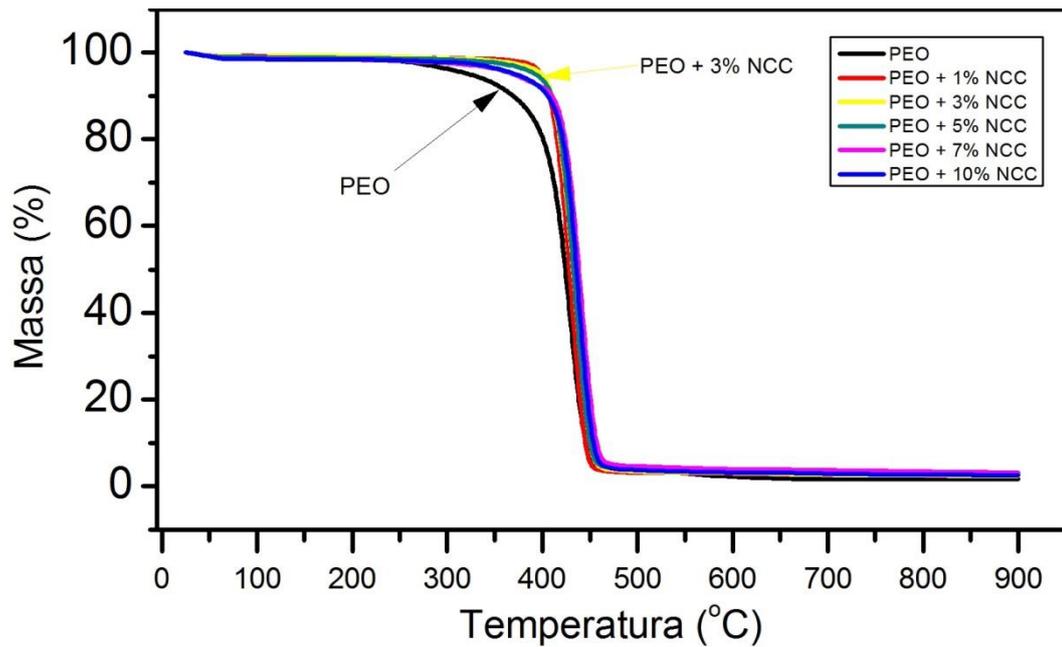
A partir de 440°C pode ser atribuído à oxidação e à degradação de resíduo carbonizado até o máximo medido que foi de 900°C (LEÃO, 2015)

## 4.2. Caracterização da Matriz e dos Nanocompósitos

### 4.2.1. (TG e DTG) Matriz e Nanocompósitos (PEO) + NCC's

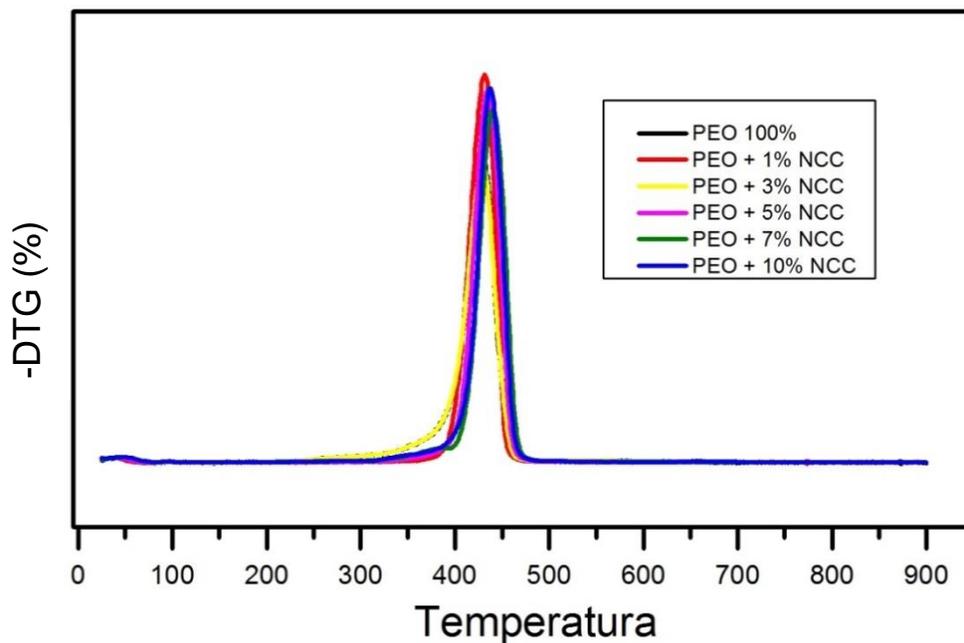
As curvas de TG e DTG da matriz e dos nanocompósitos de polioxietileno com nanocristais de celulose extraídos do Tucum (PEO+NCC) podem ser vistos nas (Figuras 44 e 45).

**Figura 44:** Curvas TG dos Nanocompósitos (PEO+NCC)



-DTG (%)

**Figura 45:** Curvas DTG dos Nanocompósitos (PEO+NCC)



A degradação de polímeros, assim como dos nanocompósitos são uma consequência da cisão das cadeias poliméricas. No processo de degradação da matriz e dos nanocompósitos ficou evidente a presença de dois eventos distintos, em que os mesmos são denominados eventos (I), (II). Estes eventos se referem a faixas de temperatura em que ocorre a perda de massa significativa tanto na matriz quanto nos NC's em função da degradação dos componentes presentes em suas estruturas.

Os resultados da degradação térmica para a matriz pura mostram que, a degradação será a decomposição de unidades oxido de etileno com início em torno de  $\sim 220^{\circ}\text{C}$ , enquanto que o início de degradação dos NCC's é de aproximadamente  $\sim 198^{\circ}\text{C}$  e quando são adicionados os nanocristais de celulose a matriz polimerica, a temperatura de inicio de degradação começa a partir de  $\sim 300^{\circ}\text{C}$ , ou seja, com a adição dos nanocristais à matriz, ambos tem sua estabilidade térmicas melhoradas e a temperaturas mais baixas nos nanocompósitos estão relacionadas com a degradação dos NCC's seguidas da degradação da matriz polimérica de PEO (ABRAHAM, 2013).

Nas curvas de DTG podem ser observadas as temperaturas iniciais ( $T_i$ ), temperatura máxima de degradação ( $T_{pico}$ ) e finais ( $T_f$ ) em cada evento. Com a TG, observa-se a perda de massa da matriz e dos nanocompósitos em cada evento para todas as amostras assim como a porcentagem de massa residual após o final da análise. Todas as curvas TG podem ser vistas no (Anexo 1) e DTG podem ser vistas no (Anexo 2).

Na Tabela 8, estão apresentados os valores de temperatura inicial ( $T_i$ ), temperatura de pico ( $T_p$ ) e temperatura final ( $T_f$ ) e a porcentagem de perda de massa referente a cada evento, assim como a porcentagem residual de cada amostra.

**Tabela 8:** Temperatura inicial (Ti), temperatura de pico (Tp), temperatura final (Tf) e a perda de massa para os eventos I e II dos Nanocompósitos

CONDIÇÕES dos FILMES (%) PEO/NCC	EVENTO	Ti (°C)	Tpico (°C)	Tf (°C)	PERDA DE MASSA (%)
100/0	I	25,83	44,60	71,92	1,16
	II	223,43	429,21	468,46	93,45
				Massa residual	1,59
99/1	I	24,98	40,13	57,72	0,79
	II	337,08	430,78	479,63	95,9
				Massa residual	2,45
97/3	I	25,07	40,04	78,41	0,64
	II	339,61	434,04	480,93	96,05
				Massa residual	2,55
95/5	I	24,81	40,59	61,28	0,99
	II	333,09	434,04	484,19	95,08
				Massa residual	2,82
93/7	I	24,93	48,35	73,23	1,39
	II	302,48	439,91	488,75	94,05
				Massa residual	3,07
90/10	I	24,73	46,35	76,74	1,46
	II	299,88	438,61	490,05	94,85
				Massa residual	3,54

As curvas TG e DTG apresentadas nas (Figuras 44 e 45) e os dados da (Tabela 8) evidenciam um decréscimo em suas massas que variam de 0,64% a 1,46% que ocorrem em uma faixa de temperatura que varia entre 24,73°C a 78,41°C. Esta perda de massa corresponde ao evento I e esta relacionada à evaporação de água adsorvida pelos filmes e nanocompósitos (LI et. al.; 2009; REIGOTA, 2013). Nos nanocompósitos com concentrações iguais a 99/1, 97/3 e 95/5 houve uma menor perda de massa quando comparados com a matriz, isso ocorreu devido a menor adsorção de água pelas amostras, por que a quantidade de amostra em gramas analisada em cada um desses casos estava menor que as restantes.

Entre as temperaturas máxima de 78 °C onde termina o evento I, até aproximadamente 300 °C onde se inicia o evento II nos nanocompósitos as amostras apresentaram pequena perda de massa, indicando a boa de estabilidade térmica do nanomaterial. Esta faixa de temperatura evidenciada é maior que a faixa de temperatura encontrada no filme de PEO puro, chegando a 32%, onde a temperatura de início de degradação da matriz de PEO começa em 223 °C, assim como a temperatura inicial de degradação dos NCC's extraídos do Tucum

que foi de 198 °C. Portanto os nanocompósitos apresentam maior estabilidade térmica quando comparados com a fase de reforço e a matriz separadamente.

Entre as temperaturas aproximadas de 223,4 °C e 468,4 °C, para a matriz de PEO puro, houve a menor perda de massa, com aproximadamente 93,4%. Essa perda está provavelmente associada ao surgimento significativo de formação de grupos finais altamente oxigenados (peróxidos ou radicais) nas estruturas da cadeia polimérica sugerindo uma degradação por cisão oxidativa (YANG, 1996; NING, 2013)

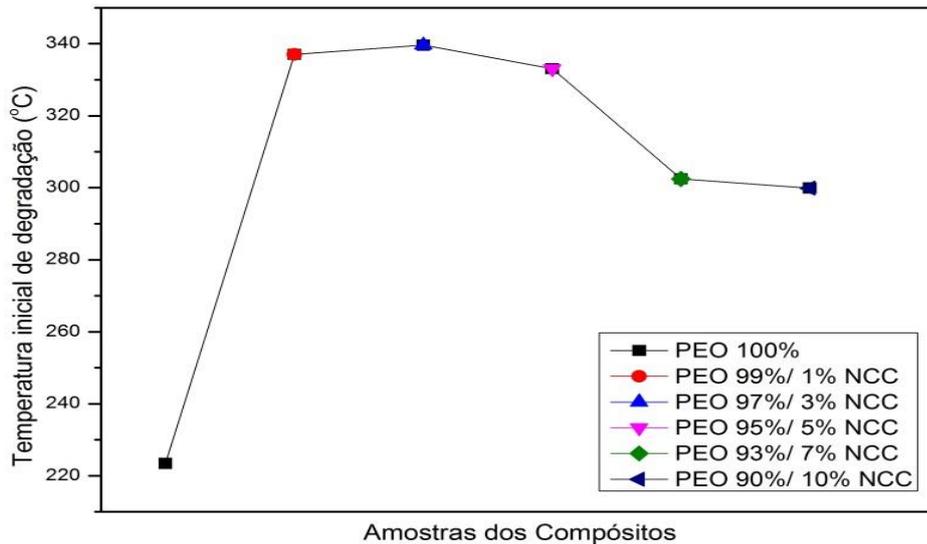
O PEO em questão foi utilizado por OLIVEIRA em suas pesquisas com fármacos e a degradação obtida por ele foi de 93,33% com a (Tonset) obtida de 420 °C, o que ficou próximo dos dados obtidos neste trabalho, onde a (Tonset) foi de 402 °C (OLIVEIRA, 2010).

Entre as temperaturas de 299 °C a 490 °C para os nanocompósitos, ocorreu a maior perda de massa, variando entre 94,05% e 96,05%. Este segundo evento, corresponde a degradação da celulose envolvendo reações de despolimerização, desidratação e decomposição de unidades glicosídicas (REN e SUN, 2010; REIGOTA, 2013). Este segundo evento assim como na matriz isenta de nanocristais também pode estar associado ao surgimento de peróxidos ou radicais onde pode ocorrer uma degradação oxidativa (YANG, 1996; NING, 2013).

Com relação à porcentagem residual que variou de 2,45% a 3,54%, a mesma aumentou a medida que foi aumentado a porcentagem de NCC's na amostra, portanto quando há um aumento do teor de carbono presente na nanoestrutura conseqüentemente a formação de resíduos também aumenta (TEIXEIRA, 2010).

A Figura 46 faz um comparativo das temperaturas de início de degradação (Ti) da matriz de PEO e os nanocompósitos PEO+NCC's de Tucum com suas respectivas porcentagens de concentrações.

**Figura 46:** Temperatura de início de degradação do PEO e PEO+NCC



Após a análise da (Figura 46), é possível visualizar que a estabilidade térmica dos nanocompósitos são melhoradas somente até certa concentração de NCC's na matriz polimérica, no caso a concentração que apresentou maior estabilidade foi a de 3% de NCC.

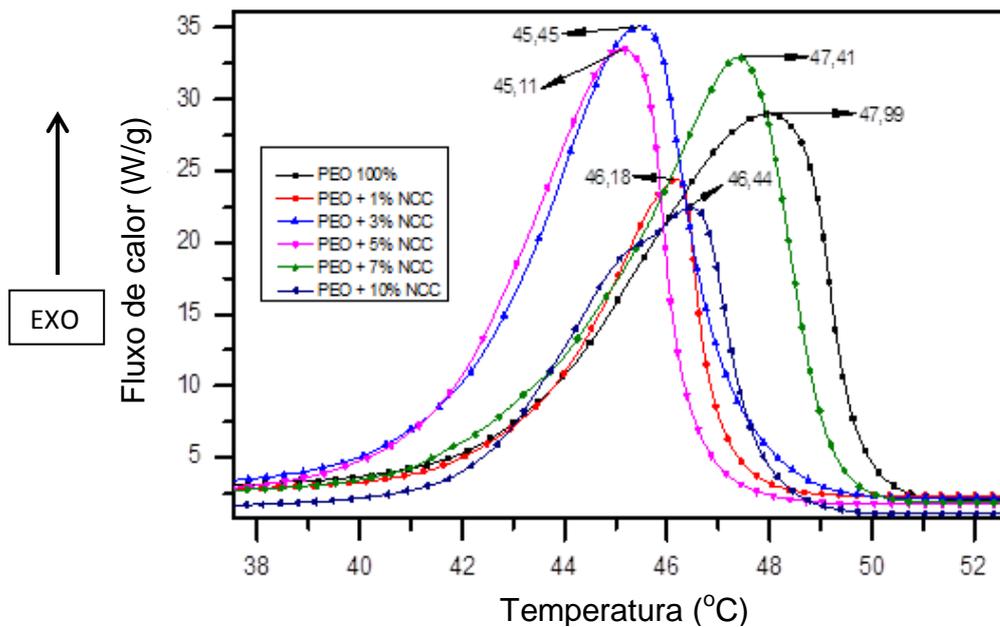
Em porcentagem de massa abaixo de 3%, o nanomaterial PEO/NCC's desempenha um papel importante no aumento da resistência térmica mesmo que a nanocelulose possua estabilidade térmica menor. A diminuição da estabilidade térmica em porcentagem de enchimento mais elevada é devido à fração de volume crítico e ao valor do limiar de percolação que é de 6,1%, além da aglomeração concentrada de enchimento (HABIBI, 2010). Com o aumento da porcentagem de NCC's, há uma tendência das partículas da matriz polimérica em criar espaços, onde é inserido uma maior quantidade de componente menos estável termicamente os nanocristais de celulose, durante o processo de formação do nanocompósito. A interação da matriz com o reforço sofre uma diminuição devido à maior interação reforço-reforço, é o que acontece com os nanocompósitos com concentrações acima de 6% de NCC's onde a estabilidade térmica começa a decair e ficando mais evidente nas concentrações de 7% e de 10% de nanocristais (ABRAHAM, 2013).

Portanto, podemos chegar a conclusão em se tratando de estabilidade térmica o melhor composição a ser considerada é a de proporção 97% de PEO / 3% de NCC's.

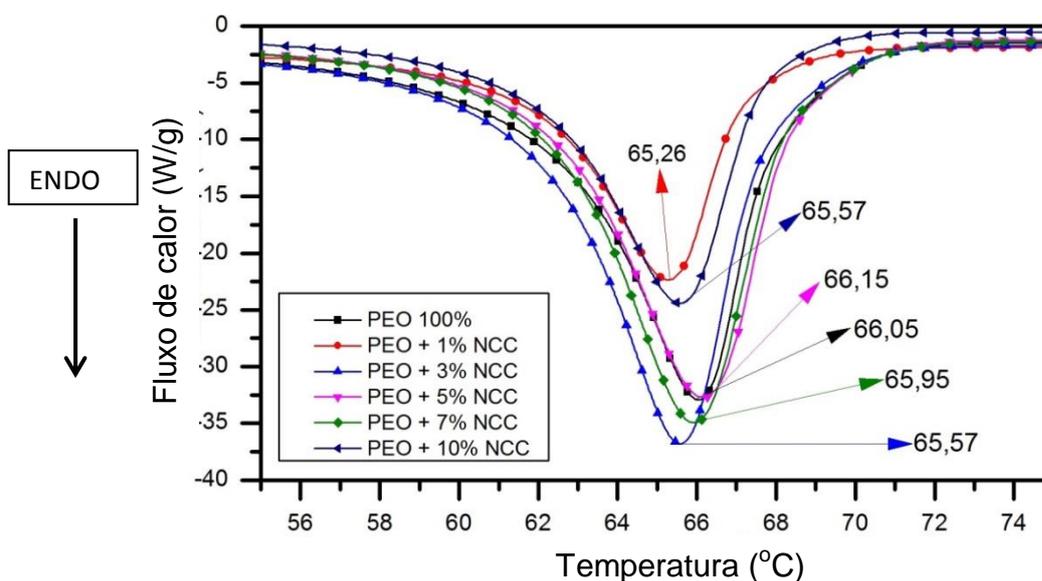
#### 4.2.2. Caloria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 47 mostra os termogramas DSC do resfriamento dinâmico de cristalização da matriz PEO puro e dos nanocompositos com concentrações variando entre 1%, 3%, 5%, 7% e 10% em massa de NCC's de Tucum. Já a Figura 48 mostra a entalpia de fusão da matriz de PEO e dos respectivos nanocompósitos.

**Figura 47:** Termogramas (DSC) da matriz de PEO e dos nanocompósitos sob resfriamento



**Figura 48:** Termogramas (DSC) de entalpia padrão de fusão não isotérmica da matriz de PEO e dos nanocompósitos para o 1º aquecimento



Após a análise das curvas de DSC na matriz de PEO e dos nanocompósitos, os valores da temperatura de fusão ( $T_m$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ), grau de cristalinidade aparente ( $X_c$ ) e grau de cristalinidade com fração corrigida ( $X_p$ ) são encontrados na Tabela 9.

O  $X_c$  corresponde ao grau de cristalinidade aparente dos filmes calculados a partir da entalpia de fusão por grama de composto ( $\Delta H_m$ ), enquanto que  $X_p$  que é a fração corrigida foi obtido a partir do calor de fusão por grama de POE no nanocomposito. Foi observado que a medida que aumenta a concentração de NCC's menor fica o índice de cristalinidade do PEO nos nanocompósitos. Este fato poderia ser atribuído a um fenômeno estérico durante o crescimento de uma formação esferulítica do PEO em um final de cadeia celulósica como fase dispersa de acordo com a diminuição da  $T_m$ .

**Tabela 9:** Transições térmicas ( $\Delta H_m$ ), ( $T_m$ ) e Índices de cristalinidade aparentes ( $X_c$ ) e corrigidos ( $X_p$ ) para a matriz de PEO e nanocompósitos obtidos via DSC.

PEO/NCC (%)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$X_c$	$X_p$
<b>100/0</b>	180,5	66,05	0,88	0,88
<b>99/1</b>	178,9	65,57	0,87	0,86
<b>97/3</b>	176,1	66,15	0,86	0,83
<b>95/5</b>	169,9	65,95	0,83	0,79
<b>93/7</b>	121,9	65,57	0,59	0,55
<b>90/10</b>	94,58	65,26	0,46	0,41

$\Delta H_m^\circ$  para PEO 100% cristalino utilizado foi de  $205 \text{ J}^* \text{g}^{-1}$

Com os resultados obtidos não foi possível identificar com clareza a transição vítrea ( $T_g$ ) para os filmes, porem os resultados de DMTA apontaram que não ocorreu nenhuma mudança significativa na ( $T_g$ ) com a incorporação dos NCC's nos filmes, onde o seu valor ficou em torno de  $-60^\circ\text{C}$ . A temperatura de fusão ( $T_m$ ), encontrada é praticamente constante com as concentrações utilizadas de até 5% em massa de NCC's. No entanto, para concentrações acima de 5% o valor de  $T_m$  tende a diminuir significativamente. (NISHIO, 1989; GUO, 1999).

A diminuição da  $T_m$  pode ser atribuída a dois efeitos. O primeiro é um fenômeno morfológico e pode estar relacionado a uma diminuição do tamanho dos cristalitos do PEO devido à formação de uma rede de celulose percolada dentro da matriz, principalmente para

interações significativas altas que podem ser estabelecidas principalmente em alto nível de concentração de NCC's. Portanto, o crescimento esferulítico do PEO poderia ser restringido o que pode ser evidenciado por uma menor temperatura de início de cristalização. O segundo efeito pode ser originado das fortes interações esperadas entre o oxigênio do éter presentes no PEO e de grupos hidroxila dos NCC's, devido a grande área superficial dos nanocristais (DUFRESNE, 2004; KONDO, 1994).

Após a análise dos termogramas, pode ser notado que tanto a temperatura de cristalização quanto a temperatura associada ao início da cristalização tiveram os seus valores diminuídos à medida que aumentou a concentração de NCC's de Tucum. Este fato pode ser atribuído a um efeito anti-nucleação da fase de reforço. Em teoria, a taxa de nucleação é o produto de transporte de massa e parâmetros de nucleação (SAMIR, 2004; VAN KREVELEN DW et. al., 1990). O fator de transporte está relacionado à autodifusão das cadeias onde dois fenômenos poderiam explicar o efeito anti-nucleação dos NCC's:

O primeiro é devido à forte afinidade das moléculas de PEO com a superfície reativa da celulose. Este efeito de ligação deve resultar em uma estrutura molecular que restringe a mobilidade das cadeias de PEO em contato com a superfície dos nanocristais de celulose. Com a área superficial específica muito elevada dos NCC's, a mobilidade fica prejudicada podendo ser forte o suficiente para afetar a autodifusão da cadeia polimérica da matriz.

A segunda explicação poderia ser o aumento esperado da viscosidade polimérica atribuído a presença de nanocristais de celulose. Esta viscosidade quando elevada pode induzir um aumento da energia de ativação da difusão das ligações.

Embora as duas explicações mencionadas possam estar ocorrendo simultaneamente na anti-nucleação, resultados semelhantes relatados por (BONINI, 2000) para nanocristais de celulose reforçados com polipropileno isotático nos levam a apoiar a segunda explicação (BONINI, 2000; SANCHEZ, 2004).

O grau de cristalinidade dos filmes de PEO e compósitos foi calculado usando o calor de fusão determinado a partir das medições de DSC e a correspondente a um PEO 100% cristalino relatado em outro trabalho. (DUFRESNE, 2004). Para o cálculo da cristalinidade foram utilizadas as equações 13 e 14.

$$X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^0$$

equação 13

Onde:  $X_c$  = grau de cristalinidade aparente,  $\Delta H_m$  = calor de fusão e  $\Delta H_m^0$  = calor de fusão para PEO 100% cristalino que tem o valor de  $205 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  (DUFRESNE, 2004)

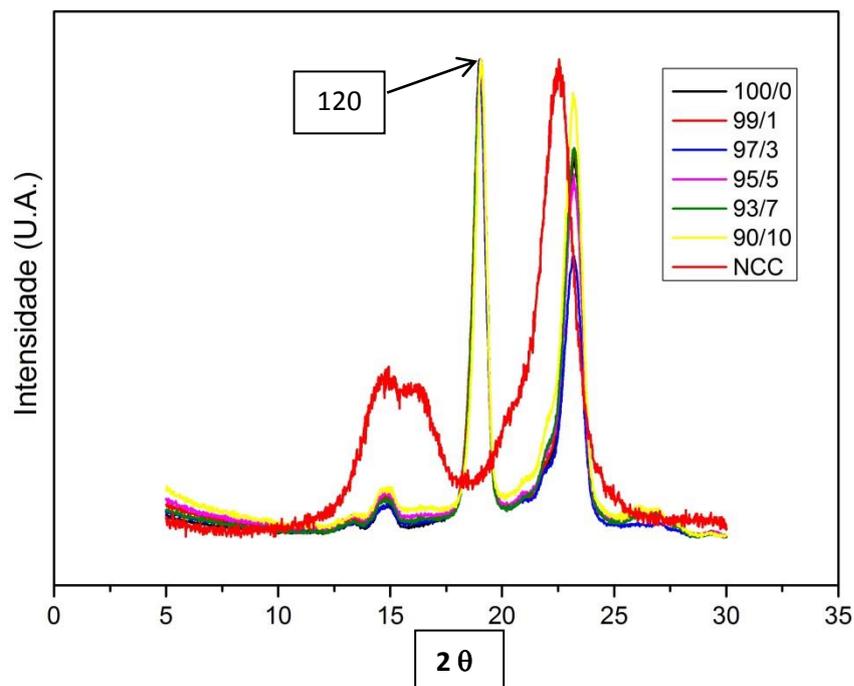
$$X_p = X_c / w \quad \text{equação 14}$$

Onde:  $X_p$  = grau de cristalinidade corrigido e  $w$  = é a fração em peso de polímero da matriz presente no nanocompósito.

#### 4.2.3. Análise de difração de raios-X (DRX)

As amostras de filmes de PEO assim como, os nanocompósitos foram submetidas a análise de difração de raios-X, e comparados com o padrão de cristalinidade dos NCC's do Tucum para que determinar uma possível variação nas intensidades dos picos cristalinos tanto nas amostras de PEO puro e com 1%, 3%, 5%, 7% e 10% de NCC's extraídos da fibra de Tucum. A Figura 49 evidência a comparação dos difratogramas que foram obtidos para o PEO puro, NC's e NCC's.

**Figura 49:** DRX dos filmes de PEO, PEO+NCC's e NCC's



Conforme os padrões de difração de raios-X mostrados na (Figura 49), referentes ao filme de PEO puro, NC's com diferentes concentrações de nanocristais e dos NCC's extraídos

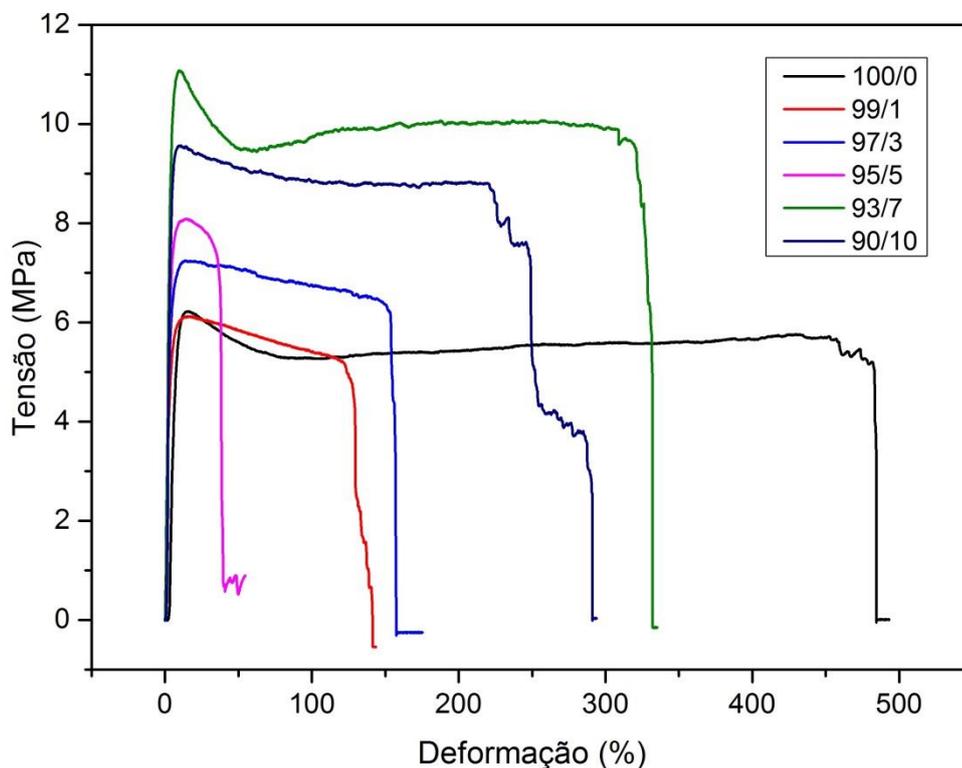
do Tucum pode ser constatado que quanto maior é a concentração de nanocristais de celulose maior é a intensidade dos picos localizados em  $15^\circ$  e  $23^\circ$  (DUFRESNE, 2005).

As posições angulares dos picos cristalinos do PEO e o nanocompósitos em torno de ( $2\theta \sim 19^\circ$ ) são muito próximas, uma vez que a variação é no máximo  $0,1^\circ$ . Esta diferença não é significativa e corresponde a imprecisão de medição. Assim, em camadas de filmes muito finos, não há efeito dos nanocristais de celulose na estrutura cristalina do PEO. A largura do pico principal (plano (120)  $2\theta \sim 19^\circ$ ) varia ligeiramente na presença de NCC's. Este aumento da largura do pico pode indicar o aumento de o número de defeitos.

#### 4.2.4. Ensaio de Tração

A Figura 50 mostra a evolução da deformação nominal das amostras sob tração expressa em (%) versus a tensão nominal de tração, expressa em MPa, tanto para os filmes de PEO como para os compósitos PEO/NCC's com suas respectivas concentrações medidos a temperatura ambiente. A Tabela 10 fornece os valores obtidos durante o ensaio de tração para módulo de Young, variação de comprimento ( $\Delta L$ ), Tensão (MPa) para cada uma das amostras.

**Figura 50:** Resultados de ensaio de tração dos filmes de PEO e PEO+NCC's



**Tabela 10:** Valores obtidos durante o ensaio de tração

Amostra	Módulo de Young	Resistência a tração	Alongamento
	(Mpa)	(Mpa)	(%)
<b>PEO Puro</b>	166,41 +/- 20,18	5,95 +/- 0,48	521,74 +/- 92,78
<b>PEO+1%NCC</b>	207,50 +/- 11,28	6,01 +/- 0,33	113,78 +/- 20,85
<b>PEO+3%NCC</b>	233,15 +/- 15,05	6,96 +/- 0,72	157,13 +/- 24,63
<b>PEO+5%NCC</b>	241,84 +/- 19,21	8,63 +/- 0,71	61,14 +/- 12,32
<b>PEO+7%NCC</b>	342,15 +/- 19,29	10,39 +/- 0,83	275,16 +/- 101,23
<b>PEO+10%NCC</b>	413,23 +/- 37,67	10,77 +/- 0,97	302,21 +/- 83,87

Após análise dos resultados foi constatado que tanto o módulo Young, quanto a resistência à tração aumenta com o aumento da concentração de NCC's. Este fato pode ser explicado devido às forças de ligação de hidrogênio que mantêm a rede de nanocristais de celulose percolada rígida quando o limiar de percolação é alcançado e se mantendo assim, pois a interação entre o PEO e os NCC's é forte (FAVIER, 1995). Relatos descritos na literatura reportam que esse aumento das propriedades mecânicas são melhorados até certo ponto. Na maioria dos sistemas está em torno de 10% em massa (RUBIRA et. al, 2009), porem neste trabalho o limiar de percolação é de 6,1% em massa. Esta quantidade máxima está relacionada à dispersão dos NCC's na matriz, à interação matriz/NCC e ao L/d.

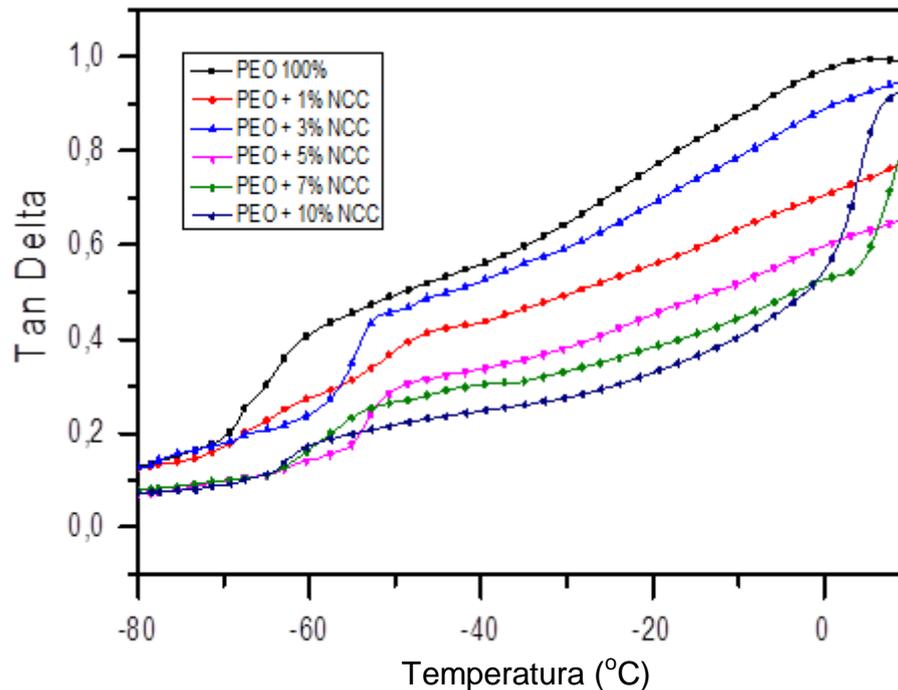
A aglomeração dos nanocristais em concentrações acima de 10% em massa pode causar a separação de fase no nanocompósito, o que compromete as propriedades mecânicas do material. Assim, a formação de nanocompósitos com concentrações acima de 10% em massa de NCC's e com distribuição homogênea é totalmente desejável, uma vez que as propriedades mecânicas aumentam à medida que aumenta a concentração de NCC's (DUFRESNE, 2000, CHAZEAU 2005).

#### **4.2.5. Análise Térmica Dinâmico-mecânica (DMTA)**

As medições mecânicas dinâmicas foram realizadas no equipamento DMA Q800 trabalhando no modo de tração. As amostras continham formatos retangulares com dimensões (comprimento/largura/espessura) de 15x6,5x0,04mm. As medidas foram realizadas com frequência de 1 Hz e com variação de temperatura entre -90°C e 50°C com taxa de

aquecimento de 3°C/min. A Figura 51 mostra a variação do Tan Delta em função da temperatura e a Tabela 11 mostra os respectivos valores obtidos durante a análise.

**Figura 51:** Curvas de DMTA dos filmes de PEO e PEO+NCC's



**Tabela 11:** Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e intensidade  $\text{Tan } \delta$

AMOSTRA	$T_g$ (°C)	$\text{Tan } \delta$
<b>PEO 100%</b>	-60,2	0,07
<b>PEO + 1% NCC</b>	-56,4	0,07
<b>PEO + 3% NCC</b>	-54,6	0,06
<b>PEO + 5% NCC</b>	-52,9	0,06
<b>PEO + 7% NCC</b>	-55,3	0,06
<b>PEO + 10% NCC</b>	-58,1	0,05

Após análise dos resultados pode ser observado que para o PEO puro evidenciou uma alteração a aproximadamente -60 °C (intensidade 0,07), que é atribuída à sua temperatura de  $T_g$ . O pico muda para uma temperatura mais alta e a intensidade ( $\text{Tan } \delta$ ) do pico é reduzida em todos os nanocompositos PEO/NCC's. O  $\text{Tan } \delta$  é uma medida de amortecimento viscoelástico que os materiais apresentam (CANEVAROLO, 2007).

O baixo  $\tan \delta$  após a adição de NCC's indica que os compósitos se tornam mais elásticos e menos energia é dissipada durante vibrações mecânicas (SAMIR, 2004). Isto é devido à presença de NCC's inseridos na matriz de PEO, que restringem substancialmente os movimentos da cadeia do polímero através de ações interfaciais entre fibra-matriz e, também, interações fibra-fibra incluindo as redes estruturais da fibra a alta concentrações.

Neste caso fica evidente que o aumento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) se deve à uma forte interação interfacial entre reforço e matriz com uma maior ocorrência de ligações de hidrogênio. Assim, mais energia é necessária para se obter o mesmo nível de movimento na estrutura dos nanocompósitos em relação ao PEO puro (XU, 2013). Resultados semelhantes foram encontrados em estudos de nanocompósitos de poliéster reforçados com nanocristais de tunicatos (SAMIR, 2004).

A temperatura de transição vítrea também pode ser influenciada pela cristalinidade do polímero, porque a fase cristalina restringe a mobilidade da fase amorfa. No entanto, o aumento da  $T_g$  neste trabalho não é devido a esse fato, porque a cristalinidade do PEO é reduzida após a adição de NCC's (XU, 2013).

## 5. CONCLUSÕES

Após análise dos resultados do processo de extração dos NCC's das fibras de Tucum, o mesmo pode ser considerado efetivo, devido à presença de grande quantidade de celulose encontrada em suas fibras. O processo de caracterização evidenciou que os nanocristais extraídos do Tucum possuem uma razão de aspecto em torno de 11,3 o que pode ser considerado bom uma vez que o mínimo aceitável é 10 (SOUZA, 2015). Assim como um comportamento térmico estável acima de 198 °C e um bom índice de cristalinidade de 82,5%. Com esses resultados, as fibras de Tucum podem ser consideradas uma fonte viável de extração de nanocristais de celulose, uma vez que as mesmas são fontes renováveis e abundantes na nossa flora brasileira, principalmente na região amazônica. Podendo as mesmas serem utilizadas como fase de reforço em compósitos de matriz polimérica devido sua composição química e morfológica das fibras apresentarem excelentes propriedades.

Como a extração dos NCC's das fibras de Tucum se mostrou eficiente, a obtenção de nanocompósitos foi a etapa seguinte realizada neste trabalho.

As análises de DRX mostram que a presença dos NCC's não altera a estrutura cristalina (fase cristalina) do PEO.

As curvas TG mostraram que a inserção dos nanocristais como fase de reforço provocou uma melhora na estabilidade térmica dos nanocompósitos, porém somente até certa concentração onde a melhor foi para o nanocompósito com concentração de 3% de NCC's após esta porcentagem, estabilidade térmica do NC começa a diminuir, porém não ficando abaixo do PEO puro até a concentração de 10% em massa de NCC's que foi analisado neste trabalho.

Os termogramas de DSC evidenciaram que tanto a temperatura fusão, quanto a temperatura associada ao início da cristalização tiveram os seus valores diminuídos à medida que aumentou a concentração de NCC's de Tucum. Este fato pode ser atribuído a um efeito anti-nucleação da fase de reforço. Já a  $T_m$  não sofreu grandes variações ficando praticamente constante em todos os filmes. O grau de cristalinidade diminui à medida que se aumentou a concentração dos NCC's.

Os ensaios de Tração evidenciaram um aumento significativo no módulo Young e resistência à tração à medida que aumenta da concentração de NCC's, porém até certo ponto. Na maioria dos sistemas está em torno de 10% em massa (RUBIRA et. al, 2009). Como neste trabalho a concentração máxima foi de 10%.

As curvas DMTA mostraram que o pico de temperatura e intensidade de ( $\text{Tan } \delta$ ) muda para uma temperatura mais alta e a intensidade ( $\text{Tan } \delta$ ) do pico é reduzida em todos os nanocompósitos PEO/CNC's, evidenciando a necessidade de adicionar mais energia ao sistema para se obter o mesmo nível de movimento na estrutura do compósitos em relação ao PEO puro, ou seja, melhorou as propriedades mecânicas do polímero PEO e provocou um aumento na  $T_g$  a medida que aumentou a concentração de NCC's.

Assim, dependendo da aplicação do PEO, sendo o mesmo utilizado desde fluido amortecedor em dentaduras e gomas até como matriz de sustentação de reforço em compósitos e nanocompósitos os NC's que fizerem uso deste polímero, terão um melhor desempenho com relação as suas propriedades mecânicas desde que sejam respeitados alguns limites conforme descritos neste trabalho.

## 6. REFERENCIAS

ABDUL KHALIL, H.P.S.; BHAT, A.H.; IREANA YUSRA, A.F. – Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydrate Polymers*, v.87, p. 963–979, 2012.

ABRAHAM – Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, p.1468– 1475 – 2011.

ABRAHAM, E.; THOMAS, M. S.; JOHN. C.; POTHERNB, L. A.; SHOSEYOVA, O.; THOMAS, S. – Green nanocomposites of natural rubber/nanocellulose: Membrane transport, rheological and thermal degradation characterisations *Industrial Crops and Product*, v. 51, p. 415–424, 2013.

ABRAHAM, E.; DEEPA, B.; JACOB, M.; PHOTEN, L. A.; THOMAS, S.; CVELBAR, U.; ANANDJIWALA, R. – Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: a novel approach. *Carbohydr. Polym.* v. 86, p. 1468–1475, 2011.

ABRAHAM, E.; ELBI, P.A.; DEEPA, B.; JYOTISHKUKAR, P.; POTHEN, L. A.; THOMAS, S.; NARINE, S. S. – X-ray diffraction and biodegradation analysis of green nanocomposites of natural rubber/nanocellulose. *Poly. Degrad. Stab.* v. 97, p. 2378–2387, 2012.

ABRAHAM, E.; DEEPA, B.; JACOB, M.; PHOTEN, L. A.; THOMAS, S.; CVELBAR, U.; ANANDJIWALA, R.; NARINE, S. S. – Physico-mechanical properties of green nanocomposites based on cellulose nanofibre and natural rubber latex. *Cellulose* v. 20, p. 417–427, 2013.

ABREU, R.; NUNES, N. L. - Tecendo a tradição e valorizando o conhecimento tradicional na Amazônia: o caso da "linha do tucum" - *Horiz. antropol.* vol.18 no.38 Porto Alegre July/Dec. 2012

ARVIDSSON, R. et al. – Life cycle assessment of cellulose nanofibrils production by mechanical treatment and two different pretreatment processes. *Environmental Science Technology*, v. 49, p.6881–6890, 2015.

ADEBAJO, M.O., Forst R.L. - Acetylation of raw cotton for oil spill cleanup application: an FTIR and <sup>13</sup>C MAS NMR spectroscopic investigation. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60(10): p. 2315-2321. 2004.

ALBINANTE, S. R. – Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com polioleifinas. *Quím. Nova*. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, v. 36, n. 1, p. 114-122, 2013.

ALEMDAR, A.; SAIN, M. – Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. *Composites Science and Technology*, v. 68, n. 2, p. 557-565, 2008.

ALMEIDA, A. R. – Compostos bioativos do bagaço de malte: Fenólicos, capacidade antioxidante in vitro e atividade antibacteriana. 2014. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 01/04/2014.

ANGLE'S, M. N.; DUFRESNE, A. – Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites: 2. Mechanical behavior. *Macromolecules* 34 (9), 2921-2931 – 2001.

AZEREDO, H.M.C.; MATTOSO, L.H.C.; WOOD, D.; WILLIAMS, T.G.; AVENABUSTILLOS, R.J.; McHUGH, T.H. – Nanocomposites edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. *J. Food Sci.*, v. 74, p. N31-N35, 2009

BALEY, J. F. E.; CALLARD, R. W. – Some properties of poly(ethylene oxide) in aqueous solution. *J. Appl. Polymer Sci.* 1: 56, p. 56-62, 1959.

BALBERG, I.; BINENBAUM, M. – Computer study of the percolation threshold in a two-dimensional anisotropic system of conducting sticks. *Phys. Rev. B* 28 (7), 3799-3812 – 1983.

BALBERG, I.; BINENBAUM, M. – Percolation thresholds in the threedimensional sticks system. *Phys. Rev. Lett.* 52 (17), 1465-1468 – 1984.

BRE'CHET, Y.; CAVAILLÉ, J. Y.; CHABERT, E.; CHAZEAU, L.; DENDIEVEL, R.; FLANDIN, L.; GAUTHIER, C. – Polymer Based Nanocomposites: Effect of Filler-Filler and Filler-Matrix Interactions. *Adv. Eng. Mater.* 3 (8), 571-577 - 2001

BRITO, B. S. L. et al. – Preparation, morphology and structure of cellulose nanocrystals from bamboo fibers. *Cellulose*, v. 19, p.1527–1536, 2014.

BONINI, C. Ph.D. thesis, INPG, Grenoble, France

CALLISTER, W. D. Jr.; RETHWISCH, D. G. – *Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução – 8ª edição / 2013.*

CAMARGO, P. H. C. et al. – Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*, v.12. – 2009.

CANEVAROLO, S. V. Jr. – *Ciência dos Polímeros 3ª edição / 2010.*

CANEVAROLO, S. V. Jr. – *Técnicas de Caracterização de Polímeros – Editora Artliber – 1ª edição, 2007.*

CAPADONA, J. R.; WEDER, C. - Preparation of Homogeneous Dispersions of Tunicate Cellulose Whiskers in Organic Solvents. *Biomacromolecules*. 8: 1353-1357 - 2007

CHAZEAU, L.; DUFRESNE, A.; CAVAILLÉ, J. Y.; SANCHEZ, J. Y. POE-based nanocomposite polymer electrolytes reinforced with cellulose whiskers – *Electrochimica Acta* v. 50, 3897–3903, 2005

CHAWLA, K. K. – *Composites Materials: Science and Engineering*. 3. ed. New York: Springer Science & Business Media, 2012. 542p p. ISBN 0387743650.

CHAGAS, N. P. S.; MARQUES, M. F. V.; BRITO, E. B. TIENNE, L. G. P. – Fabricação de nanocompósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de Juta para aplicação balística – IX Encontro Técnico de Materiais e Química Rio de Janeiro - 22 e 23 novembro 2017

CHEN, W. et al. – Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydrate Polymers*, v.83, p. 1804–1811, 2011.

CHENG, Q. et al. – Advanced Cellulosic Nanocomposite Materials. *Advances in Composite Materials for Medicine and Nanotechnology*, p.547-564, 2011.

CHERIAN, B. M. et al. – Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. *Carbohydrate Polymers*, v 86, p1790–1798, 2011.

COCCIA, V. et al. 2014 – Cellulose Nanocrystals Obtained from *Cynara Cardunculus* and Their Application in the Paper Industry. *Sustainability*, v. 6, p. 5252-5264, 2014.

CORRÊA, A. C. et al. – Obtaining nanocomposites of polyamide 6 and cellulose whiskers via extrusion and injection molding. *Cellulose*, v. 21, p.311–322, 2014.

DANIEL, J.R. – Cellulose structure and properties. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Kroschwitz, J.I., Ed.; Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons: New York, NY, USA, v. 3, p. 86–123, 1985.

DEBIAGI, F. – Starch biodegradable packaging reinforced with lignocelulosic fibers from agroindustrial wastes. *BRB, Londrina, Paraná*, v. 1, n. 2, p. 57-67, jul/dez. 2012. DOI 10.5433/2316-5200.2012v1n2p57.

DE GENES, P. G. – On a relaxation between percolation theory and the elasticity of gels. *J. Phys. Lett.* 37, L1-2 – 1976.

DE MENEZES A. J., Césari R., Silva M. A. P., Botaro V. R.- Cellulose nanocrystals from natural fiber of the macrophyte *Typha domingensis*: extraction and characterization - Cellulose 22, p.449–460 – 2015.

DINAND, E.; VIGNON, M.; CHANZY, H.; HEUX, L. – Mercerization of primary wall cellulose and its implication for the conversion of cellulose I → cellulose II. Cellulose – v. 9, p. 7–18, 2008

DONATO, A. N., MARINELLI, A. L., MONTEIRO, M. R., AMBRÓSIO, J. D., BRANCIFORTI, M. C., KOBAYASHI, M. - Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica - Polímeros vol.18 no.2 São Carlos 04/2008

DUARTE, L – Compósitos Sustentáveis de Retalhos no CONEM 2012 - Revista Moda Ética 25 de janeiro de 2012.

DUFRESNE, A. Nanocellulose: From nature to high performance tailored materials. 1ª Edição. Berlin: De Gruyter, 2012. cap. 1, p. 01-03.

DUFRESNE, A.; CAVAILLÉ, J. Y.; HELBERT, W. – Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part II: effect of processing and modeling. Polym. Compos. 18 (2), 198-210. – 1997.

DUFRESNE, A., Cellulose and potential reinforcement: Chemical structure of the cellulose macromolecule. DUFRESNE, A. Nanocellulose: From nature to high performance tailored materials. 1ª Edição. Berlin: De Gruyter, 2012. cap. 1, p. 04.

DUFRESNE, A., Preparation of Cellulose Nanocrystals. DUFRESNE, A. Nanocellulose: From nature to high performance tailored materials. 1ª Edição. Berlin: De Gruyter – cap. 3, p. 83-124 – 2012.

DUFRESNE, A.; KELLERHALS, M. B.; WITHOLT, B. – Transcrystallization in mcl-PHAs/cellulose whiskers composites. Macromolecules 32 (22), 7396-7401 – 1999.

DUFRESNE, A. – Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. *Materials Today*, v.16, p. 6, 2013.

DUFRESNE, A. – Processing of Polymer Nanocomposites Reinforced with Polysaccharide Nanocrystals. *Molecules*, v. 15, p.4111-4128, 2010,

DUFRESNE, A. Polymer nanocomposites from Biological Sources. In *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 2nd ed.; Nalwa, H.S., Ed.; American Scientific Publisher: Valencia, CA, USA, in press – 2010.

ELAZZOUI, H. 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: 57-65. 14 - 2008

EL MIRI, N. – Bio-nanocomposite films based on cellulose nanocrystals filled polyvinyl alcohol/chitosan polymer blend. *Journal Applied Polymer Science*, v. 132, p.22 – 2015.

ESPINO, E. et al. – Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from industrial by-products of *Agave tequilana* and barley. *Industrial Crops and Products*. n. 62, p. 552-559, 2014.

FAVIER, V.; CANOVA, G. R.; CAVAILLÉ, J. Y.; CHANZY, H.; DUFRESNE, A.; GAUTHIER, C. – Nanocomposites materials from latex and cellulose whiskers. *Polym. Adv. Technol.* 6, 351-355 – 1995.

FAVIER, V.; DENDIEVEL, R.; CANOVA, G.; CAVAILLÉ, J. Y.; GILORMINI, P. – Simulation and modelling of 3D percolating structures: case of latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers. *Acta Mater.* 45 (4), 1557-1565 – 1997.

FENGEL, D. W. – *Chemistry, ultrastructure, reactions*, New York : Walter de Gruyter, 613 p. 1989.

FENGEL, D.; WEGENER, G. – *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Germany: Walter de Gruyter, p. 612 – 2003

FERESIN, F. – Desenvolvimento de nanocompósito de poliuretano reforçado com nanofibrilas de celulose isoladas de candeia (*Eremanthus erythropappus*) Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos – 2016

FERMINO, M. D. – Propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósito híbrido de polipropileno com adição de argila e celulose proveniente de papel descartado – Tese de doutorado em Ciências pela Universidade de São Paulo – São Paulo – 2015.

FERREIRA, E. L. – Manual das palmeiras do Acre, Brasil. Rio Branco: Instituto Nacional de Pesquisas/Universidade Federal do Acre, 2005.

FIGUEIRÊDO, M. C. B et al. - Life cycle assessment of cellulose nanowhiskers. *Journal of Cleaner Production*, v. 35, p.130-139, 2012.

FLAUZINO N. W. P. – Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls, *Industrial Crops and Products*. n. 42, p. 480-488, 2013.

FLAUZINO N. W. P. – Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir da casca de soja, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos utilizando carboximetilcelulose como matriz. 2012. 55 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

FORTUNATI, E. et al. – Processing of PLA nanocomposites with cellulose nanocrystals extracted from *Posidonia oceanica* waste: Innovative reuse of coastal plant. *Industrial Crops and Products*, v. 67, p.439–447, 2015.

FRENCH, A.D.; BERTONIERE, N.R.; BROWN, R.M.; CHANZY, H.; GRAY, D.; HATTORI, K.; GLASSER, W. – Cellulose. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; Kroschwitz, J.I., Ed.; Wiley Interscience Publication John Wiley & Sons: New Jersey, NJ, USA – v. 5, p. 473–507, 2003.

GARCIA E. C. E. – Nanocompósitos: Novas opções em materiais de embalagem – Boletim de tecnologia e desenvolvimento de embalagens – Instituto de Tecnologia de alimentos – Vol. 15 No 1 – março de 2003

GERON, L.J.V. – Utilização de resíduos agroindustriais na alimentação de animais de produção. *PUBVET*, Londrina, Paraná, v. 1, n. 9, Ed. 9, Art. 312, 2007.

GOPALAN, N. K.; DUFRESNE, A. – Crab shells chitin whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. 1. Processing and swelling behavior. *Biomacromolecules* 2003, 4 (3), 657-665.

GUO, Y. Q.; LIANG, X. H. J. – The miscibility of cellulose-polyethylene glycol blends *Macromol Sci Phys* – B38 (4):439–47 – 1999.

GURGEL, L. V. A. – Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd(II), Cr (IV) e Cu (II). 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals; chemistry, Self-Assembly and Applications. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 6, p. 3479-3500, 2010. ISSN 0009-2665. doi: 10.1021/cr900339w

HABIBI, Y., 2014 – Key advances in the chemical modification of nanocelluloses – Royal Society of Chemistry – v. 43, p. 1519, 2014

HAJJI, P.; CAVAILLÉ, J. Y.; FAVIER, V.; GAUTHIER, C.; VIGIER, G. Tensile behavior of nanocomposites from latex and cellulose whiskers. *Polymer Compos.* 17 (4), 612-619 – 1996.

HAMMERSLEY, J. M. – Percolation processes II the connective constant. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 53, 642-645 – 1957.

HASSAN, M. et al. 2014. Improving cellulose/polypropylene nanocomposites properties with chemical modified bagasse nanofibers and maleated polypropylene. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 33, p.26-36, 2014.

HELBERT, W. et al. – *Polymers Composites*, v. 17, p. 604-611, 1996.

HENRIQUE, M. A. – Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. *Journal of Environmental Management*, v. 121, p. 202-209 - 2013

HULL, D.; CLYNE, T.W. – *An introductions to composite materials*. Cambridge, UK: ambridge University Press, 1996. 326p.

JONOOBI, M. et al. – Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. *Industrial Crops and Products*, v. 40, p.232– 238, 2012.

KADLA, J. F.; GILBERT, R. D. 2000. Cellulose structure: a review. *Cellulose Chemical Technology*, v. 34, p. 197, 2000.

KARGARZADEH, H. et al. 2012. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. *Cellulose*, v.19 p.855–866.

KIRK, T. K. Lignin Biodegradation – *Journal Critical Reviews in Biotechnology* – volume 6 , 1987 – Issue – 1

KLOCK, U. et al. 2005 – *Química da madeira*. 86 f. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal. Setor de Ciências Agrárias. Universidade Federal do Paraná.

KONDO, T; SAWATARI, T. - Intermolecular hydrogen bonding in cellulose/poly(ethylene oxide) blends: thermodynamic examination using 2,3-di-*O*- and 6-*O*-methylcelluloses as cellulose model compounds - *C. Polymer* – v. 35 (20), p. 4423 – 1994.

KOWALCZYK, M. et al. – Mechanical and thermal properties of PLA composites with cellulose nanofibers and standard size fibers. *Composites: Part A*, v. 42, p.1509–1514, 2011.

KUMAR, R. et al. – Chemical modifications of natural fiber for composite material. *Pelagia Research Library: Der Chemica Sinica*, v.2, p.219-228, 2011.

KUMAR, P. et al. 2009. *Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production*. *Industrial Engineering Chemical Research*

KUMAR, R. et al. 2011. – Chemical modifications of natural fiber for composite material. – *Pelagia Research Library: Der Chemica Sinica*, v.2, p.219-228, 2011. Univeridade Federal do Paraná.

KUMAR, A. et al. 2014 – Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste. *Journal of Materials Physics and Chemistry*, v. 2, p. -1-8, 2014.

KUMAR, A. et al. 2013 – Synthesis and characterization of cellulose nanocrystals/PVA based bionanocomposite. *Advanced Materials Letters*, v. 4, p. 626-631, 2013.

LAVOINE, N. et al. – Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*, v. 90, p.735– 764, 2012.

LEÃO R. M. – Surface Treatment of Coconut Fiber and its Application in Composite Materials for Reinforcement of Polypropylene. *Journal of Natural Fiber*, v. 12, p. 574-586 – 2015.

LEÃO, R. M., 2016 - Análise ambiental e técnica para a obtenção de nanocristais de celulose de bagaço da cana-de-açúcar aplicados em nanocompósitos - Tese de doutorado em ciências mecânicas - Departamento de engenharia mecânica da faculdade de tecnologia da universidade de Brasília – 2016

LI, R.; FEI, J.; CAI, Y.; LI, Y.; FENG, J.; YAO, J. – Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production – *Carbohydrate Polymers* v. 76, p. 94–99, 2009.

LI, Q. et al. – Nanocellulose Life Cycle Assessment. ACS Sustainable Chemical Engineering, v. 1, p.919–928, 2013.

LIMA, V. H. – Obtenção de nanocomposito via hidrólise acida a partir do resíduo de bagaço de malte da produção da cerveja (Dissertação de mestrado em Ciencia dos materiais) – Ufscar campus Sorocaba – 2016.

LUCAS, A. A.; ROMANATTO, J.; MARCONCINI, J. M.; BARBOSA, A. P.; MATTOSO, L. H. C. MARTINS, M. A. – Determinação da composição química da fibra natural de *Astrocaryum vugare* Anais da VI Jornada Científica – Embrapa São Carlos – 05 e 06 de Junho de 2014 Embrapa Instrumentação e Embrapa Pecuária Sudeste – São Carlos – SP – Brasil 67

LU, Y., WENG, L., CAO, X. - Biocomposites of Plasticized Starch Reinforced with Cellulose Crystallites from Cottonseed Linter. Macromol. Biosci. 5: 1101-1107 - 2005

LUZ, D. A. – Estudo da degradação da vitamina E ( $\alpha$ -tocoferol) durante as etapas do refino do óleo de babaçu (*Orbignya phalerata*, Mart.): validação de um método. 2011. 94 f. Tese (Doutorado em Química), Centro de Ciências Exatas da Natureza – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

MA, L. et al. – Preparing cellulose nanocrystal/acrylonitrile-butadiene-styrene nanocomposites using the master-batch method. Carbohydrate Polymers, v. 125, p.352–359, 2015.

MADSEN, B. 2004. Properties of plant fiber yarn polymer composites: An experimental study. 151 p. Technical University of Denmark.

MARINELLI A. L.; 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, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.

MARIANO, M. – Obtenção, caracterização e aplicação de nanocristais de celulose obtidos a partir do sisal. 2013. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 01/03/2013.

MARIANO, M. C.; KISSI, N. E.; DUFRESNE, A. – Cellulose Nanocrystals and Related Nanocomposites: Review of Some Properties and Challenges – *Journal of Polymer Science, part b: Polymer Physics* 2014.

MARIANO, M. et al. – Cellulose Nanocrystals and Nanocomposites: Review of some Properties and Challenges. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, v. 52, p.791–806, 2014.

MARTIM, A. R. – Caracterização Química e Estrutural de Fibra de Sisal da Variedade *Agave sisalana*. *Polímeros*. São Carlos, São Paulo. v. 19, n. 1, p. 40-46, 2009.

MARTINS, M. A. – Caracterização das fibras Amazônicas de pupunha, babaçu e balsa através de DRX, TGe RMN, 11º Congresso Brasileiro de Polimeros de 16 a 20 de Outubro de 2011 – Campos do Jordão / SP

MELLO, P. S. – Composição química e atividades biológicas de resíduos agroindustriais. 2010. 100 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

MOHANTY, A. K.; WIBOWO, A.; MISRA, M.; DRAL, L. T. – Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites. *Composites – Part A: applied science and manufacturing*. V. 35, p. 363-370, 2004.

MOON, R. J. et al. 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. Cite this: *Chemical Society Reviews*, v. 40, p.3941–3994, 2011.

MORAES A. L., NASCIMENTO E. A., DE MELO D. C., Chemical analysis of *Pinus oocarpa* wood part I – quantification of macromolecular components and volatile extractives *Rev. Árvore* vol.29 no.3 Viçosa May/June 2005

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C., 2005 - Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I – estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis - Rev. Árvore vol.29 no.3 Viçosa May/June 2005

MORAIS, J. P. S. et al. 2013 – Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. Carbohydrate Polymers, v. 91, p. 229– 235, 2013.

MADSEN, B. 2004. Properties of plant fiber yarn polymer composites: An experimental study. 151 p. Technical University of Denmark.

MARINELLI A. L.; 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, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.

MELO, P. M. A. – Compósitos particulados de alta densidade de concha de molusgo: Efeito do teor de granulometria – Dissertação de mestrado em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal da Paraíba – João Pessoa – Paraíba - 2013

MOHANTY, A. K.; WIBOWO, A.; MISRA, M.; DRAL, L. T. – Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites. Composites – Part A: applied science and manufacturing. V. 35, p. 363-370, 2004.

MOON, R. J. et al. 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. Cite this: Chemical Society Reviews, v. 40, p.3941–3994, 2011.

MORIN, A.; DUFRESNE, A. – Nanocomposites of chitin whiskers from *Riftia* tubes and poly(caprolactone). Macromolecules 35 (6), p.2190-2199, 2002.

MUTJÉ P., A. López, M.E. Vallejos, J.P. Lo´pez, F. Vilaseca - Full exploitation of Cannabis sativa as reinforcement/filler of thermoplastic composite materials - Composites: Part A 38, p. 369–377, 2007.

NISHIO, Y; HIROSE, N, TAKAHASHI, T. - Thermal Analysis of Cellulose/Poly(ethylene oxide) Blends – Polym J V. 21(4), 347–51 – 1989.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C. – *Compósitos Estruturais* 1ª edição – 2006.

NETO, W, P, F.; Silvério, H.; Dantas, N.; Pasquini, D. *Industrial Crops and Products*. 42, p. 480– 488, 2013.

OH YOUN, S. et al. 2005. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 340, p.2376–2391, 2005.

OKAMURA, K. 1991. Structure of cellulose. In *Wood and Cellulosic Chemistry* (D. N.-S. Hon and N. Shiraishi, eds). New York: Marcel Dekker, p. 89-111, 1991.

ORTIZ, M., KEE, D. D., CARREAU, P. J. – Rheology of concentrated poly(ethylene oxide) solutions". *J. Rheol.* 38:3, p. 519-539, 1994.

OUDIANI, A. El. et al. 2011. Transition from cellulose I to cellulose II in NaOH treated *Agave americana* L. fibre. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, p.1221– 1229, 2011.

O'SULLIVAN, A. C. 1997. Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*, v. 4, p.173-207, 1997

PAKKO, M; ANKERFORS, M.; KOSONEN, H.; NYKANEN, A.; AHOLA, S.; STERBERG, M. O.; RUOKOLAINEN, J.; LAINE, L.; LARSSON, P.T. IKKLA, O.; LINDISTROM, T. – Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels – *Biomacromolecules* v. 8, p. 1934-194, 2007.

PALMQVIST, E.; HAHN-HAGERDAL, B. 2000. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition. *Bioresource Technology*, v. 74, p. 25-33, 2000.

PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M. – Preparation and characterization of cellulose nanofibril films from wood fibre and their thermoplastic polycarbonate composites. *International Journal of Polymer Science*, v. 12, p. 6, 2012.

PASQUINI, D.; Teixeira, E. M.; Curvelo, A. A. S.; Belgacem, M. N.; Dufresne, A. *Industrial Crops and Products*. 2010, v.32, p. 486–490.

PEREIRA, P. H. F. et al. 2011. – Sugarcane bagasse pulping and bleaching: Thermal and chemical characterization. *BioResources*, v. 6, p.2471-2482, 2011.

PICKERING, K.L. et al. 2016 – A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance – *Composites: Part A*, v. 83, p. 98–112, 2016.

PIETAK, A. – Atomic force microscopy characterization of the surface wettability of natural fibers. *Applied Surface Science*. n. 253, p. 3627 – 3635, 2007.

POUR, R. H. et al. – Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Graphene Reinforced Polycarbonate/Acrylonitrile Butadiene Styrene Nanocomposites. *Polymer Composites* – 2014.

PRACELLA, M. et al. 2014 – Morphology and properties tuning of PLA/cellulose nanocrystals bionanocomposites by means of reactive functionalization and blending with PVAc. *Polymer*, v. 55, p.3720-3728, 2014.

RAI, N.; YADAV, M.; Y. HADAV, H. S. – Enzymatic Characterisation of Lignin Peroxidase from *Luffa aegyptiaca* Fruit Juice – *American Journal of Plant Sciences*, v. 7, p. 649-656 – 2016.

RAMIRES, E. C. – Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glioxal reforçadas com fibras naturais. Tese (Doutorado em Ciência Físico-Química), Universidade de São Paulo. – 2010.

REIGOTA, N. C. – Nanocompósito de acetato de celulose reforçado com whiskers extraídos da macrófita (*Typha domingensis*). 2013. 174 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2013.

ROES, A. L. et al. – Environmental and cost assessment of a polypropylene nanocomposite. *Journal Polymer Environmental*, v. 15, p.212–226, 2007.

ROMAN, M.; WINTER, W. T. – Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*, v. 5, p.1671-1677 – 2004.

ROSA, M. F., MEDEIROS, E.S., MALMONGE, J. A., GREGORSKI, K. S., WOOD, D. F., MATTOSO, L. H. C., GLENN, G., ORTS, W. J., IMAM, S. H. – Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior – *Carbohydr. Polym.* v. 81, p. 88 – 2010.

ROSLI, N. A. et al. 2013 – Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from agave angustifolia fibre. *BioResources* , v. 8, p.1893-1908, 2013.

RUBIRA, A. F., et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Quím. Nova*, Maringá, Paraná, v. 32, n. 3, p. 661-671, fev. 2009.

SAKURADA, I.; NUKUSHINA, Y. – Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers. *J. Polym. Sci.* 57, p. 651-660 – 1962.

SAMIR, A. S. A.; ALLOIN, F.; SANCHEZ, J. Y.; DUFRESNE, A. – Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene) – *Polymer* v. 45, p. 4149–4157, 2004. – DOI: 10.1016/j.polymer.2004.03.094

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; PAILLET, M.; DUFRESNE, A. – *Macromolecules*, v. 37, p, 4313–4316, 2004.

SANTOS, A. M. – Efeitos de agentes de acoplamento em compósitos de polipropileno com fibras de coco. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Paraná. – 2006.

SAXENA, I. M.; BROWN, R. M. J. – Current views and evolving Concepts. *Ann. Bot.* - Cellulose Biosynthesis:– v. 96, p. 9–21, 2005.

SCHICK, M. J. – Nonionic surfactants - physical chemistry, New York: Marcel Dekker Inc., 23, cap. 15 e 16, p. 881-927 - 1987.

SEGAL, L. – An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal* 29, 786-794 – 1959.

SHI. J., SHI S. Q., BARNES H. M., PITTMAN C. U. Jr., 2011. A chemical process for preparing cellulosic fibers hierarchically from kenaf bast fibers. *Bioresources* 6, 879-890.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O., Nanocristais de Celulose. *O Papel*, v. 70, n. 7, p. 34-52, jul. 2009.

SILVA, N. R.; M. A. P.; BOTARO, V. R.; DE MENEZES, A. J. *Cellulose*. 2015. DOI 10.1007/s10570-014-0533-7

SILVA, R.; SHIRANI, K.; HARAGUCHI; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Applications of lignocellulosic fibers in polymer chemistry and in composites Rafael Silva; Shirani K. Haraguchi; Edvani C. Muniz; Adley F. Rubira - *Quím. Nova* vol.32 no.3 p.661-671 - São Paulo 2009.

SIRÓ, I. PLACKETT, D. – Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, v. 17, p.459–494, 2010.

SIQUEIRA G., Julien Bras J., Dufresne A. - Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications - *Polymers* 2010, 2, 728-765; doi:10.3390/polym2040728

SIQUERA G., Bras, J., Dufresne, A., - Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites. *Biomacromolecules* 10, 425- 432 – 2009.

SOARES, V. – Plástico: Mundo produziu 8,3 bi de toneladas em 65 anos e reciclou só 9% - *Correio Braziliense Ciência e Saúde* – 2017.

SOUZA, V. C. Nanocristais de celulose como fase de reforço para filmes de quitosana.; Dissertação de Mestrado em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis – 2015

SPINELLA, S. et al. – Polylactide/cellulose nanocrystal nanocomposites: Efficient routes for nanofiber modification and effects of nanofiber chemistry on PLA reinforcement. *Polymer*, v. 65, p. 9-17, 2015.

SUGIYAMA, J.; PERSSON, J.; CHANZI, H. – Combined infrared and electron diffraction study of polymorphism of native cellulose. *Macromolecules* - v. 24, p. 2461–2466, 1991.

SUN R., LAWThER J. M., & BANKS, W. B. Isolation and characterization of hemicellulose B and cellulose from pressure refined wheat straw. *Industrial Crops and Products*, 7, p. 121–128 – 1998.

TAIPINA, M. O. - Nanocristais de Celulose: Obtenção, Caracterização e Modificação de Superfície. 2012. 116p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2012.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. Standart Method T13<sup>om-54</sup> – Tappi Test Methods, 1991.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. Standart Method T211<sup>om-93</sup> - Tappi Test Methods, 1993.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. Standart Method T212<sup>om-98</sup> – Tappi Test Methods, 1998.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. Standart Method T222<sup>om-02</sup> – Tappi Test Methods, 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. Standart Method T222<sup>om-88</sup> – Tappi Test Methods, 1988.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. Standart Method T257<sup>om-85</sup> – Tappi Test Methods, 1985.

TEIXEIRA, E. M.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C.; CORREA, A. C.; PALADIN, P. D. nanofibras de algodão obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida. Polimeros: Ciência e Tecnologia, v. 20, n. 4, p. 264-268, 2010(a)

TEODORO, K. B. R.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; CAMPOS, A.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. – Whiskers de celulose obtido a partir de fibras de sisal: estudo de variáveis de extração por hidrólise ácida – 11º Congresso Brasileiro de Polímeros – Campos de Jordão – 2011.

TOMZACK, F. – Estudos sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil. 2010. 150 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, ago/2010.

VAN KREVELEN DW - 3rd ed. Properties of polymers, Amsterdam: Elsevier Science; 1990. Chapter 19.

VERARDI, A. et al. Improving the enzymatic hydrolysis of *Saccharum officinarum* L. bagasse by optimizing mixing in a stirred tank reactor: Quantitative analysis of biomass conversion. Fuel Processing Technology, v. 149, p. 15–22, 2016.

XU, F. et al. 2013. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. Applied Energy, v. 104, p.801–809, 2013.

XU, X.; LIU, F.; JIANG, L.; ZHU, J. Y.; HAAGENSON D.; WIESENBORN, D. P. – Cellulose Nanocrystals vs. Cellulose Nanofibrils: A Comparative Study on Their Microstructures and Effects as Polymer Reinforcing Agents – ACS Applied Materials & Interfaces, Mater. Interfaces, v. 5, p. 2999–3009, 2013.

YU, M. et al. – Preparation and characterization of bamboo nanocrystalline cellulose. BioResources, v. 7, p.1802-1812, 2012.

WILEEY, J.; SONS. - Encyclopedia of chemical Technology, in: Kirk-Othmer, New York: John Wiley & Sons, 118, p. 616-630, 1982.

WILHELM, M., Z h a o , C. L., WINNIK, M. A. et al. "Poly(styrene-ethylene oxide) block copolymer micelle formation in water: a fluorescence probe study" *Macromolecules* 24:5, p. 1033-1040,1991.

ZAINI, L. H. – Isolation and Characterization of Cellulose Whiskers from Kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) Bast Fibers. Scientific Research, v. 4, p.37-44 – 2013.

ZUGENMAIER, P. 2001. Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. Progress in Polymer Science, v. 26, p.1342-1417, 2001.

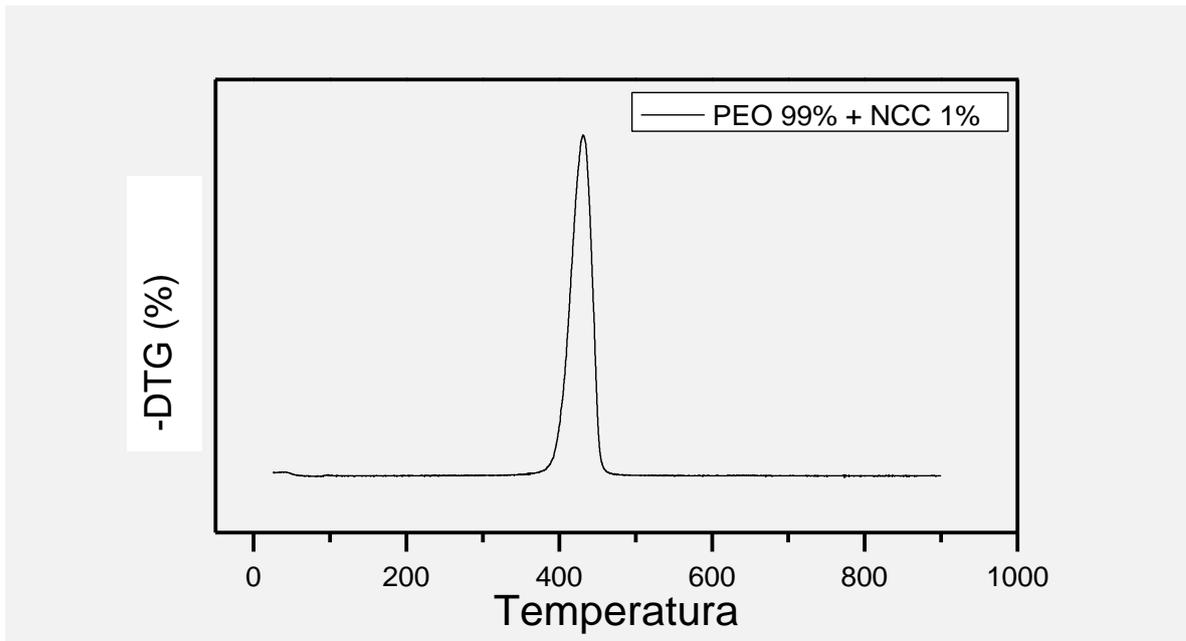
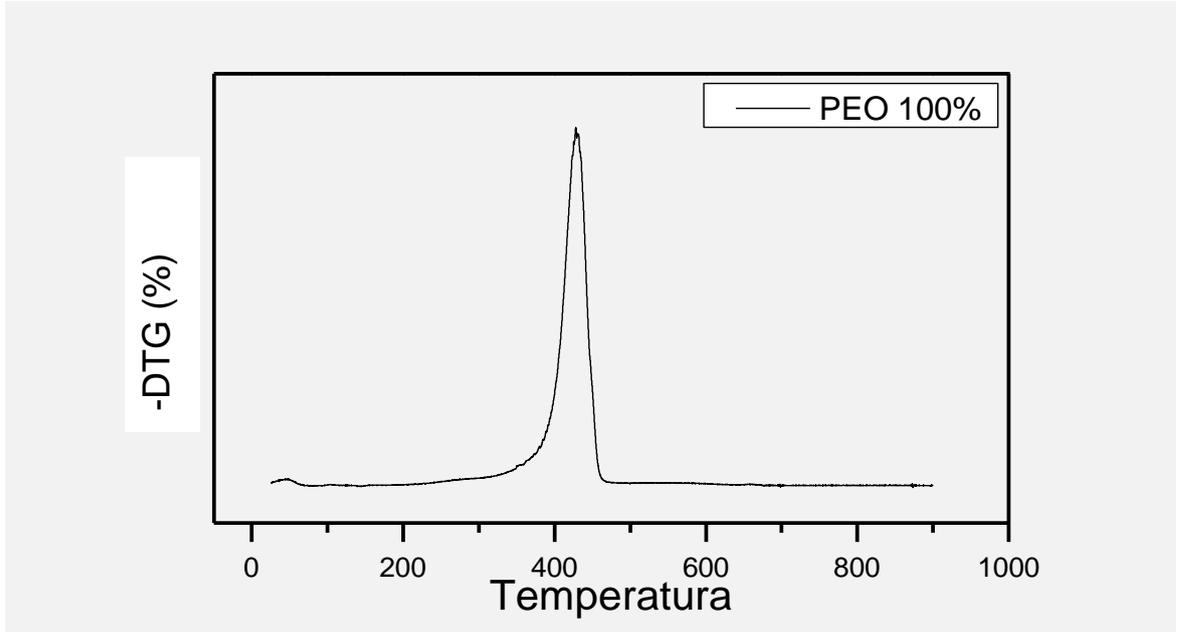
ZHAO H., Ja Hun Kwak, Z. Conrad Zhang, Heather M. Brown, Bruce W. Arey, Johnathan E. Holladay - Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis  
Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis - Carbohydrate Polymers 68, p. 235–241 – 2007.

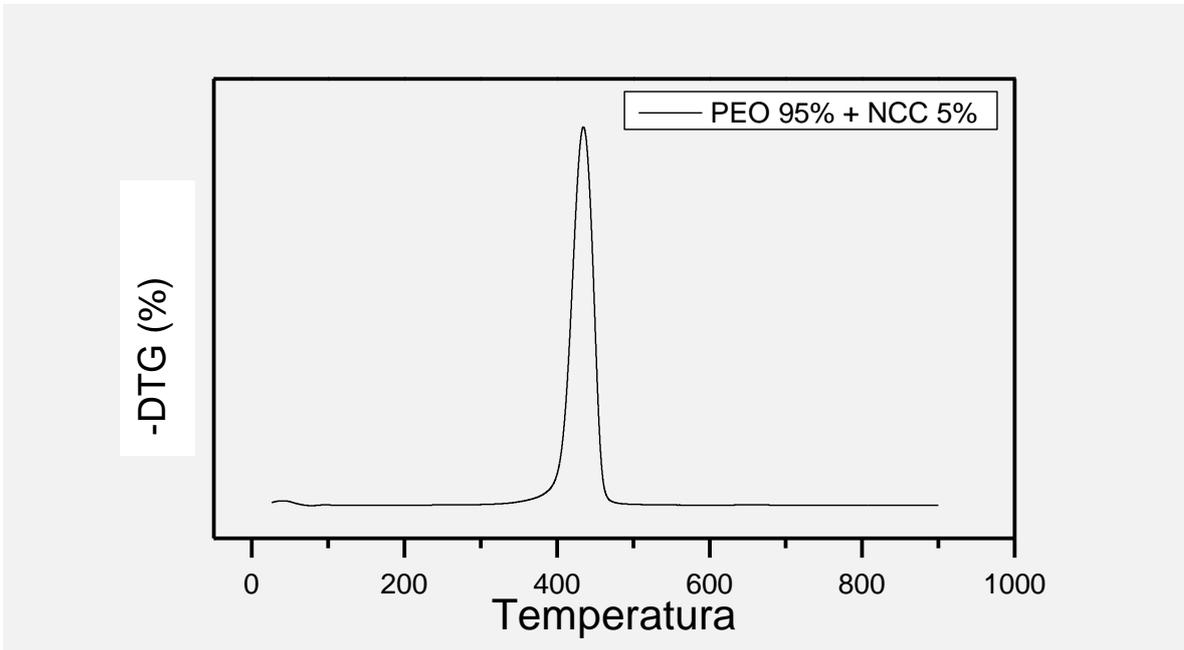
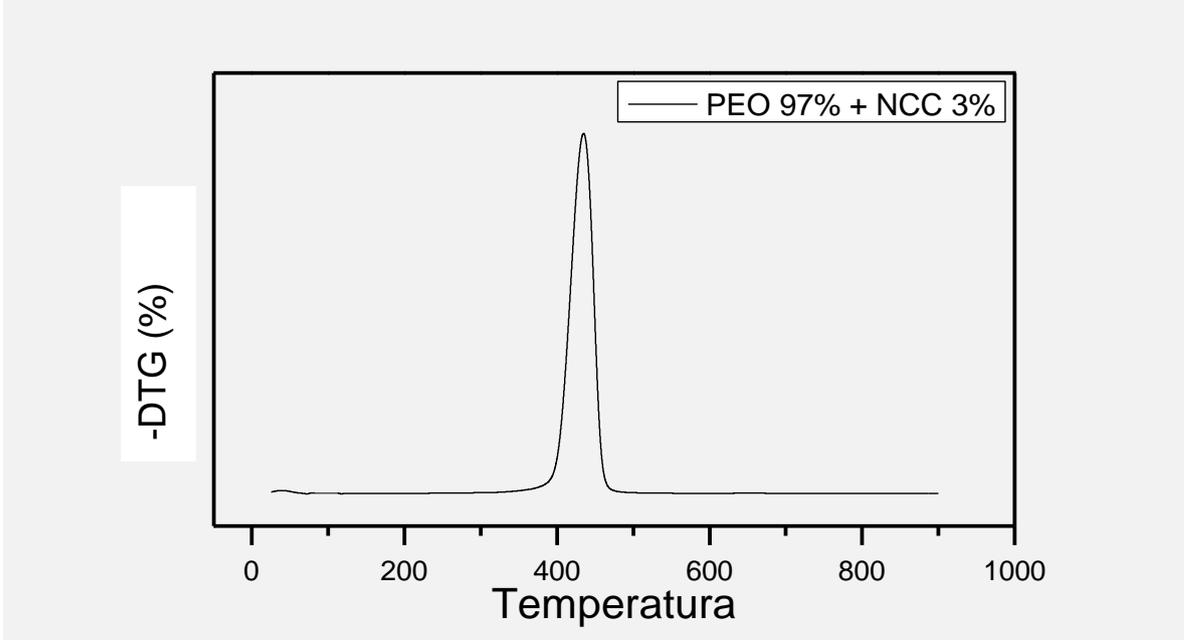
ZHOU, Y. M. – Effect of nanocellulose isolation techniques on the formation of reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite films. Express Polymer Letters, v. 6, p.794–804. 152 – 2012.

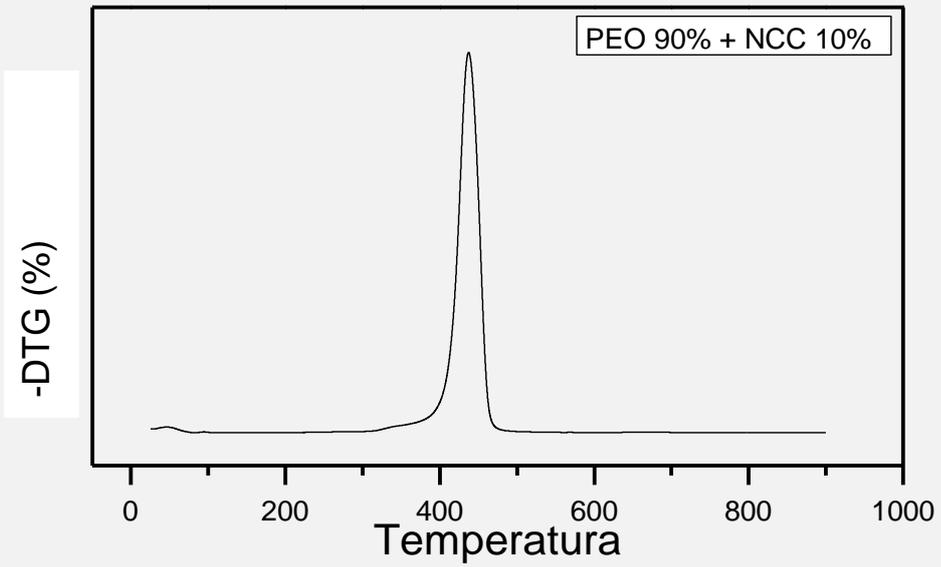
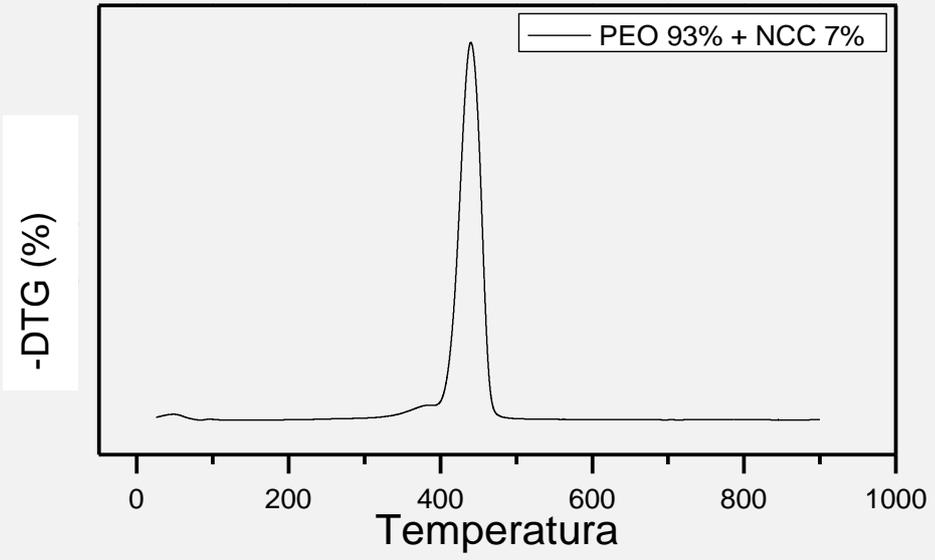
ZHOU, Z. et al. – Kraft GL-ethanol pretreatment on sugarcane bagasse for effective enzymatic hydrolysis. – Industrial Crops and Products, v. 90, p. 100–109, 2016.

## 7 ANEXOS

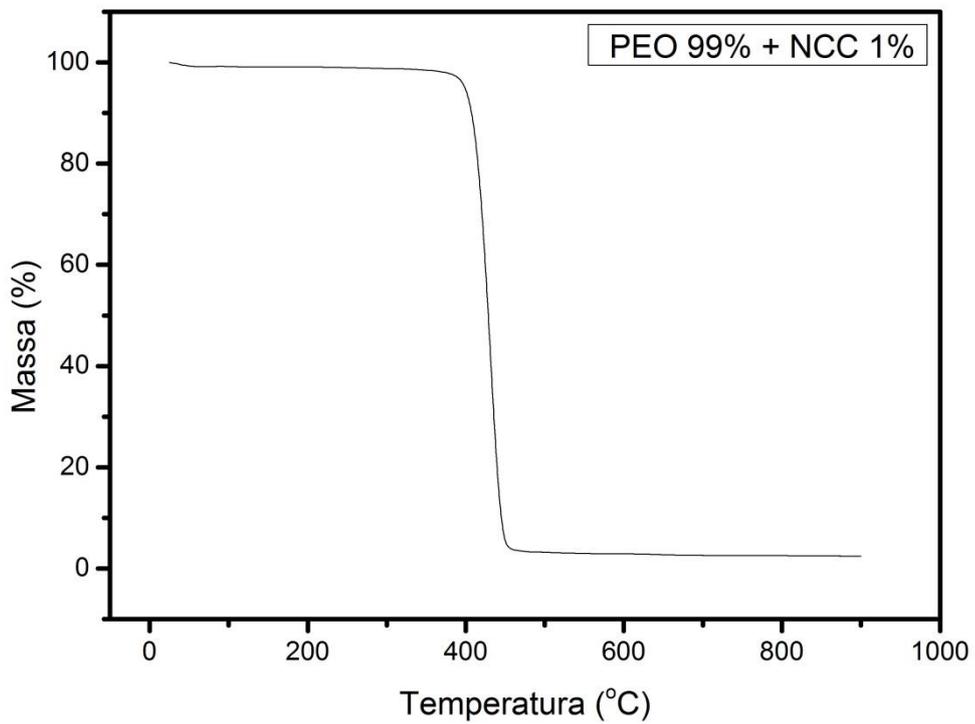
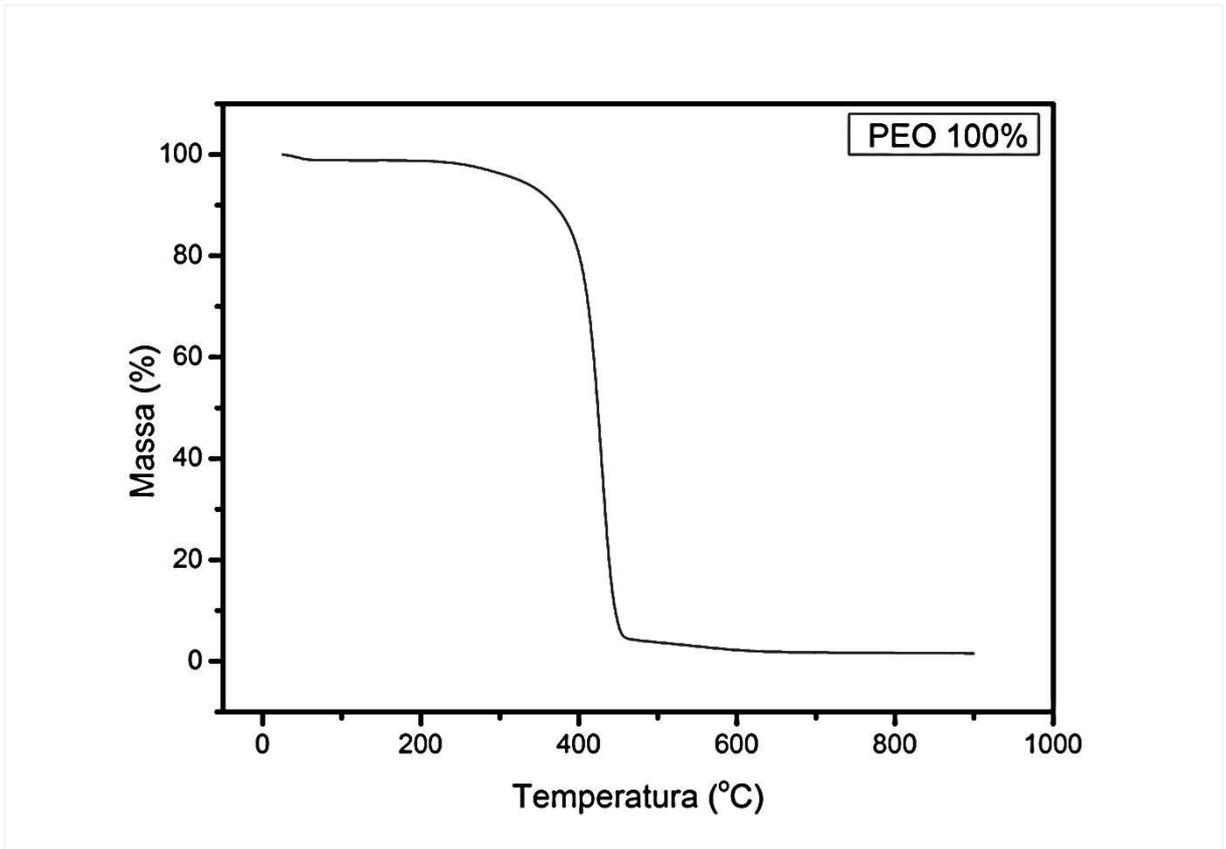
### 7.1 Anexo 1 – DTG dos filmes de PEO e PEO + NCC's

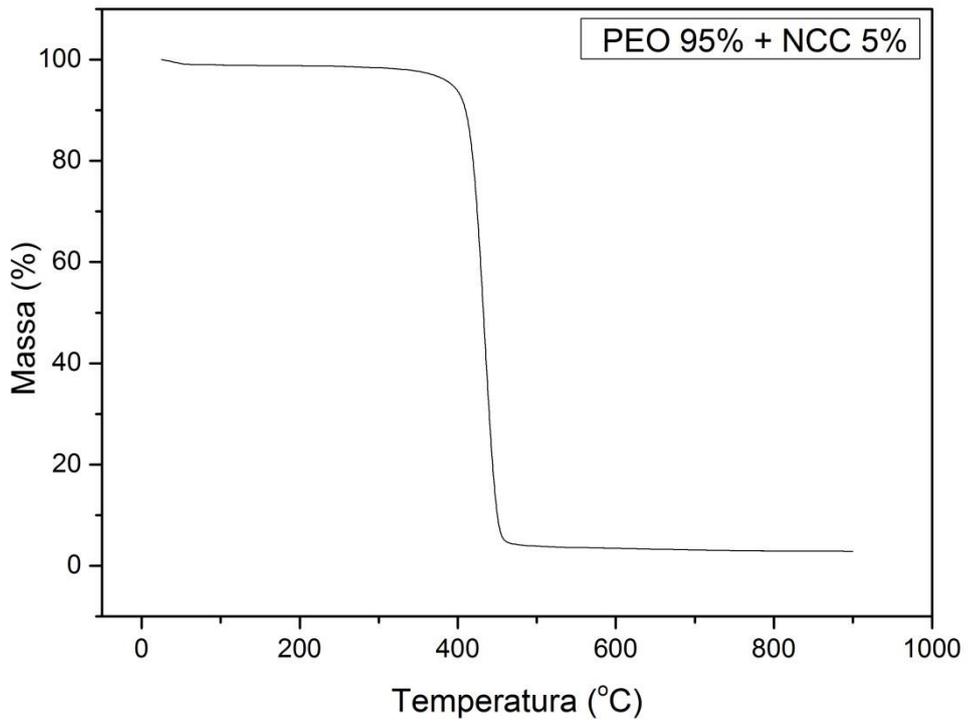
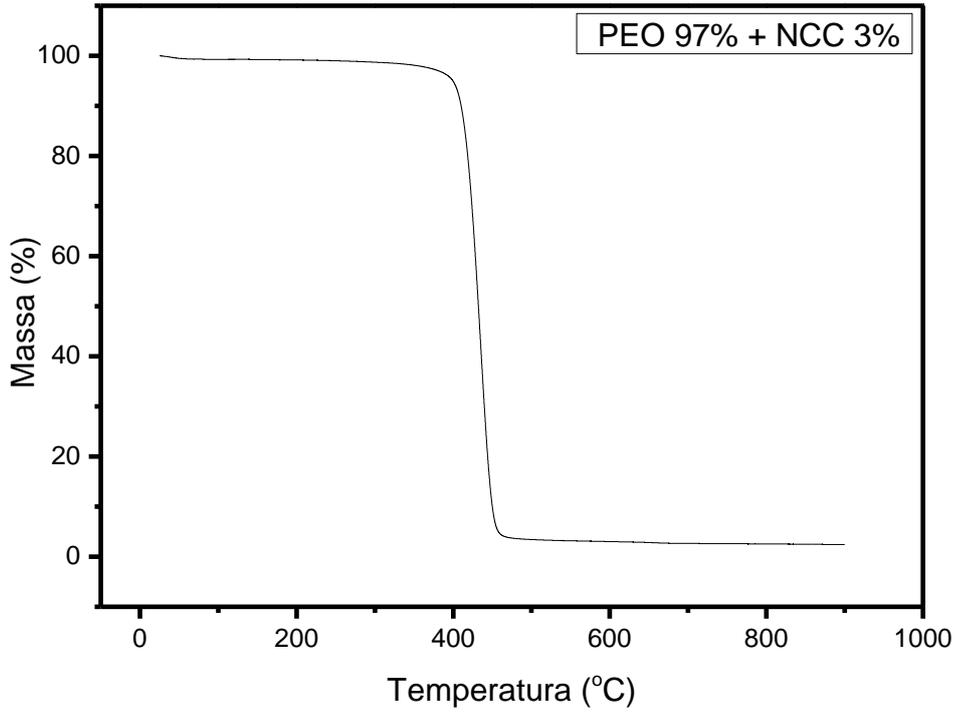


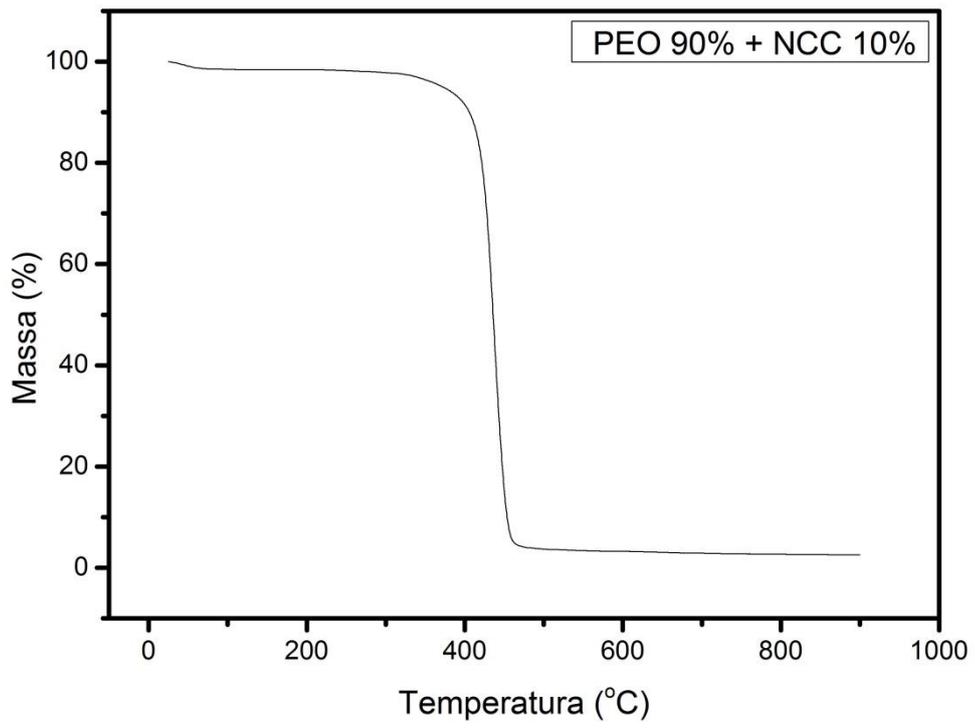
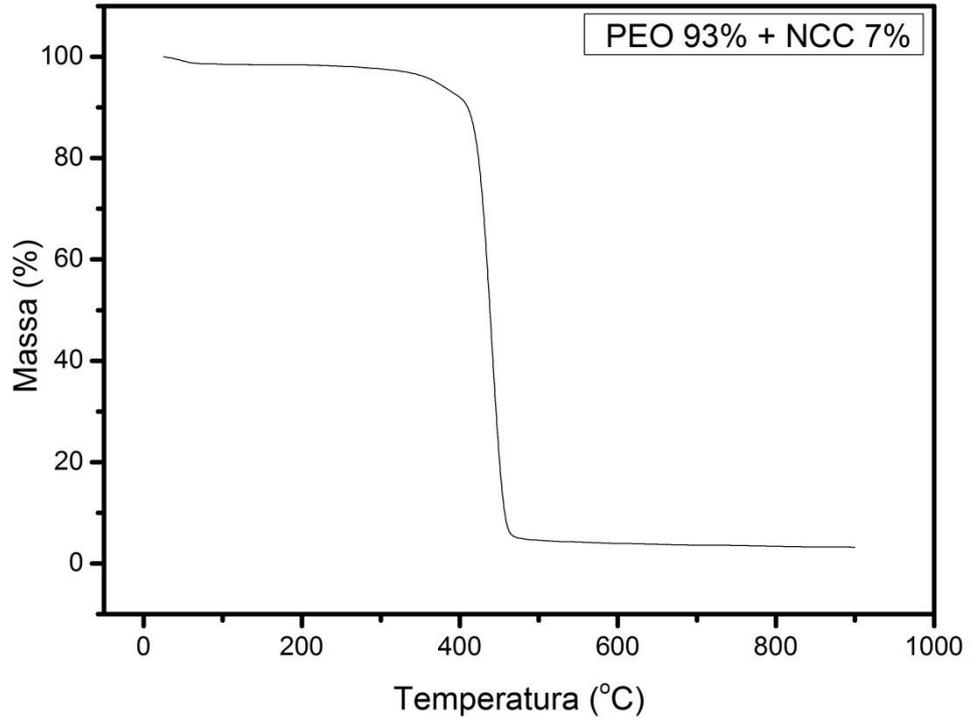




## 7.2 Anexo 2 – TG dos filmes de PEO e PEO + NCC's

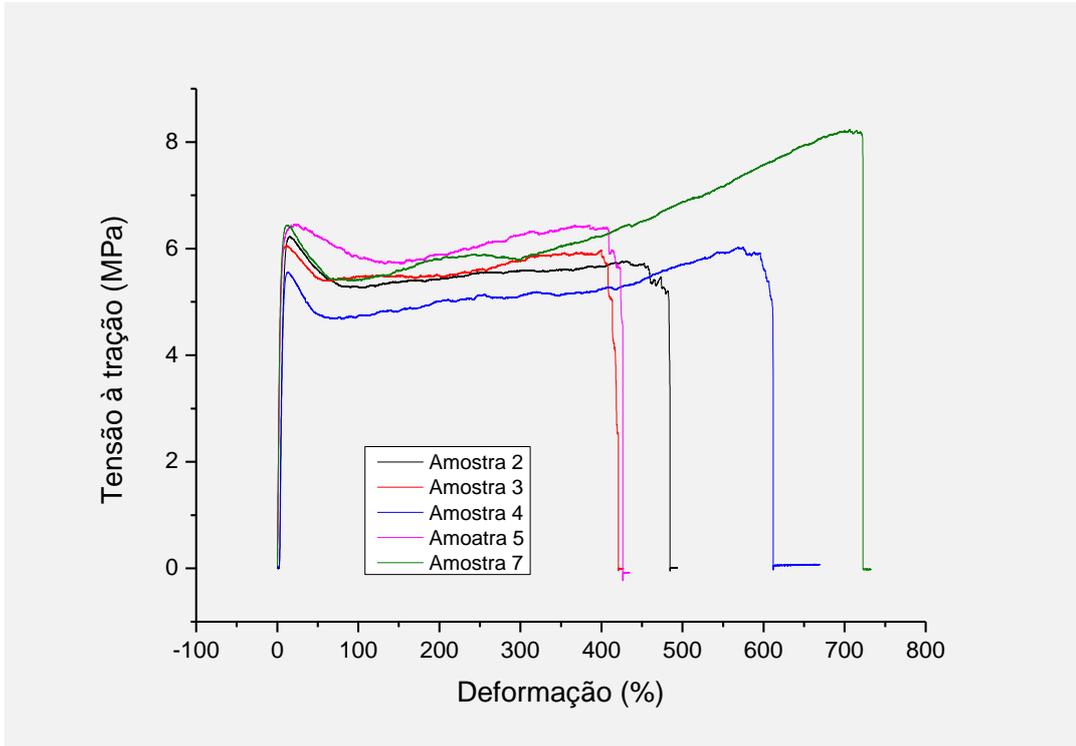




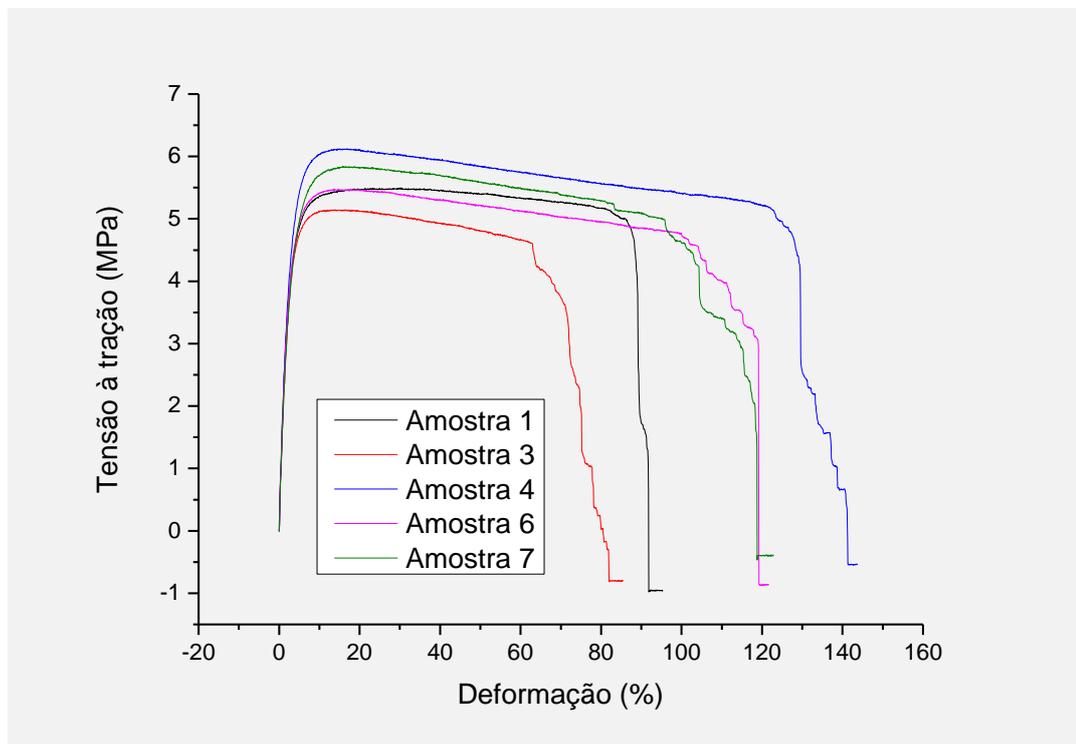


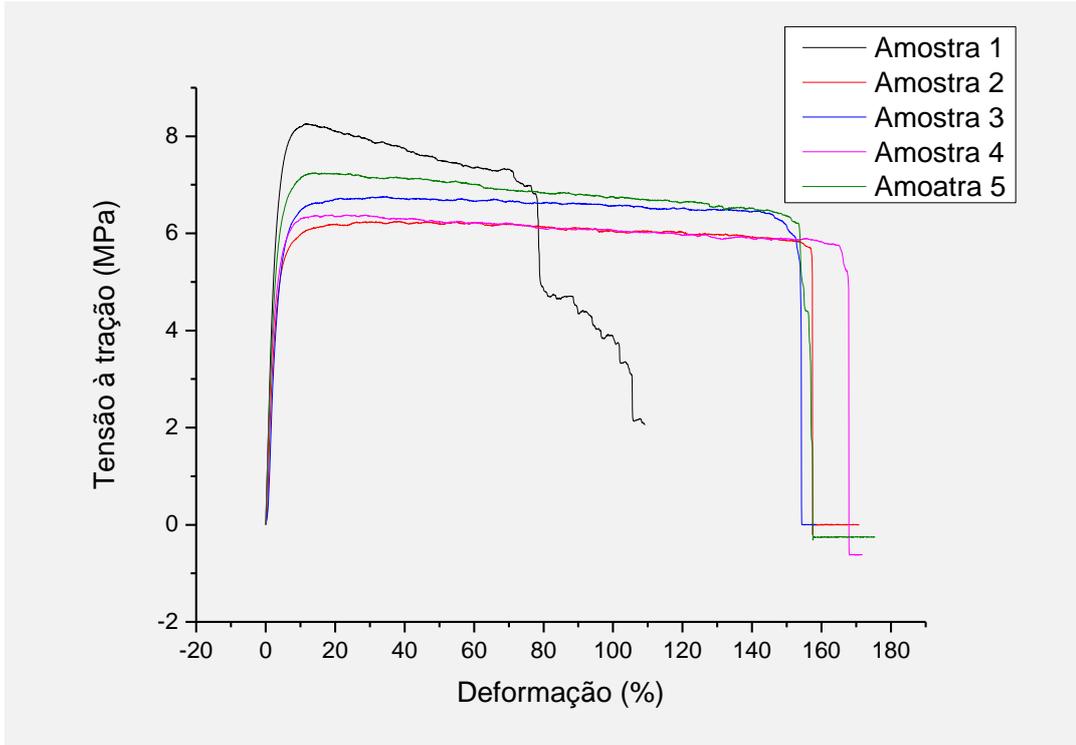
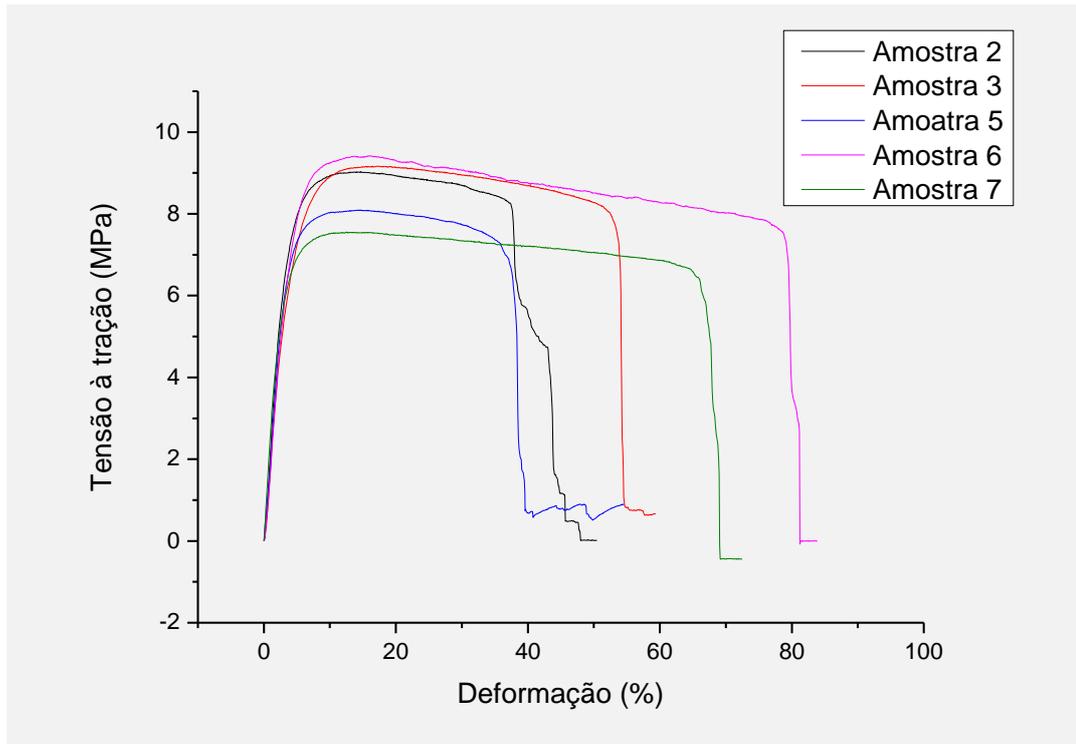
### 7.3 Anexo 3 – Ensaio de tração dos compósitos

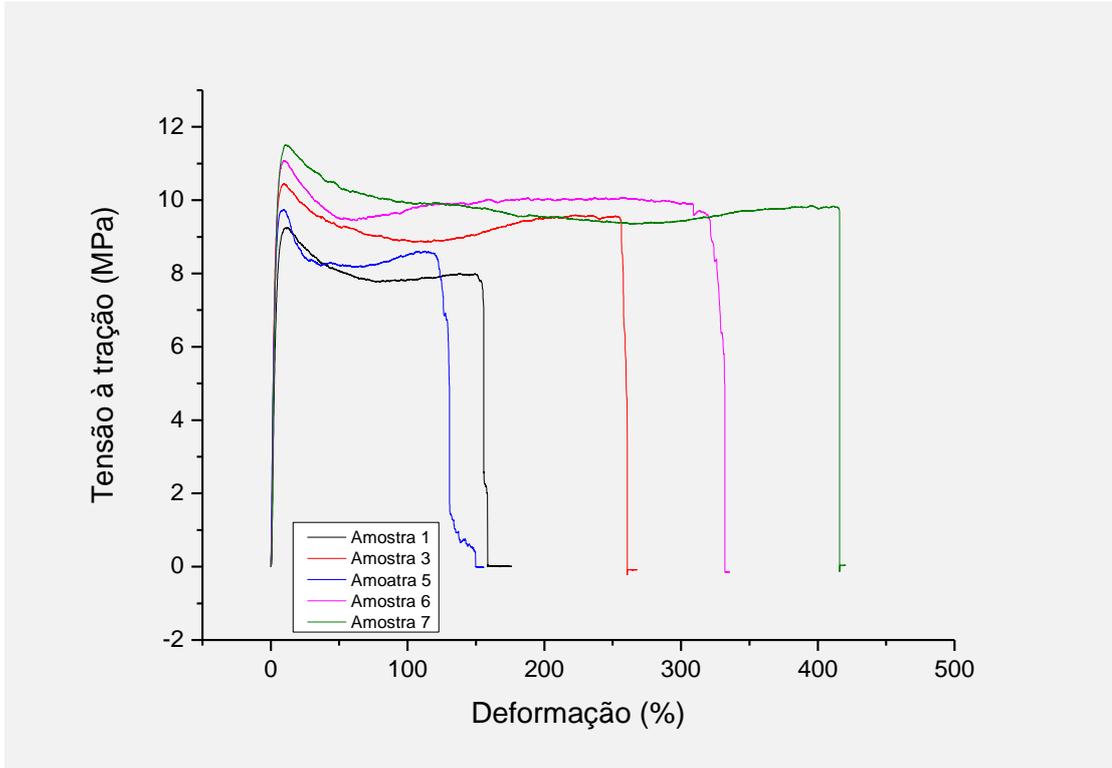
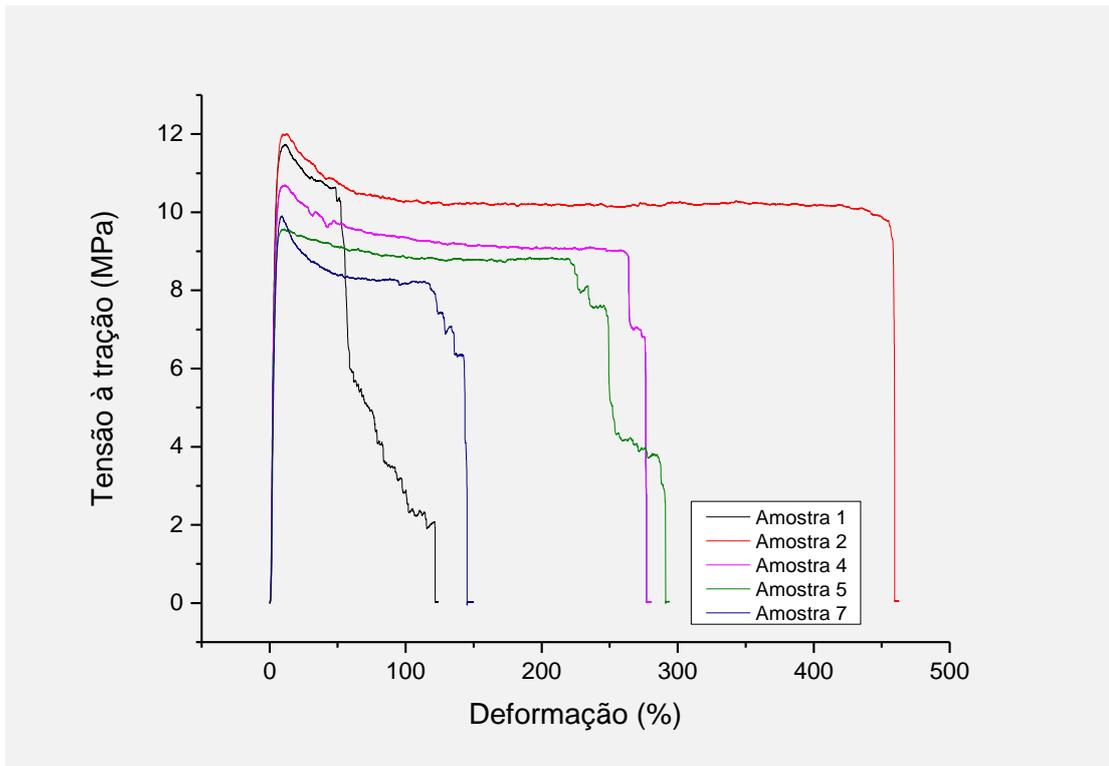
#### Filme com 100% de PEO e 0% de NCC – (m/m)



#### Filme com 99% de PEO e 1% de NCC – (m/m)



**Filme com 97% de PEO e 3% de NCC – (m/m)****Filme com 95% de PEO e 5% de NCC – (m/m)**

**Filme com 93% de PEO e 7% de NCC – (m/m)****Filme com 90% de PEO e 10% de NCC – (m/m)**

#### 7.4 Anexo 4 – Curvas (DSC) individuais dos compósitos

