

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

FILMES DE NANOCRISTAIS E NANOFIBRILAS DE CELULOSE DE
EUCALIPTO E ABACAXI (CURAUÁ) POR
CONTINUOUS CASTING

Pedro Ivo Cunha Claro

São Carlos
2017

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

FILMES DE NANOCRISTAIS E NANOFIBRILAS DE CELULOSE DE
EUCALIPTO E ABACAXI (CURAUÁ) POR
CONTINUOUS CASTING

Pedro Ivo Cunha Claro

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

Orientador: Dr. José Manoel Marconcini

Co-Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos
2017

DEDICATÓRIA

Á minha mãe, Giovanna, que sempre me incetivou aos estudos desde pequeno.

VITAE DO CANDIDATO

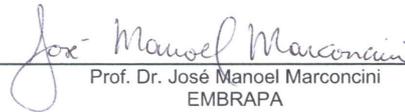
Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos
(UFSCar) (2014)

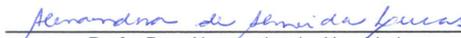
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Pedro Ivo Cunha Claro, realizada em 24/02/2017:


Prof. Dr. José Manoel Marconcini
EMBRAPA


Profa. Dra. Alessandra de Almeida Lucas
UFSCar


Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli
UFLA

AGRADECIMENTOS

Agradeço em especial aos meus orientadores: ao Dr. José Manoel Marconcini pelos ensinamentos e me mostrar que sem o conhecimento consolidado na ciência básica é impossível se fazer pesquisa. E ao Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso por todo o apoio prestado e as ricas sugestões oferecidas para a realização desse trabalho.

Aos amigos de sala do prédio do Proeta: Adriana Campos; Carol Corrêa; José Alexandre; Anderson Félix; entre outros; pelas conversas, cafés e principalmente aos aprendizados e apoio a pesquisa realizada nesses dois anos de mestrado.

Aos estagiários: Vanessa Bolzan; Bruno Luchesi; Ana Paula; e Luiz Sanches por horas de trabalho dedicadas a realização deste e outros trabalhos.

Ao amigo Thiago Maia pelas ricas discussões na área de bionanotecnologia.

Aos técnicos e funcionários da Embrapa: Adriana Tomazi; Alice; Luiz Matteo; Marcelo Simões; Márcio; Maria Alice; Paulo Lasso; Silviane; Viviane; entre outros.

Ao Prof. Gustavo Tonoli, Luiz, Thamires e Ricardo por me receberem em Lavras e me auxiliarem no processamento mecânico para obtenções das CNF. E a Universidade Federal de Lavras (UFLA) pela infraestrutura oferecida para realização dessa etapa do processamento.

A profa. Deusanilde, da Universidade Federal de Viçosa, por ser sempre prestativa as dúvidas que envolvia questão de fibras e papel.

Ao IPT pela microscopia óptica, ensaio de rasgo e medidas de finos. Destaco as pessoas Maria Luiza, Renato e Mariza pelo carinho e atenção que me receberam

Agradeço a CAPES pela bolsa concedida.

Ao PPGCEM pelo programa de excelência em pós-graduação em ciência e engenharia de materiais. Aos técnicos, professores e funcionário do

departamento de engenharia de materiais (DEMa) pelos ensinamentos e serviços prestados.

A EMBRAPA Instrumentação por toda a infraestrutura, recursos humanos e financeiros dispensados a este trabalho, e ao LCE pela infraestrutura para obtenção das micrografias de transmissão.

RESUMO

Novos materiais a partir da celulose tem sido obtidos, como os nanocristais de celulose (CNC) e as nanofibrilas de celulose (CNF). Diferentes morfologias da celulose podem levar a formação de filmes com propriedades térmicas, mecânicas e ópticas diferentes de filmes de celulose convencional. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de diferentes morfologias de fibras de celulose, micro e nanométricas, na obtenção de filmes - provenientes de duas espécies vegetais – e em suas propriedades térmicas, mecânicas, ópticas e morfológicas. Utilizou-se como fibras celulósicas para este estudo as fibras de eucalipto e fibras de folhas de abacaxi (curauá) (PALF). Os filmes de fibras celulósicas de eucalipto e de abacaxi foram confeccionados por filtragem e *casting*, e os filmes de CNC e CNF foram obtidos por *continuous casting*. Os filmes de CNC e CNF apresentaram resistência mecânica à tração, na ordem de 9 a 35 MPa superior aos filmes de fibras de celulose, independente da origem da fibra. O processamento por *continuous casting* produziu filmes de CNC e CNF que apresentaram resistência mecânica diferente no sentido longitudinal ao processo com relação ao sentido transversal. Este comportamento pode estar relacionado de que forma ocorrem às ligações de hidrogênio e os emaranhamentos mecânicos entre as nanofibras. A estabilidade térmica dos filmes de nanofibra foi menor na ordem de 20 a 150 °C do que aos filmes de fibras devido às rotas de obtenção das CNC e CNF. Os filmes de nanofibra apresentaram menor opacidade, na ordem de 3 a 60% inferior, que os filmes de fibras devido ao diâmetro das nanofibras. As fibras de curauá apresentaram o maior índice cristalinidade (I_c) chegando a 87%. Conclui-se que a propriedades estudadas foram influenciadas pelo tipo de nanofibra (CNC ou CNF), pela origem da celulose (eucalipto ou abacaxi), e pela escala micro e nanométrica das fibras.

Palavras-chave: Eucalipto; Abacaxi; Filme; Nanocristais de celulose; Nanofibrilas de celulose; *Continuous casting*.

**CELLULOSE NANOCRYSTALS AND NANOFIBRILS FILMS OF
EUCALYPTUS AND PINEAPPLE (CURAUÁ) BY
CONTINUING CASTING**

ABSTRACT

New materials from cellulose have been developed, such as cellulose nanocrystals (CNC) and cellulose nanofibrils (CNF). Different morphologies of the cellulose can lead to the formation of films with different thermal, mechanical and optical properties in relation to conventional cellulose films. The objective of this work was to evaluate the effect of different dimensional scales of cellulose, micro and nanometric, on the production of cellulose films from two vegetable species and their thermal, mechanical, morphological and optical properties. Eucalyptus fibers and pineapple leave fiber (curauá) (PALF) were used as cellulosic fibers for this study. The films of eucalyptus and pineapple cellulosic fibers were prepared by filtration and casting, and the CNC and CNF films were obtained by continuous casting. The CNC and CNF films showed mechanical tensile strength in the order of 9 to 35 MPa higher than the films of cellulose fibers, regardless of the origin of the fiber. The continuous casting process produced CNC and CNF films that presented different mechanical resistance in the longitudinal direction of the process with respect to the transverse direction. This behavior may be related to how hydrogen bonds and mechanical anchorages occur between nanofibers. The thermal stability of the nanocellulose films was lower in the order of 20 to 150 °C than in the films of fibers due to the routes of obtaining the CNC and CNF. Nanofiber films presented lower opacity in the order of 3 to 60% lower than the films of fibers due to the diameter of the nanocelluloses. Curauá fibers had the highest crystallinity index (I_c) reaching 87%. It is concluded that the properties studied were influenced by the type of nanocellulose (CNC or CNF), the origin of the cellulose (eucalyptus or pineapple), and the micro and nanometric scale of the fibers.

Keywords: Eucalyptus; Pineapple; Films; Cellulose nanocrystals; Cellulose nanofibrils; Continuous casting.

PUBLICAÇÕES

- 1 - Claro, P.I.C; Sena Neto, A.R.; Manoel, A. F. ; Rodrigues, B. V.; Mattoso, L.H.C; Marconcini, J.M. Optically transparent cellulose nanopaper from curauá leaves fibers. **XV Brazil MRS Meeting SBPMat**. Campinas, Brasil. 2016.
- 2 - Claro, P.I.C; Mattoso, L.H.C; Marconcini, J.M. Pineapple cellulose nanocrystals (CNC) film by casting continuous. **International Conference on Nanotechnology TAPPI**. Montreal, Canadá. 2017.
- 3 - Claro, P.I.C; Rodrigues, B. V.; Luchesi, B.; Mattoso, L.H.C; Marconcini, J.M. Nanocellulose films by continuous casting. (Artigo em redação).

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	I
AGRADECIMENTOS.....	III
RESUMO.....	V
ABSTRACT.....	VII
PUBLICAÇÕES.....	IX
ÍNDICE DE TABELAS.....	XIII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XV
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	XXI
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
2.1 Fibras lignocelulósicas.....	5
2.2 Celulose e nanofibra.....	7
2.3 Abacaxi.....	10
2.4 Filmes de fibras celulósicas e filmes de nanofibra.....	11
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
4.1 MATERIAIS.....	21
4.2 MÉTODOS.....	21
4.2.1 Ensaio reológico em regime permanente das soluções de nanofibra.....	29
4.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ...	30
4.2.3 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	30
4.2.4 Determinação de finos por jarro de Britt.....	30
4.2.5 Difração de raios X (DRX).....	31
4.2.6 Caracterização por termogravimetria (TG).....	32
4.2.7 Microscopia óptica (MO).....	33
4.2.8 Ensaio mecânico de tração das folhas e dos filmes.....	33
4.2.9 Ensaio mecânico de resistência ao rasgo dos filmes de fibras.....	34
4.2.10 Análise morfológica por microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos nanocristais e nanofibrilas de celulose de curauá e eucalipto.....	35

4.2.11 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) dos filmes de nanofibra de CNC e CNF de curauá e eucalipto.	36
4.2.12 Caracterização física	36
4.2.13 Potencial zeta	36
4.2.14 O grau de hidrofiliçidade dos filmes de nanofibra por ângulo de contato.....	37
4.2.15 Cor e opacidade dos filmes de fibras e filmes de nanofibra.	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	39
5.2 Análise morfológica das fibras de curauá e da polpa de celulose de abacaxi e eucalipto.	41
5.3 Determinação de finos por jarro de Britt.	44
5.4 Análise morfológica dos nanocristais (CNC) e nanofibrilas (CNF) de celulose de eucalipto e curauá.	45
5.5 Difração de raios X	48
5.6 Caracterização por termogravimetria das fibras lignocelulósicas de curauá e eucalipto.	50
5.7 Análise morfológica dos filmes de fibras e filmes de nanofibra de eucalipto e curauá.	53
5.8 Caracterização física e potencial zeta.	61
5.9 Caracterização por termogravimetria dos filmes de fibras e dos filmes de nanofibra.....	64
5.10 Propriedades mecânicas	66
5.10.1 Resistência ao rasgo dos filmes de fibras	66
5.10.2 Ensaio de tração dos filmes de fibras e dos filmes de nanofibra	67
5.11 Medidas de ângulo de contato.....	76
5.12 Cor e Opacidade	78
6 CONCLUSÕES	81
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	83
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5.1 Temperatura de início de degradação térmica para as fibras de eucalipto e curauá atmosfera oxidativa.....	51
Tabela 5.2 Temperatura de início de degradação térmica para as fibras de eucalipto e curauá atmosfera inerte.....	52
Tabela 5.3 Dimensões e potencial zeta das fibras e nanofibra.....	61
Tabela 5.4 Espessura e gramatura das folhas e filmes de eucalipto e curauá.	62
Tabela 5.5 Temperatura de início de degradação térmica para as folhas de fibras e filmes de nanofibra.....	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Precusores da lignina [19].	5
Figura 2.2 Açúcares que compõe as hemiceluloses [22].	6
Figura 2.3 Morfologia da madeira e estrutura das fibras lignocelulósicas,	6
Figura 2.4 Estrutura molecular da celulose [30].	8
Figura 2.5 Diversas rotas de síntese da celulose, adaptado de [30].	8
Figura 2.6 Morfologia das nanofibras obtidas por diversas rotas, adaptado de [41].	10
Figura 3.1 Aspecto de cor (E) e opacidade (Y) para os filmes somente branqueados (0) e para filmes nanoestruturados obtidos de 10 a 40 ciclos em um moinho desfibrilador, adaptado de [61].	16
Figura 4.1 Fluxograma da etapa 1.	22
Figura 4.2 Sistema de filtragem e vácuo para a formação dos filmes de fibras.	23
Figura 4.3 (a) Filmes de fibras de curauá e (b) filme de fibra de eucalipto.	23
Figura 4.4 Fluxograma da etapa 2.	24
Figura 4.5 Moinho fibrilador do tipo grinder [72].	25
Figura 4.6 Fluxograma da etapa 3: Extração e caracterização dos nanocristais de celulose (CNC) e nanofibrilas de celulose (CNF), e obtenção e caracterização dos filmes de nanofibra.	25
Figura 4.7 Esquema de continuous casting em uma máquina de coating.	26
Figura 4.8 Curvas da suspensão de CNC e CNF de eucalipto e curauá no regime permanente.	27
Figura 4.9 (a) Filmes de nanofibras de CNC e (b) filmes de nanofibras de CNF de curauá e eucalipto.	28
Figura 4.10 Fluxograma da etapa 3.	29
Figura 4.11 Foto ilustrativa de um aparelho conhecido como jarro de Britt.	31
Figura 4.12 Foto ilustrativa de um aparelho do tipo pêndulo conhecido como Elmendorf.	35
Figura 5.1 Imagem ilustrativa das fibras de curauá in natura, mercerizada e das fibras de celulose de eucalipto e curauá.	39

Figura 5.2 Espectros de FTIR para as fibras e nanofibras de curauá e eucalipto.	41
Figura 5.3 (a) Fotomicrografia de feixe com fibras de curauá in natura. (b) Fotomicrografia de fibras de curauá mercerizadas com 5% (m/v) NaOH. (c) Fotomicrografia das fibras de curauá branqueadas ou da polpa de celulose de curauá com a mistura de solução 1:1 (v/v) de 4% (m/v) NaOH e 24% (v/v) H ₂ O ₂	42
Figura 5.4 Fotomicrografia de MEV: (a) da polpa de celulose de curauá; (b) da fibra de celulose de curauá; (c) da polpa de celulose de eucalipto; (d) da fibra de celulose de eucalipto; (e) da região de fratura da fibra de celulose de curauá e (f) da região de fratura da fibra de celulose de eucalipto.....	43
Figura 5.5 Fotomicrografia por microscopia óptica: (a) das fibras de celulose de curauá com aumento de 200x; (b) das fibras de celulose de curauá com aumento de 1000x; (c) das fibras de celulose de eucalipto, vaso de condução e parênquima com aumento de 100x e (d) das fibras de celulose de eucalipto com aumento de 1000x.	44
Figura 5.6 Porcentagem de finos das polpas de curauá e eucalipto por jarro de Britt.	45
Figura 5.7 Fotomicrografia de MET: (a) dos nanocristais de celulose de eucalipto (50.000x); (b) dos nanocristais de celulose de eucalipto (200.000x); (c) dos nanocristais de celulose de curauá (50.000x) e (d) dos nanocristais de celulose de curauá (100.000x).	46
Figura 5.8 Fotomicrografia de MET: (a) das CNF de eucalipto (100.000x); (b) das nanofibrilas isoladas de eucalipto (200.000x); (c) das nanofibrilas de curauá (50.000x) e (d) das nanofibrilas de curauá (200.000x).	47
Figura 5.9 Difratoogramas de raios X para as diferentes fibras e tipos de nanofibra de curauá e eucalipto.	48
Figura 5.10 Índice de cristalinidade da celulose para diferentes fibras e tratamentos e cristalinidade da nanofibra do eucalipto e curauá.....	49
Figura 5.11 Resultados de termogravimetria das fibras de eucalipto e curauá em atmosfera oxidativa.....	50

- Figura 5.12 Resultados de termogravimetria das fibras de eucalipto e curauá em atmosfera inerte. 52
- Figura 5.13 Fotomicrografia de MEV: (a) da região de fratura do filme de fibras de curauá (x100); (b) da superfície do filme de fibras de curauá (x50); (c) da região de fratura do filme de fibras de curauá (x200) e (d) da superfície do filme de fibras de curauá (x500). 53
- Figura 5.14 Fotomicrografia de MEV: (a) da região de fratura do filme de fibras de eucalipto (x50); (b) da superfície do filme de fibras de eucalipto (x50); (c) da região de fratura do filme de fibras de eucalipto (x200) e (d) da superfície do filme de fibras de eucalipto (x500). 54
- Figura 5.15 Fotomicrografia de MEV-FEG: (a) da região da secção transversal ao processamento do filme de CNC de curauá (x850); (b) da região da secção transversal ao processamento com nanocristais de celulose do curauá orientados perpendicularmente (x100.000); (c) da região da secção longitudinal ao processamento do filme de CNC de curauá (x850); (d) da região da secção longitudinal ao processamento com nanocristais de celulose do curauá orientados longitudinalmente (50.000); (e) da superfície do filme de CNC de curauá (x1000) e (f) da superfície do filme de CNC de curauá (x5000). 55
- Figura 5.16 Fotomicrografia de MEV-FEG: (a) da região da secção transversal ao processamento do filme de CNC de eucalipto (x1300); (b) da região da secção transversal ao processamento com nanocristais de celulose do eucalipto orientados perpendicularmente (x100.000); (c) da região da secção longitudinal ao processamento do filme de CNC de eucalipto (x500); (d) da região da secção longitudinal ao processamento com nanocristais de celulose do eucalipto orientados longitudinalmente (60.000x); (e) da superfície do filme de CNC de eucalipto (x1000) e (f) da superfície do filme de CNC de eucalipto (x5000). 57
- Figura 5.17 Fotomicrografia de MEV-FEG: (a) da região da secção transversal ao processamento do filme de CNF de eucalipto (x500); (b) da região da secção transversal ao processamento com nanofibrilas de celulose do eucalipto (x20.000); (c) da região da secção longitudinal ao processamento do filme de CNF de eucalipto (x1000); (d) da região da secção longitudinal ao

processamento com nanofibrilas de celulose do eucalipto orientados longitudinalmente (30.000); (e) da superfície do filme de CNF de eucalipto (x1000) e (f) da superfície do filme de CNF de eucalipto (x5000).	59
Figura 5.18 (a) Fotomicrografiada de MEV-FEG: da região da secção transversal ao processo do filme de CNF de curauá (x1000); (b) da região da secção transversal ao processo com nanofibrilas de celulose do curauá (x20.000); (c) da região da secção longitudinal ao processo do filme de CNF de curauá (x500); (d) da região da secção longitudinal ao processo com nanofibrilas de celulose do curauá (30.000); (e) da superfície do filme de CNF de curauá (x1000) e (f) da superfície do filme de CNF de curauá (x5000).	60
Figura 5.19 Resultados de termogravimetria dos filmes de fibras e dos filmes de nanofibra.....	64
Figura 5.20 Gráfico de resistência ao rasgo dos filmes de fibras de eucalipto e curauá.	66
Figura 5.21 Gráfico de resistência mecânica à tração dos filmes de fibras e filmes de nanofibra de curauá e eucalipto.	67
Figura 5.22 Gráfico de módulo elástico à tração dos filmes de fibras e nanofibras de curauá e eucalipto.....	70
Figura 5.23 Gráfico de alongação na ruptura à tração dos filmes de fibras e filmes de nanofibra de curauá e eucalipto.	71
Figura 5.24 Gráfico de resistência mecânica à tração normalizado pela gramatura dos filmes de fibras e filmes de nanofibra de curauá e eucalipto. ...	73
Figura 5.25 Gráfico de módulo elástico à tração normalizado pela gramatura dos filmes de fibras e filmes de nanofibra de curauá e eucalipto.	74
Figura 5.26 Gráfico de alongação na ruptura à tração normalizado pela gramatura dos filmes de fibras e filmes de nanofibra de curauá e eucalipto. ...	75
Figura 5.27 Efeito da porcentagem de água na alongação na ruptura dos filmes.	76
Figura 5.28 Gráfico de hidrofobicidade por ângulo de contato para os filmes de nanofibra.....	77
Figura 5.29 Opacidade Y(%) dos filmes de fibras e dos filmes de eucalipto e curauá.	78

Figura 5.30 Índice de cor ΔE dos filmes de fibras e dos filmes de eucalipto e curauá.....	79
---	----

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AGU – Anel de anidrogucose

BNC – nanofibra bacteriana (*Bacterial nanocellulose*)

CNF – Nanofibrilas de celulose (*Cellulose nanofibrils*)

CNC – Nanocristais de celulose (*Cellulose nanocrystals*)

$(C_6O_5H_{10})_n$ – Celulose

D - Diâmetro

DP – Grau de polimerização

DRX – Difração de raio-X

DAx – Deformação axial assimétrica

E – Módulo elástico

FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico

HCl – Ácido clorídrico

H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio

I_c – Índice de cristalinidade

I_{am} – Intensidade da altura do pico da porção amorfa

I₀₀₂ – Intensidade da altura da porção cristalina da celulose do plano 002

L-Comprimento

L_r – Média das leituras obtidas em grama/força

L_{preto} – Luminosidade obtida no padrão preto

L_{branco} – Luminosidade obtida no padrão branco

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MEV-FEG - Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MO – Microscopia óptica

n – Número de folhas de fibras ensaiadas

N₂ – Gás nitrogênio

NaOH – Hidróxido de sódio

O₂ – Gás oxigênio

OH – Grupo hidroxila

PALF – Fibra de folhas de abacaxi (*Pineapple leaf fiber*)

R – Resistência ao rasgo

TG – Termogravimetria

TOD – Temperatura *onset* de degradação

U.R. – Umidade relativa

Y – Grau de opacidade

ΔE – Índice de cor

ΔL – Diferença de luminosidade

Δa – Diferença de cor entre o vermelho e o verde

Δb – Diferença de cor entre o amarelo e o azul

ε – Elongação na ruptura

σ – Resistência à tração

1 INTRODUÇÃO

Há um grande interesse do mercado nos últimos 20 anos na pesquisa e desenvolvimento de novos materiais baseados em polissacarídeos, em virtude de estes serem oriundos de fontes renováveis, apresentarem biodegradabilidade, estarem presentes de forma abundante na natureza e serem de baixo custo de obtenção em comparação a outros polímeros biodegradáveis como, por exemplo, o poli (ácido láctico) (PLA). Alguns exemplos de polissacarídeos são: a celulose; o amido; e a quitosana [1].

A celulose é o mais abundante polissacarídeo na natureza e é utilizado como matéria-prima para a produção de diversos produtos como: papel; papelão; oximetilcelulose (CMC); acetatos de celulose; ésteres de celulose; éter de celulose; entre outros [2].

Entretanto, há inúmeros estudos que investigam as propriedades da celulose para uso mais tecnológico como: compósitos reforçados com celulose e nanofibra [3; 4]; revestimento para melhorar propriedade de impressão do papel [5]; regeneração de tecidos orgânicos e vasos sanguíneos danificados [6]; e para a confecção de filmes nanoestruturados com elevada transparência e resistência mecânica em relação ao papel microestruturado [7; 8]. Devido a essas características, os filmes de nanofibra apresentam diversos campos de aplicação como: sensores; células solares; e papéis eletrônicos (*paper-e*) [9].

Em 2015, o Brasil foi o terceiro maior produtor mundial de abacaxi com a safra de 1.777.292 mil frutos de abacaxi [10], sendo o maior objetivo desse plantio para fins comestíveis do fruto em que a fibra de folha de abacaxi (*Pineapple leaf fiber*) PALF é descartada ou utilizada em ornamentação e artesanato [11].

A PALF é uma rica fonte pouco explorada comercialmente para a obtenção de celulose. Esta apresenta entre 49 a 63% em massa seca de celulose. Dessa massa seca de celulose, a porcentagem de celulose cristalina varia entre 48 a 78%, mostrando alto potencial dessa fibra para extração de celulose e obtenção nanocristais de celulose (CNC) e nanofibrilas de celulose (CNF) [12; 13].

O curauá (*Ananas comosus* var. *erectifolius*) é um abacaxi de origem amazônica e foi a variedade escolhida para a obtenção de celulose e nanofibra nesta dissertação. Os motivos para a escolha do curauá são: a PALF do curauá apresenta 70% de celulose em massa seca; sendo 64% de sua celulose cristalina; suas fibras possuem apenas 9% em massa seca de lignina [14; 15]; sendo que esta lignina apresenta a razão de 1,4 de siringil em relação guaiacil [16]. Estes fatores são cruciais para a extração da celulose com o uso de um processo mais brando e menos custoso do que o utilizado para as fibras de eucalipto [16].

A originalidade e a motivação dessa dissertação parte da obtenção de novos materiais à base de celulose a partir de uma fonte de celulose já explorada, que é o eucalipto, e uma nova fonte renovável, que são as fibras de abacaxi, com a justificativa de se obter filmes de nanofibra por *continuous casting* com propriedades diferenciadas aos filmes de fibras celulósicas. A partir dessa justificativa se estabeleceu o seguinte objetivo geral:

- O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de diferentes morfologias de fibras de celulose, micro e nanométricas, na obtenção de filmes - provenientes de duas espécies vegetais – e em suas propriedades térmicas, mecânicas, ópticas e morfológicas.

Para se chegar ao objetivo geral se estabeleceu os seguintes objetivos específicos para este estudo:

- Obter fibras celulósicas a partir das fibras lignocelulósicas do abacaxi curauá;
- Obter filmes de fibras celulósicas de eucalipto e abacaxi por sistema de filtragem e a vácuo da suspensão de fibras e secagem;
- Extrair nanocristais de celulose (CNC) das fibras celulósicas de eucalipto e curauá por rota química, caracterizá-las dimensionalmente, e obter o filme de CNC do abacaxi e do eucalipto por *continuous casting*;
- Extrair nanofibrilas de celulose (CNF) das fibras branqueadas de eucalipto e curauá por rota mecânica, caracterizá-las dimensionalmente, e obter o filme de CNF do abacaxi e do eucalipto por *continuous casting*;

- Caracterizar os filmes de fibras celulósicas e filmes de nanofibra em relação as suas propriedades térmicas, mecânicas e ópticas, e compará-los entre si.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Fibras lignocelulósicas

As fibras lignocelulósicas são constituídas quimicamente de celulose, hemicelulose, lignina e uma pequena quantidade de graxas e gorduras, em que a celulose representa entre 40 a 50% da massa seca da planta podendo chegar a 90% no caso do algodão [17; 18].

A lignina é uma macromolécula reticulada em que a proporção das unidades básicas depende do metabolismo da planta. As unidades básicas são: p-hidroxifenil (não metoxilada, derivada do álcool p-cumarílico), guaiacil (com uma metoxila, derivada do álcool coniferílico) ou siringil (com duas metoxilas, derivada do álcool sinapílico) (Figura 2.1) [17].

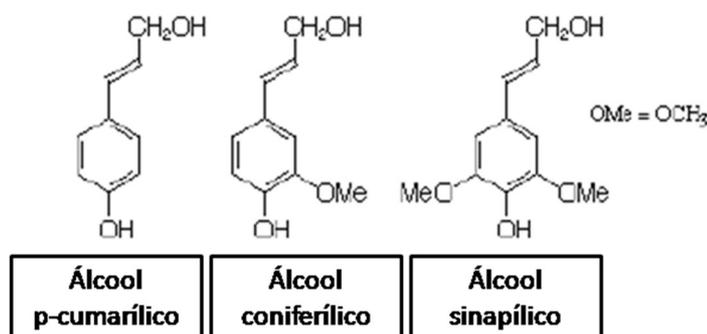


Figura 2.1 Precursores da lignina [19].

Estudos revelam que maiores teores de siringil em relação guaiacil na lignina facilitam a polpação da celulose [20]. A lignina está distribuída em maior quantidade na lamela média da célula vegetal e suas principais funções são: agente fungicida; agente hidrofóbico; e agente de união e reforço das paredes celulares [21].

As hemiceluloses ou polioses são constituídas de grupos distintos de polissacarídeos de baixa massa molar sem estrutura cristalina formada por açúcares pentoses (xilose e arabinose) e/ou hexoses (glucose, manose e galactose), ácidos hexurônicos e deoxiexoses (Figura 2.2) [17].

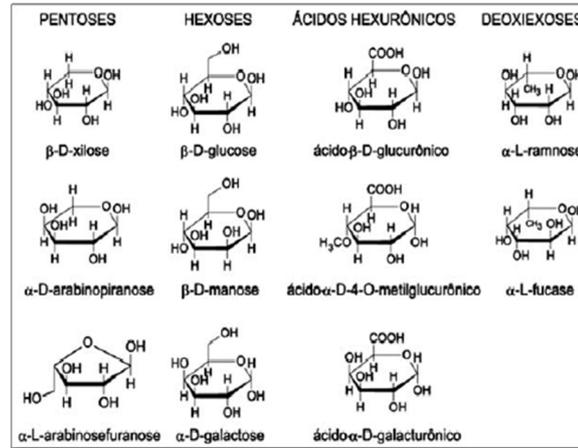


Figura 2.2 Açúcares que compõe as hemiceluloses [22].

Esta está intimamente associada à celulose, apresentando hidrofiliidade e atribuindo elasticidade à fibra vegetal. A união entre celulose e hemicelulose é designada por holocelulose [18; 21].

Fisicamente, as fibras são formadas de parede primária, parede secundária externa (S1), parede secundária interna (S2) e parede terciária (S3). As fibras constituem a estrutura da folha de um abacaxi ou dos anéis de crescimento de um caule de eucalipto, como ilustrado na Figura 2.3 [17].

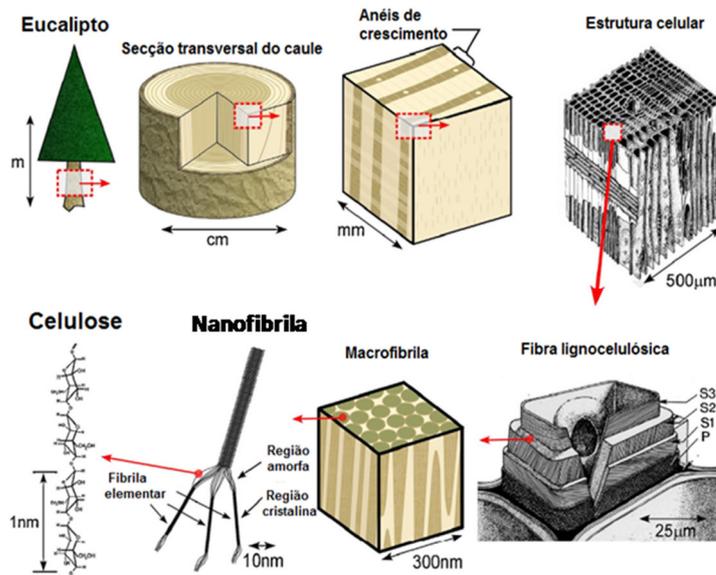


Figura 2.3 Morfologia da madeira e estrutura das fibras lignocelulósicas, adaptado de [28].

As paredes S1, S2 e S3 se diferenciam pela orientação das microfibrilas de celulose em relação ao eixo da fibra, esta orientação é conhecida como ângulo microfibrilar, o qual está relacionado diretamente às propriedades mecânicas da fibra [18; 23]. Na parede primária (P) as microfibrilas possuem estrutura reticulada distribuída de forma irregular, conferindo elasticidade à fibra, na parede secundária externa (S1) as microfibrilas estão organizadas em forma de espiral, com ângulo entre 40° a 90°. A parede secundária interna (S2) é a mais espessa de todas (espessura entre 2-5 μm), onde as microfibrilas estão dispostas entre um ângulo entre 18 e 25° em relação ao eixo axial da fibra. Na parede terciária (S3) as microfibrilas formam um ângulo semelhante à parede secundária externa [24; 25].

As microfibrilas juntamente com a lignina, hemiceluloses e outros extrativos formam as macrofibrilas, sendo estas primeiramente necessárias serem desconstruídas para a obtenção das nanofibras. As microfibrilas são um conjunto de fibrilas elementares de celulose constituídas em maior parte de regiões cristalinas, de 60 a 80%, e em menor parte de regiões amorfas. A fibrila elementar é formada por longas cadeias de celulose ligadas intramolecularmente por ligações covalentes, e inter e intramolecularmente por ligações de hidrogênio [26; 27; 28; 29].

2.2 Celulose e nanofibra

A Celulose $(\text{C}_6\text{O}_5\text{H}_{10})_n$ é um polissacarídeo formado pela repetição das unidades β -D-anidroglucopiranoose (AGU). Os AGUs são agrupados por uma função acetal entre o carbono quatro e um, sendo que a segunda unidade gira 180° em relação à primeira unidade, formando um mero constituído de duas unidades β -D-anidroglucopiranoose, denominado de celobiose [30; 31]. Na Figura 2.4 está representada a estrutura molecular da celulose.

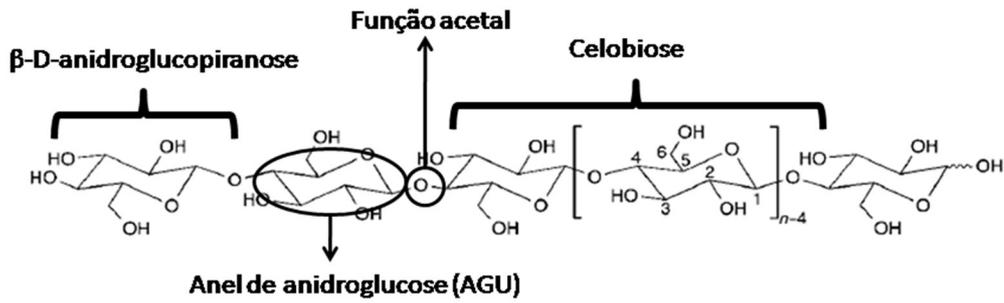


Figura 2.4 Estrutura molecular da celulose [30].

O grau de polimerização (DP) do grupo AGU varia conforme a matéria-prima de onde a celulose é extraída, no caso da celulose da madeira o valor de DP está entre 300 a 1700 e para o algodão e outras fibras vegetais o valor de DP está entre 800 e 10000, classificando a celulose como um polímero com massa molar acima de 10.000g/mol e constituído de moléculas ligadas covalentemente [32].

Há duas rotas para a obtenção de celulose: a biossíntese; e a síntese *in vitro*. A biossíntese pode ser feita a partir de CO_2 e H_2O por plantas ou a partir do glucano por algas, bactérias e fungos [33]. A síntese *in vitro*, pode ser realizada por meio de dois processos: por catálise enzimática de fluoreto β -celobiose em presença de celulase [32]; ou por abertura do anel da molécula 3-benzil- α -d-glucopiranosose-1,2,4-ortopivalato [34]. Na Figura 2.5 são apresentadas as diversas rotas de síntese da celulose.

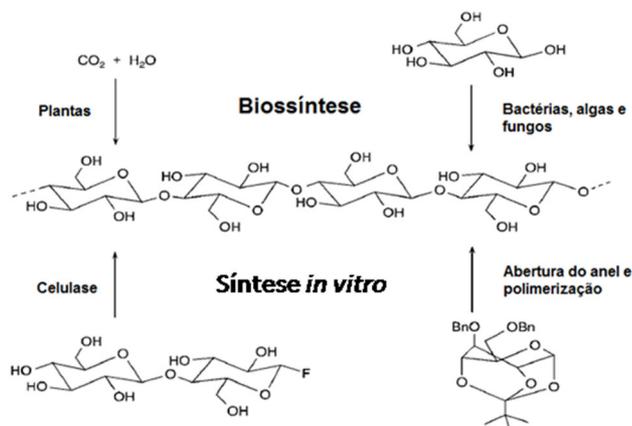


Figura 2.5 Diversas rotas de síntese da celulose, adaptado de [30].

A presença de grupos hidroxilas na celulose permite que a celulose apresente regiões de cadeias ordenadas (região cristalina) e pequenas regiões de baixa ordem molecular (região amorfa). Há seis tipos de celulose cristalina: celulose I, celulose II, celulose III₁, celulose III₂, celulose IV₁, celulose IV₂ [30].

A celulose do tipo I é a forma natural sintetizada por plantas, algas, bactérias e fungos. Este tipo de celulose apresenta as morfologias I_α (triclínica) e I_β (monoclínica) ao longo da cadeia, sendo a razão entre I_α/I_β dependente da origem vegetal [35].

A celulose do tipo II é obtida a partir da tratamento alcalino (tratamento alcalino da celulose I) ou regeneração (solubilização da celulose I em solvente seguido de precipitação com água). A celulose do tipo III₁ e III₂ são obtidas através de processamento da celulose do tipo I ou II com amina ou amônia, respectivamente [36; 37; 38].

A celulose do tipo IV₁ e IV₂ são obtidas pela adição da celulose do tipo III₁ e III₂ em glicerol a 206°C, respectivamente [36; 37; 38].

As nanofibras podem ser obtidas por rota química, física e enzimática pelo método *top-down* a partir de celulose oriunda das mais diferentes fontes naturais ou pelo método *bottom-up* a partir da síntese de nanofibra com base em glucose por bactérias. Há basicamente três tipos de nanofibra que diferenciam pela morfologia: as nanofibrilas de celulose (*cellulose nanofibrils*-CNF); os nanocristais de celulose (*cellulose nanocrystals*-CNC) e a nanofibra bacteriana (*bacterial nanocellulose*-BNC) [39; 40; 41].

As nanofibrilas de celulose (CNF) são obtidas por cisalhamento mecânico ou cisalhamento mecânico com auxílio de ação enzimática com o desmaranhamento das microfibrilas, obtendo-se nanofibras com diâmetro de 5-60 nm podendo chegar a mais de 100 μm de comprimento, apresentando regiões amorfas e cristalinas [41]. Os nanocristais de celulose (CNC) podem ser obtidos via hidrólise ácida ou por tratamento enzimático gerando cristais de diâmetro de 5-70 nm e comprimento de 100-300 nm com alta porcentagem cristalina [39]. As nanofibras bacterianas (BNC) são obtidas a partir de açúcares com baixa massa molar e alcoóis, gerando nanofibras com diâmetro

de 20-100 nm e comprimento entre 1-5 μm [31; 40]. Seguem na Figura 2.6 as ilustrações das rotas de obtenção dos CNC e CNF.

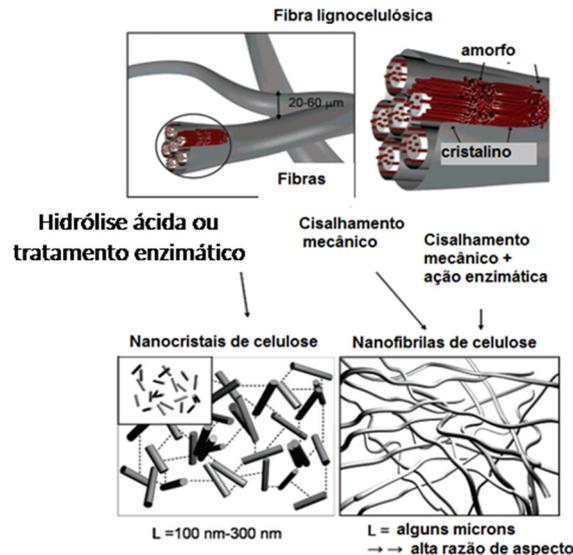


Figura 2.6 Morfologia das nanofibras obtidas por diversas rotas, adaptado de [41].

2.3 Abacaxi

O abacaxi é uma planta de origem amazônica pertence em grande parte ao gênero *Ananas* da ordem Bromeliales, subfamília Bromelioidea e, família Bromeliaceae, sendo dividida em duas espécies principais: *Ananas comosus* e *Ananas macromondes* [42; 43]. A espécie *Ananas comosus* é a mais conhecida e sua produção é a mais difundida, sendo duas variedades de destaque: o curauá (*Ananas comosus* var. *erectifolius*), um abacaxi silvestre utilizado para ornamentação e como reforço em compósitos poliméricos na indústria automobilística [44] e os abacaxis comestíveis (*Ananas comosus* var. *comosus*), sendo a produção voltada principalmente para alimentação e indústria farmacêutica [42; 45].

O abacaxi é a sexta fruteira tropical mais explorada economicamente no mundo, com uma produção superior a 24 milhões de toneladas entre o ano de 2013 a 2014. O fruto é cultivado principalmente no Brasil, Filipinas, Costa Rica, Tailândia, China, Indonésia e Índia. Neste mesmo período de ano a produção

brasileira de abacaxi foi a segunda maior do mundo chegando a 2.483.831 milhões de toneladas [46].

Estudos revelam o potencial uso das PALFs como reforço mecânico para compósitos poliméricos devido a resistência mecânica dos feixes de fibras (300-1300 MPa) [16; 44; 47; 48; 49], e como uma fonte com elevado potencial para obtenção de celulose em virtude da fração de celulose em massa seca (49-63% m/m de celulose), baixa concentração de lignina (menos de 10% m/m) e razão de 1,4 de siringil em relação guaiacil presente na lignina [16; 20]. A celulose da PALF apresenta também potencial para obtenção dos CNC devido à porcentagem de celulose cristalina (48-78% de celulose cristalina).

2.4 Filmes de fibras celulósicas e filmes de nanofibra

Os filmes de fibras celulósicas acabam sendo uma rede formada por fibras celulósicas e finos. Os finos são partículas menores que 70 μm que podem ser pedaços de fibras, parênquimas e vasos de condução. Estes constituintes ao formarem os filmes de fibras estão ancorados mecânicamente entre si com possíveis interações de ligação de hidrogênio entre as fibras e finos [19; 50; 51].

Estes filmes de fibras são formados pelo simples sistema de filtragem e vácuo, há alguns equipamentos específicos para formarem esses filmes conhecidos como formadores de folhas e seguem o sistema de filtragem e vácuo [51].

Os filmes de fibras não podem ser nomeados de papéis, já que papel envolve outros constituintes, como o amido, formando uma complexa rede conhecida como química da parte úmida do papel [50].

Os filmes de nanofibra citados na literatura são na sua grande maioria formados por secagem convencional (casting) e se tratam de nanofibrilas de celulose [52; 53].

Filmes de nanocristais de celulose são difíceis de serem formados e na sua grande maioria racham pela secagem convencional, sendo uma das propostas desse trabalho obtê-los por *continuous casting* [8].

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Estudos de filmes estruturados com nanocristais e nanofibrilas de celulose partem de uma investigação prévia do tratamento de tratamento alcalino e branqueamento para remoção de hemiceluloses, lignina, pectina, entre outros extrativos com o intuito de promover a polpação da celulose sem modificá-la quimicamente. [8; 54; 55].

Após a obtenção da celulose, outros fatores são investigados em relação à extração das nanofibras. No caso da rota química, o fator apurado é a influência no tratamento com ácido clorídrico e sulfúrico nas propriedades finais dos nanocristais [14]. No caso da rota mecânica, o parâmetro a ser investigado é influência no número de passagens em um moinho fibrilador nas propriedades finais das nanofibrilas [52].

Brás e colaboradores [8] investigaram diversos trabalhos com bucha (*Luffa cylindrica*), capim dourado, ramie, sisal, algodão e bagaço de cana-de-açúcar a partir do mesmo pré-tratamento químico para obtenção de nanocristais e nanofibrilas de celulose. Este pré-tratamento constituiu de tratamento alcalino das fibras sob agitação mecânica a temperatura de 80°C em uma solução aquosa de NaOH (concentrações variando entre 2 a 5% em massa), repetindo-se três vezes este processo, seguido de tratamento de branqueamento em solução tampão de acetato e cloreto de sódio à agitação mecânica para remoção da lignina residual a 80°C durante 4 horas (por quatro vezes).

A obtenção dos nanocristais foi realizada à agitação mecânica em solução de ácido sulfúrico e das nanofibrilas através de um microfluidizador. Somente o trabalho de Siqueira e colaboradores [56] abordou o estudo de filmes estruturados com nanocristais e nanofibrilas obtidos da bucha. Os outros trabalhos trataram da incorporação das nanofibras em matrizes poliméricas com ganhos na resistência média à tração e aumento na rigidez. [56; 57; 58; 59; 60].

Os filmes estruturados com nanocristais de celulose da bucha obtiveram uma resistência média à tração de 68±24 MPa e módulo elástico médio de

2,41±0,22 GPa, enquanto os estruturados com nanofibrilas apresentaram uma resistência média à tração de 53±19 MPa e módulo elástico médio de 3,05±1,07 GPa. Com estes resultados conclui-se maior rigidez de filmes com nanofibrilas, porém não é possível supor com exatidão a maior resistência à tração dos filmes estruturados com nanocristais por estar dentro do desvio padrão da resistência dos filmes com nanofibrilas [56].

Bufalino [52] trabalhou com serragem de três espécies de madeiras amazônicas (*C. goeldiana*, *B. parinarioides* e *P. gigantocarpa*) e uma espécie de eucalipto (*E. grandis*) na obtenção de filmes nanoestruturados. O tratamento de deslignificação constituiu-se de uma primeira etapa de tratamento alcalino em meio alcalino na proporção de 1000 g de fibra para 6000 ml de solução com 5% (v/v) de NaOH à pressão entre 0,7 a 1,2 MPa a temperatura de 150°C por 30 minutos. Antes da segunda etapa, as serragens foram mantidas submersas em água na proporção de 50 g de material para 2000 ml de água à agitação mecânica de 18000 rpm para o inchamento, proporcionando melhor ataque químico. A segunda etapa baseou-se no branqueamento das serragens na proporção de 50 g de material para 2000 ml da mistura de duas soluções de 24% (v/v) de H₂O₂ e 4% (v/v) de NaOH na proporção de 1:1 (v/v) à agitação mecânica de 3000 rpm, à temperatura de 60°C por duas horas.

As nanofibrilas foram obtidas de uma suspensão de 1% (m/v) de fibras branqueadas à agitação mecânica de 5000 rpm em um moinho fibrilador do tipo *grinder*, com pedras cerâmicas rotativas de 150 mm de diâmetro e espaçamento de 0,01 mm entre elas, por número de passagens de 10 a 40 ciclos da suspensão de fibras pelo moinho. As CNF apresentaram diâmetro em torno de 50 nm com determinados graus de fibrilação de acordo com os ciclos. Obtiveram-se filmes por *casting* da etapa de branqueamento e do número de passagens no moinho, que foram de 10, 20, 30 e 40 ciclos [52].

Os filmes estruturados com nanofibrilas de celulose apresentaram gramatura em torno de 30 g/m² e espessura em torno de 30 µm e os filmes somente branqueados apresentaram gramatura em torno de 60 g/m² e espessura entre 225 a 290 µm [52].

As amostras foram investigadas principalmente em relação às suas propriedades mecânicas e ópticas. O ganho em resistência à tração e módulo elástico foi expressivo a partir do décimo ciclo de passagem no moinho. Partindo de valores normalizados pela gramatura, obteve-se baixos valores de resistência à tração e módulo elástico para os filmes de fibras branqueados se comparados a valores em torno de 1,0 MPa.m²/g de resistência e 100 MPa.m²/g de módulo elástico para os filmes de nanofibrilas provenientes das espécies amazônicas, e 2,0 MPa.m²/g de resistência e 180 MPa.m²/g de módulo elástico para os filmes de nanofibrilas provenientes do eucalipto. A espécie amazônica *C. geoldiana* continuou apresentando ganhos em propriedades mecânicas com o aumento nos números de passagens no moinho chegando a valores próximos a 3,0 MPa.m²/g de resistência e 200 MPa.m²/g de módulo elástico, sendo estes valores normalizados superiores a das outras espécies em estudo neste trabalho [52].

Para as propriedades ópticas houve uma variação no aspecto de cor mais entre as espécies enquanto o efeito de opacidade variou mais entre os processos, demonstrando que as nanofibrilas com diâmetro menor que 100 nm, abaixo do comprimento de onda da luz visível, permitem a passagem de luz como demonstrado na Figura 3.1 [52; 61].

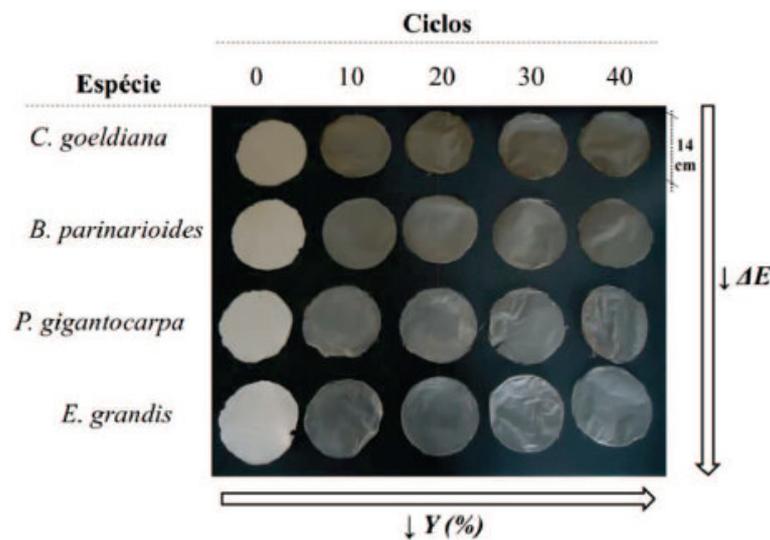


Figura 3.1 Aspecto de cor (E) e opacidade (Y) para os filmes somente branqueados (0) e para filmes nanoestruturados obtidos de 10 a 40 ciclos em um moinho desfibrilador, adaptado de [61].

Iwamoto e colaboradores [62] estudaram filmes e compósitos com matriz acrílica estruturados com nanofibrilas extraídas diretamente da polpa de celulose comercial de *Pinus radiata*. O processo de fibrilação ocorreu no moinho fibrilador do tipo *grinder* de placas cerâmicas rotativas com os seguintes números de ciclos de passagens no moinho: 1; 3; 5; 9; 15; e 30. Não foi informado pelo autor a distância entre essas placas cerâmicas utilizadas para a extração das CNF. A fração em massa de CNF na matriz acrílica foi na faixa de 73 a 88% (m/m), sendo o principal objetivo a investigação do efeito do número de passagens na propriedade mecânica, óptica e térmica dos compósitos e filmes. Ambos os materiais apresentaram densidade na faixa de 1,04 a 1,41 g/cm³ e espessura na faixa de 40 a 56 μm. O módulo elástico dos filmes nanoestruturados teve uma queda de acordo com o aumento do número de passagens no moinho, sendo o valor máximo de 8,0 GPa para o primeiro ciclo e valor mínimo de 6,4 GPa para o trigésimo ciclo. O compósito apresentou maior valor de módulo elástico de 8,3 GPa com nanofibrilas oriundas da nona passagem e menor valor de módulo elástico de 7,3 GPa para a trigésima passagem. A resistência máxima do filme foi para a composição da nona passagem em torno de 95 MPa e máxima resistência do compósito foi para a

composição oriunda da terceira passagem, com valor de 100 MPa. A trigésima passagem foi a que apresentou menor resistência para o filme, com resistência de 60 MPa, como para o compósito, com resistência de 80 MPa. A transmitância em comprimento de onda de 600 nm se manteve em torno de 70% para o compósito com CNF incorporadas da primeira passagem chegando ao máximo de 85% para o compósito com CNF incorporado da trigésima passagem. O coeficiente de expansão térmica (CTE) aumentou de acordo com o acréscimo no número de passagens. O filme e o compósito apresentaram coeficiente de expansão de 15 e 18 ppm/K, respectivamente, para a primeira passagem chegando a 21 e 23 ppm/K, respectivamente, para a trigésima passagem. As nanofibrilas exibiram uma diminuição na cristalinidade com o aumento no número de passagens no moinho, sendo que as nanofibrilas da primeira passagem apresentaram cristalinidade de 60% e, as da trigésima passagem, a cristalinidade foi de 40%. Houve também uma redução do grau de polimerização (DP) da celulose de 750 para 450 da primeira passagem para trigésima passagem. Observou-se com os resultados deste trabalho que o aumento no número de passagens no moinho levou a uma degradação da celulose com a redução da cristalinidade e DP, conseqüentemente houve uma queda nas propriedades mecânicas e um aumento no coeficiente de expansão térmica.

Wang e Zhang [63] estudaram filmes nanoestruturados com nanofibrilas de polpa de celulose oriunda de papel residual tratado com hidróxido de sódio, clorito de sódio e hidróxido de potássio. As nanofibrilas de diâmetros de 20 a 100 nm foram obtidas após 20 passagens através de um moinho fibrilador do tipo *grinder* com placas cerâmicas rotativas a velocidade angular de 1600 rpm. Não foi informado pelo autor a distância entre as placas utilizado. Os filmes foram processados por filtração a vácuo e secos a temperatura de 55°C à pressão durante 48 horas, obtendo-se filmes de espessura média de 78 µm e densidade média de 1,29 g/cm³. Os filmes apresentaram transmitância acima de 80% na faixa de luz visível e resistência à tração em torno de 135 MPa e módulo elástico em torno de 6500 MPa, em comparação ao papel regenerado opaco que apresentou resistência de 15 MPa e módulo de 500 MPa. O

coeficiente de expansão térmica dos filmes foi de 16.2 pmm/K na faixa de 20 a 150°C. As propriedades mecânicas e o coeficiente de expansão térmica desses materiais indicam o potencial de uso desses filmes em embalagens e eletrônica.

Syverud e Stenius [64] estudaram nanofibrilas da polpa de sulfito de abeto obtidas através de um homogeneizador. Foram preparadas três tipos de amostras: filmes com nanofibrilas não orientadas por *casting* com gramatura entre 15-35 g/m²; filmes com nanofibrilas orientadas formados em uma máquina de papel com gramatura de 16 e 24 g/m² e deposição de nanofibrilas de celulose com e sem modificação superficial em papel comercial obtendo-se gramatura de 90 g/m². Os filmes foram caracterizados em relação às suas propriedades mecânicas, morfológicas e de permeabilidade a gases. A máxima performance para os filmes com nanofibrilas não orientadas foi para a gramatura de 35 g/m² com resistência média à tração de 146±18 Nm/g, módulo elástico de 17,5±1,0 GPa, alongação na ruptura de 8,6±1,6 % e permeabilidade ao ar sintético de 10±1 nm.Pa⁻¹.s⁻¹. A máxima performance para os filmes com nanofibrilas orientadas foi para o filme com gramatura de 16 g/m², em que a resistência à tração foi de 67,5±14 MPa, módulo elástico de 7,1±0,8 GPa e alongação na ruptura de 6,0±1,3% na direção de orientação das CNF. Não foi realizado ensaio de permeabilidade a gases para amostras com nanofibrilas orientadas. Para os papéis comerciais com CNF depositadas em camadas não foi observado efeito da modificação química superficial das nanofibrilas, sendo a máxima performance mecânica para o papel com gramatura de 8 g/m² de CNF depositadas, exibindo resistência à tração de 22,0±0,5 MPa, alongação na ruptura de 2,6±0,1% e permeabilidade ao ar de 360±30 nm.Pa⁻¹.s⁻¹. As propriedades apresentadas pelo papel com nanofibrilas não orientadas foram as mais desejáveis, apresentando propriedades mecânicas superiores ao celofane, e permeação a gases equivalente a materiais como o poliestireno (PS) recoberto com policloreto de vinilideno (PVDC).

Nos últimos anos, a aplicação mais nobre da celulose tem sido na área de sensores e sistemas eletrônicos [65; 66]. As justificativas para o uso da celulose para determinado fim estão na sua estabilidade térmica, resistência

química, resistência mecânica, flexibilidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade e baixa densidade [65].

Filmes com nanofibrilas de celulose oriundas do algodão, enxertadas com nanotubos de carbono, apresentaram resposta linear em relação à resistência elétrica na faixa de 500 a 3500 ppm da concentração de vapor de propanol no ar [67]. Células fotovoltaicas com substrato transparente de nanocristais de celulose apresentaram boa retificação, rendimento de conversão de energia em 2,7% e reciclabilidade eficiente [68].

Filmes estruturados de nanofibrilas de celulose com íon-lítio exibiram potencial uso como bateria com descarga de 146 mA h g^{-1} apresentando capacidade reversível de recarga [69]. Transistor de efeito de campo (FET) com nanocristais de celulose como substrato e *gate* de modo de operação do tipo n exibiu mobilidade de saturação acima de $7,0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e oscilação de tensão de 2,11 V/década, demonstrando o uso potencial desse tipo de FET como amplificador e interruptor em circuito elétrico [70].

Na literatura há poucos trabalhos que abordam nanocristais e nanofibrilas de celulose provenientes da PALF aplicados em nanocompósitos. E não foram constatados trabalhos citando filmes de nanofibra oriundas da PALF a partir da revisão bibliográfica realizada.

Cherian e colaboradores [71] tratam da utilização de nanofibrilas de celulose (CNF) oriundas da PALF como reforço mecânico em matriz de poliuretano na área médica para revestimento de tecidos e vasos vasculares. A adição de 5% de CNF incrementou um aumento na resistência à tração de $17,5 \pm 0,4 \text{ MPa}$ da matriz pura para $52,6 \pm 0,1 \text{ MPa}$, e aumento no módulo elástico de $37,5 \pm 0,5 \text{ MPa}$ da matriz pura para $992,4 \pm 1,9 \text{ MPa}$.

Corrêa [15] estudou a degradação térmica das CNC da PALF e observou que as que foram extraídas com mistura de ácido sulfúrico e clorídrico apresentaram maior cristalinidade e maior temperatura de início de degradação do que as extraídas apenas com ácido sulfúrico. Também foi estudada a incorporação de nanocristais de celulose oriundos da PALF de curauá em matriz de poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA). Obtiveram-se

aumentos na rigidez, mas sem ganhos significativos na resistência a tração para concentrações em até 10% em massa de CNC.

Com as revisões apresentadas, observa-se que há potencial de uso de nanoestruturas de celulose proveniente de PALF, sendo uma área que necessita de estudos para o avanço do conhecimento.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Foram utilizadas fibras da folha de abacaxi (PALF) do cultivar curauá (*Ananas comosus* var. *erectifolius*), gentilmente doadas pela Embrapa Amazônia Oriental, e que neste trabalho serão denominadas apenas por curauá.

Também utilizou-se polpa de celulose comercial de eucalipto (*Eucalyptus urograndis*) gentilmente doada pela empresa Suzano Papel e Celulose, para efeito comparativo com a celulose obtida das PALF de curauá.

Todos os reagentes utilizados foram adquiridos com pureza analítica (P.A.). Foi utilizado ácido sulfúrico 95% (v/v) (Dinâmica®), ácido clorídrico teor 36,5-38,5% (m/m) (Synth®), peróxido de hidrogênio teor 29% (v/v) (Synth®), e hidróxido de sódio dosagem 97% (Vetec®).

4.2 Métodos

A metodologia do trabalho foi dividida em três etapas:

- 1 Obtenção da polpa de celulose de curauá (pelo processo de tratamento alcalino e branqueamento) e caracterização das fibras lignocelulósicas e mercerizadas de curauá;

- 2 Caracterização da celulose de curauá e eucalipto, obtenção de filmes de fibras celulósicas de curauá e eucalipto e suas caracterizações;

- 3 Extração e caracterização dos nanocristais de celulose (CNC) e nanofibrilas de celulose (CNF) a partir da polpa de celulose de curauá e eucalipto. Obtenção dos filmes de CNC e CNF das duas fontes vegetais citadas por *continuous casting*.

As PALFs foram moidas e mercerizadas a partir da dissolução de 5,0 gramas de fibra para cada 100 ml de solução NaOH 5% (m/v) a 80°C por uma hora à forte agitação em um bécker de vidro, sendo neutralizadas em água

corrente e secas em estufa de circulação de ar a 50°C por 48 horas. O tratamento de branqueamento para obtenção de fibras de celulose branqueadas constituiu da dissolução de 5,0 gramas de fibras mercerizadas para cada 200 ml de soluções de H₂O₂ 24% (v/v) e de NaOH 4% (g/ml) na proporção de 1:1 volume em um bécker de vidro na temperatura entre 45 e 50°C à forte agitação por uma hora.

As fibras lignocelulósicas e as fibras mercerizadas de curauá foram caracterizadas com relação: a estabilidade térmica por termogravimetria (TG); a morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV); aos grupos funcionais por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e a estrutura cristalina e o índice de cristalinidade da celulose por difração de raio-X (DRX). Na Figura 4.1 está representado o fluxograma da etapa 1.

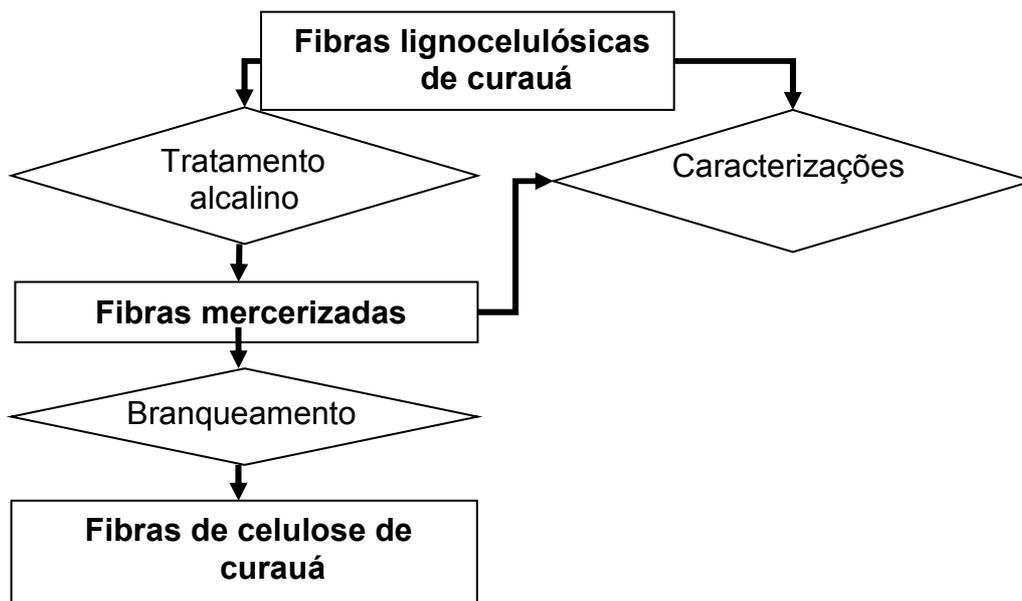


Figura 4.1 Fluxograma da etapa 1.

As fibras celulósicas de curauá e eucalipto foram caracterizadas em relação: as suas composições por FTIR; a estrutura cristalina e ao índice de cristalinidade da celulose por DRX; a estabilidade térmica por TG; a morfologia por MEV e microscopia óptica (MO); a fração de finos por jarro de Britt e a carga superficial por potencial zeta.

Estes materiais servirão como matéria-prima para obtenção dos filmes de fibras a partir de suspensões dessas fibras em água deionizada 1% (m/v), homogeneizadas em ponteria de ultrassom Brason® com potência 450 W por dois minutos. Essas suspensões foram vertidas em um funil com filtro de papel com a gramatura ajustada para 70 g/m² dos filmes de fibras. Após a formação dos filmes, estes foram secos em estufa a 105°C por uma hora. Na Figura 4.2 é ilustrado o sistema utilizado para a formação dos filmes de fibras.



Figura 4.2 Sistema de filtragem e vácuo para a formação dos filmes de fibras.

Os filmes de fibras apresentaram formato de disco com diâmetro de 16 cm como ilustrados na Figura 4.3. As amostras para caracterizações foram retiradas da região central desses discos e condicionadas em dissecador com 50% (± 5) de umidade relativa (U.R.) por no mínimo 48 horas.

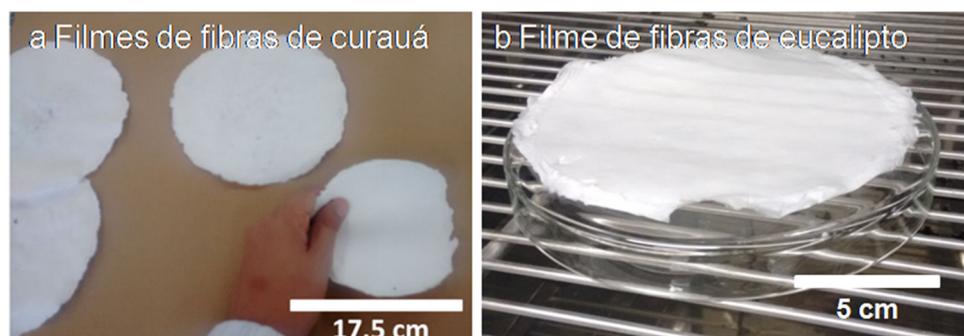


Figura 4.3 (a) Filmes de fibras de curauá e (b) filme de fibra de eucalipto.

Os filmes de fibras foram caracterizados em relação: a sua morfologia por MEV; a sua temperatura de degradação por TG; a sua resistência ao rasgo; as suas propriedades mecânicas à tração; as suas características ópticas como cor e opacidade e as suas características físicas como espessura e gramatura. Segue o fluxograma na Figura 4.4 da obtenção dos filmes de fibras de curauá e eucalipto e das caracterizações das fibras branqueadas de curauá, da polpa de celulose de eucalipto e dos filmes de fibras.

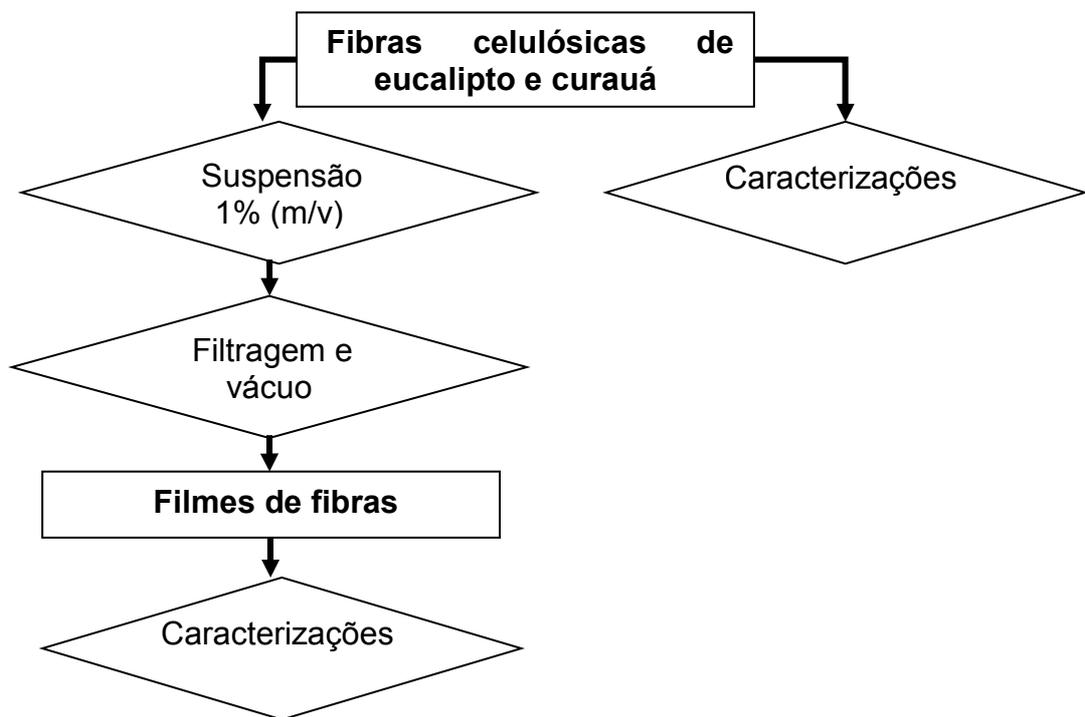


Figura 4.4 Fluxograma da etapa 2.

As nanofibras de CNF e CNC foram obtidas por rota mecânica e química, respectivamente, a partir das fibras celulósicas de curauá e eucalipto. Os nanocristais de celulose (CNC) foram extraídos a partir da adição de 5,0 g de fibra de celulose para cada 100 ml da mistura de solução de 60% v/v de ácido sulfúrico e de 36,5% em peso de ácido clorídrico na proporção 2:1 v/v à agitação a 45°C por 75 minutos. Seguido do processo de centrifugação e diálise da suspensão em membrana de celulose por quatro dias.

As nanofibrilas de celulose (CNF) foram obtidas em um moinho fibrilador do tipo *grinder* como ilustrado na Figura 4.5.

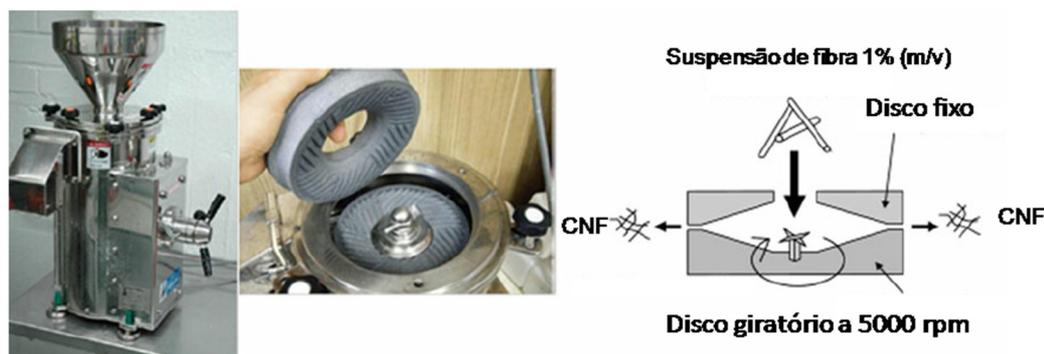


Figura 4.5 Moinho fibrilador do tipo *grinder* [72].

Este moinho é constituído de dois discos cerâmicos de 150 mm de diâmetro, sendo o disco inferior giratório e o disco superior fixo. Onde a suspensão 2% (m/v) de fibras de celulose passou por entre essas placas e, por cisalhamento mecânico do sistema das fibras e água entre as placas, ocorreu a fibrilação das fibras.

Para o sistema mecânico de fibrilação desse trabalho foi adotado uma rotação placa inferior em 5000 rpm, uma distância entre as placas de aproximadamente 10 μm e a mesma suspensão vertida 30 vezes por entre essas placas (30 ciclos de passagens) [52].

Os CNC e CNF foram caracterizados em relação: a sua morfologia pela microscopia eletrônica de transmissão (MET); a estrutura cristalina e ao índice de cristalinidade das nanofibras por DRX; aos seus grupos funcionais presentes por FTIR e as suas cargas superficiais por potencial zeta. A viscosidade das suspensões também foi medida em regime permanente variando a taxa de cisalhamento para controle do processo de dispersão das suspensões de nanofibra para o *continuous casting*.

Os filmes de CNC e CNF de eucalipto e curauá foram formados por *continuous casting* em uma máquina com sistema de *coating* da marca Mathis®. Na Figura 4.7 é ilustrado o sistema de *coating* utilizado para o *continuous casting* das suspensões de nanofibra

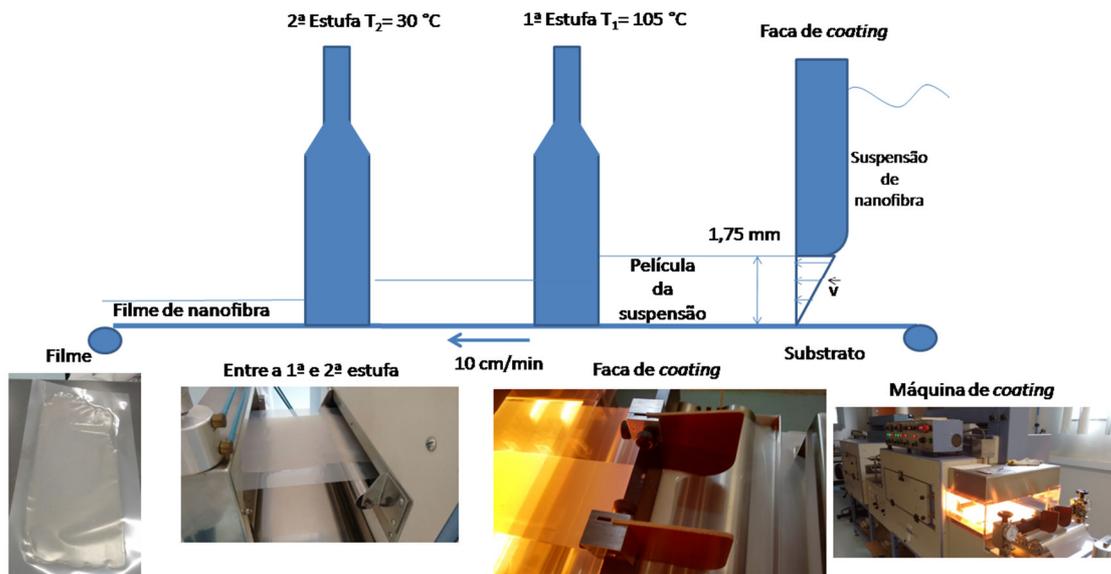


Figura 4.7 Esquema de *continuous casting* em uma máquina de *coating*.

Este sistema funciona a partir do espalhamento com uma faca de *coating* das suspensões de nanofibra ãre um substrato de poliéster movel. O sistema contém duas estufas de secagem, onde o material sofre o processo de *continuous casting*.

Neste trabalho adotaram-se os seguintes parâmetros: a velocidade do substrato de 10 cm/min; a distância entre o substrato e a faca de *coating* de 1,75 mm; a temperatura da primeira estufa em 105°C; e a temperatura da segunda estufa em 35°C.

Com o valor da velocidade do substrato e da distância da faca e o substrato, determinou-se a maior taxa de cisalhamento na faca da seguinte forma:

$$\gamma = \frac{dv}{dy} = \frac{100 \text{ mm/min}}{1,75 \text{ mm}} = 57 \text{ min}^{-1} \cong 1,0 \text{ s}^{-1} \quad (4.1)$$

Em posse desse valor e da curva de viscosidade pela taxa de cisalhamento da melhor suspensão teste de CNC de curauá se estabeleceu uma faixa de viscosidade ideal. Segue a curva teste de CNC de curauá e de outras soluções de nanofibra na Figura 4.8 com as concentrações em massa de nanofibras e as viscosidades para uma taxa de cisalhamento de 1,0 s⁻¹.

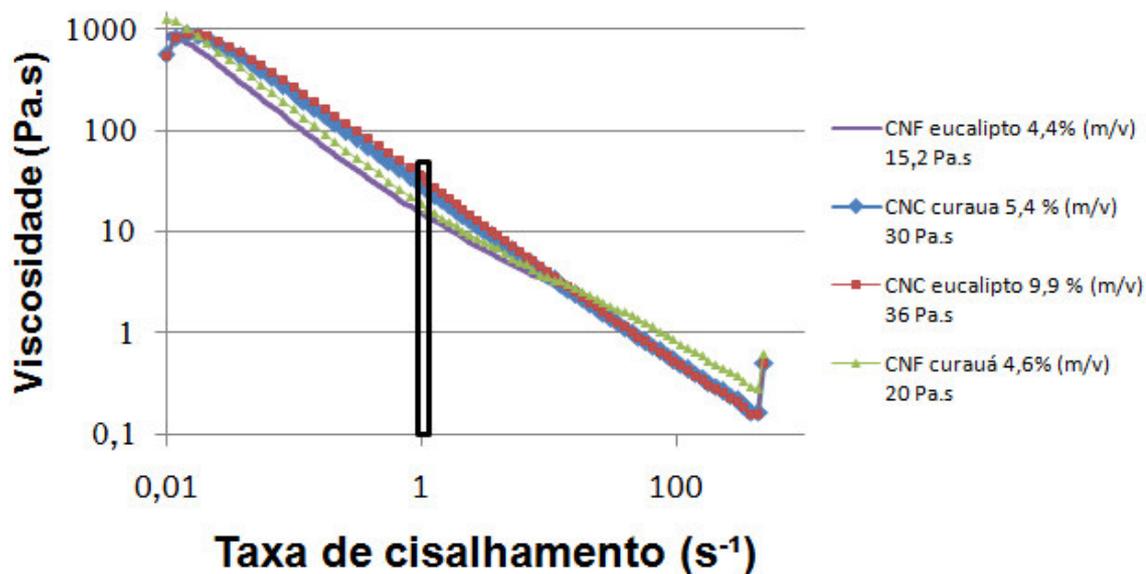


Figura 4.8 Curvas da suspensão de CNC e CNF de eucalipto e curauá no regime permanente.

As concentrações das suspensões de nanofibra variou mais para os CNC de eucalipto chegando a 9,9 % (m/v), mantendo-se uma viscosidade ideal entre 20 a 123 Pa.s para uma taxa de cisalhamento de 1,0 s⁻¹. Segue na Figura 4.9 a imagem dos filmes de nanofibras obtidos por *continuous casting* de acordo com as condições processamento na máquina de *coating*.

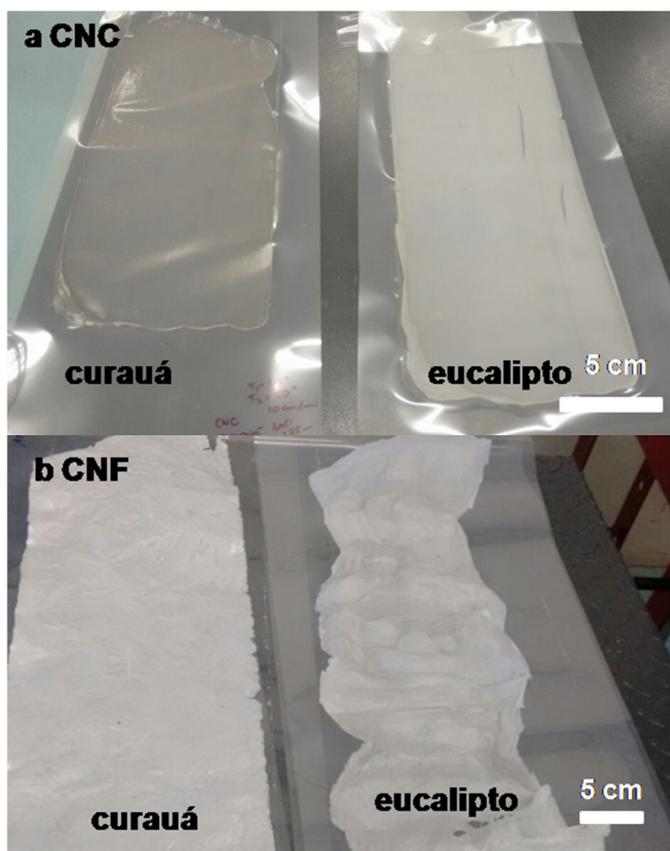


Figura 4.9 (a) Filmes de nanofibras de CNC e (b) filmes de nanofibras de CNF de curauá e eucalipto.

Os filmes de CNC e CNF de curauá e eucalipto foram condicionados, primeiramente, em um dissecador com umidade controlada de 50% (± 5) U.R. a 25°C por 48 horas no mínimo.

Estes filmes foram investigados em relação: as suas propriedades mecânicas à tração; a sua temperatura de degradação térmica por TG; a sua estrutura morfológica por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG); as suas características físicas como espessura e gramatura; as suas propriedades ópticas como cor e opacidade e a sua hidrofobicidade por ângulo de contato de uma gota de água após 60 segundos na superfície desses filmes.

Na Figura 4.10 é apresentado um fluxograma da etapa 3 de obtenção e caracterização das nanofibras.

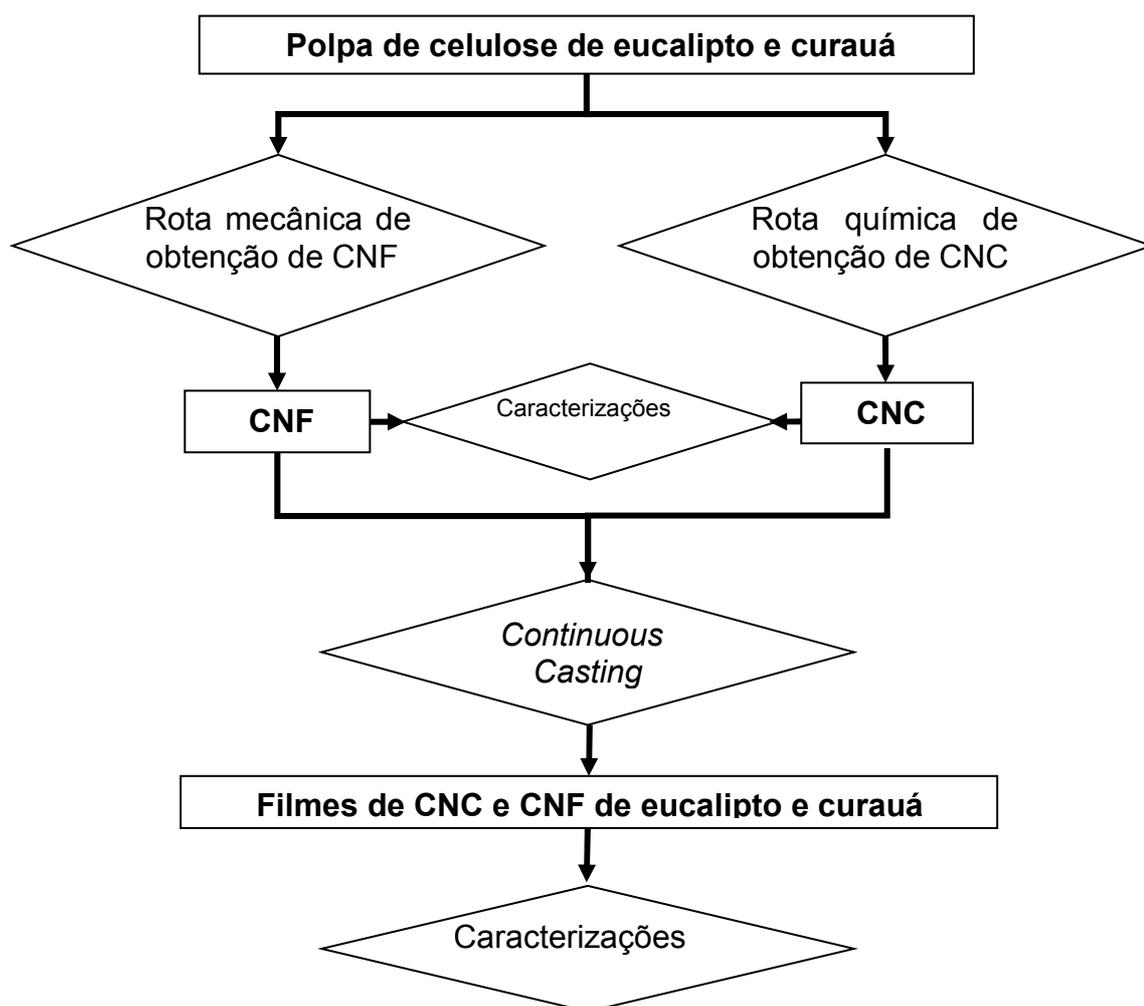


Figura 4.10 Fluxograma da etapa 3.

A seguir descreve-se a em detalhes cada um dos métodos empregados para a caracterização dos materiais.

4.2.1 Ensaio reológico em regime permanente das soluções de nanofibra.

Foi feito o ensaio reológico em regime permanente com a frequência variando de 0,01 a 500 s⁻¹ com uma geometria cone-copo para as soluções de nanofibras em um reômetro rotacional, modelo Physica MCR301, marca Anton Paar. O objetivo desse ensaio foi determinar uma viscosidade ideal para as dispersões das suspensões de nanofibras no equipamento Mathis® para o processo de *continuous casting*.

4.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Foram realizadas análises de FTIR para os filmes de fibras e nanofibras. Os espectros foram obtidos com 32 varreduras por amostra, resolução de 2cm^{-1} na faixa de 400 a 4000cm^{-1} , em um espectrofotômetro Vertex 50 da marca Bruker.

4.2.3 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As morfologias das fibras lignocelulósicas e mercerizadas de curauá, assim como da polpa de celulose de curauá e eucalipto foram analisadas em um equipamento JEOL, modelo JSM 6510, com tensão de aceleração de elétrons de 5 kV e aumentos variados. As amostras foram depositadas em fita de carbono coladas àre porta amostras de latão e metalizadas com ouro.

O mesmo procedimento foi feito para os filmes de fibras celulósicas de curauá e eucalipto. Foram analisadas tanto a superfície como a região de fratura criogênica desses materiais.

4.2.4 Determinação de finos por jarro de Britt.

A determinação da porcentagem de finos, que são definidos como fibras com comprimento menor que $70\ \mu\text{m}$, seguiu a norma TAPPI T261cm-00 [73]. As fibras de polpa de celulose de curauá e eucalipto foram desagregadas por submersão em água por 4 horas, seguido de agitação mecânica a 3000 rpm por 10 minutos com concentração da suspensão de 60% (m/v).

Após a agitação, a suspensão das fibras foi diluída para uma consistência de $0,5\%$ (m/v) e mantida em um agitador mecânico. Três alíquotas de fibras de abacaxi e mais três alíquotas de fibras de eucalipto com 100 ml cada uma foram retiradas e cada uma dessas alíquotas foi despejada em jarro de Britt (Marconi®) com agitação mecânica em uma tela de 200 mesh , com

vazão de água deionizada no jarro até não se observou a olho nu a água esbranquiçada devido aos finos.

Em seguida, cessa-se o despejo de água e retiram-se as fibras que não passaram pela peineira. Repete-se o ensaio, vertendo outra alíquota no jarro e segue-se o mesmo procedimento. As fibras retiradas são secas e pesadas, e por diferença de massa determina-se a porcentagem de finos, considerando a massa total de fibras em uma alíquota de 100 ml com consistência de 0,5% (m/v). Segue na Figura 4.11 a imagem ilustrativa do jarro de Britt.

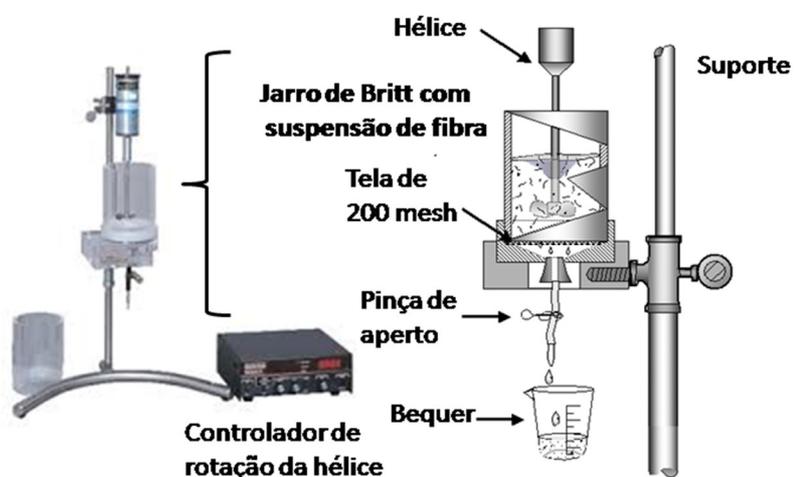


Figura 4.11 Foto ilustrativa de um aparelho conhecido como jarro de Britt.

4.2.5 Difração de raios X (DRX)

Analisou-se por DRX as fibras e as nanofibras de curauá e eucalipto, para avaliação do índice de cristalinidade da celulose (I_c) e se ocorreu polimorfismo da celulose. As amostras foram depositadas em porta amostras de vidro e os difratogramas foram obtidos usando um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 600 com radiação $\text{Cu-K}\alpha$, comprimento de onda $1,54 \times 10^{-10} \text{m}$.

As condições de medida foram 30kV, 30mA taxa de varredura de 2°min^{-1} , de 5 a 45° . Os difratogramas obtidos tiveram suas curvas deconvoluídas com auxílio do *software Origin Pro 8.0* e o índice de cristalinidade (I_c) foi calculado pela equação sugerida por Segal [74]:

$$I_c (\%) = \left(1 - \frac{I_{am}}{I_{002}}\right) 100 \quad (4.2)$$

onde I_{am} é a intensidade da altura do pico da porção amorfa e I_{002} é a intensidade da altura do pico da porção cristalina da celulose correspondente ao plano 002.

4.2.6 Caracterização por termogravimetria (TG)

As termogravimetrias foram realizadas em um equipamento Q500, marca TA Instruments. Segue o detalhamento da caracterização de cada material.

4.2.6.1 Termogravimetria das fibras lignocelulósicas e mercerizadas de curauá e das fibras de celulose de curauá e eucalipto.

Para as amostras das fibras lignocelulósicas e mercerizadas de curauá, e das fibras de celulose do curauá e eucalipto foram utilizadas atmosferas inerte de gás nitrogênio (N₂) e de ar oxidante (80% de N₂ e 20% de O₂) a uma vazão de 60 ml/min cada uma, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, partindo da temperatura ambiente até 600°C.

As massas das fibras variaram entre 6,0 e 10,0 mg. A temperatura de início de degradação térmica ou temperatura onset de degradação (TOD) foi determinada pela intersecção da tangente da primeira curva de degradação térmica e da linha de extrapolação da primeira região constante da curva sem perda de massa. A porcentagem de resíduos foi obtida após a estabilização da curva a temperatura de 600°C para os ensaios realizados em atmosfera oxidativa. A porcentagem de voláteis foi determinada pela diferença da massa percentual inicial das amostras e massa percentual adquirida da temperatura de início do ensaio até 150°C. Essas análises foram feitas em um *software Thermal Analysis 2.0*.

4.2.6.2 Termogravimetria dos filmes de fibras e dos filmes de nanofibra de curauá e eucalipto.

Para as amostras de filmes de fibras celulósicas e de nanofibra do curauá e eucalipto foi utilizada atmosfera inerte de gás nitrogênio (N₂) a uma vazão de 40 ml/min, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, partindo da temperatura ambiente até 600°C.

A massa das amostras variaram entre 10,0 e 15,0 mg. As condições de obtenção da temperatura de início de degradação e porcentagem de voláteis foram as mesmas citadas para as fibras e polpa de celulose.

4.2.7 Microscopia óptica (MO)

As fibras da polpa de celulose do curauá e eucalipto foram analisadas por microscopia óptica em um equipamento Leica DM 4000B com diversos aumentos. As fibras foram coloridas pelo corante “C” *stain* (solução constituída de cloreto de alumínio, cloreto de cálcio, cloreto de zinco e iodeto de potássio) e depositadas àre lâminas de vidro. O comprimento das fibras foi dimensionado através dessas imagens através do *software ImageJ*.

4.2.8 Ensaios mecânicos de tração das folhas e dos filmes.

Os ensaios de tração para as folhas de fibras foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca Emic, modelo DL 3000 com corpos de prova com dimensões de 20 mm de largura e 60 mm de comprimento com distância entre as garras de 50 mm. Os ensaios de tração para os filmes de nanofibra foram feitos em um equipamento Texturômetro TA.XT.Plus com corpos de prova com 30 mm de comprimento e 6 mm de largura, distância entre as garras de 20 mm. Foram preparadas amostras de filmes de nanofibra tanto no sentido longitudinal como transversal ao processamento das suspensões de nanofibras no equipamento Mathis®. Todos

os ensaios foram realizados a uma velocidade de 5 mm/min e foram utilizados seis corpos de prova para cada tipo de amostra.

Por esses ensaios foram obtidos a resistência à tração (σ), o módulo elástico (E), calculado através da lei de Hooke pela inclinação da secante na região linear à curva tensão-deformação, e os alongamentos na ruptura (ε). Esses resultados foram normalizados pela gramatura das amostras.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (4.3)$$

$$\varepsilon(\%) = \frac{\Delta L}{L_0} * 100\% \quad (4.4)$$

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (4.5)$$

Sendo:

F = carga máxima suportada pelo corpo de prova (N);

A_0 = área inicial do corpo de prova;

ΔL = variação do comprimento do corpo de prova;

L_0 = comprimento inicial.

4.2.9 Ensaio mecânico de resistência ao rasgo dos filmes de fibras.

Foi realizado o ensaio de resistência ao rasgo dos filmes de fibras de curauá e eucalipto segundo a norma ASTM D1424 [75]. Para o cálculo da resistência ao rasgo mede-se o trabalho total necessário para rasgar uma folha de papel a uma distância fixada em um aparelho do tipo pêndulo conhecido como Elmendorf. A força média capaz para rasgar o papel é expressa pela equação 4.6 [51].

$$R = \frac{16 \times Lr}{n} \quad (4.6)$$

Onde: R é a resistência média ao rasgo medido em mili Newton (mN); Lr é a média das leituras obtidas em grama/força (g/f); e n é o número de papéis ensaiados, no caso foram ensaiados quatro folhas de fibras em paralelo.

O ensaio de rasgo dos filmes de nanofibra não foi válido, já que estes não rasgaram, por apresentarem comportamento frágil. Segue na Figura 4.12 a imagem ilustrativa do pêndulo de Elmendorf.



Figura 4.12 Foto ilustrativa de um aparelho do tipo pêndulo conhecido como Elmendorf.

4.2.10 Análise morfológica por microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos nanocristais e nanofibrilas de celulose de curauá e eucalipto

As morfologias das nanofibras foram analisadas em um equipamento Magellan 400L, com tensão de aceleração de elétrons de 20 kV, no modo STEM. As amostras foram preparadas da seguinte forma: foi adicionado 200 µl de acetato de uranila; 300 µl das soluções de nanofibra (soluções variando de 4-12% (m/v)); e 20 ml de água deionizada em um becker, seguido de sonificação com potência de 450 W por um minuto em uma ponteira de ultrassom Brason 450. Uma gota dessa suspensão foi depositada em uma

grade de cobre com filme de Formvar (400 mesh-Ted Pella) e deixada em dissecador por 48 horas. O comprimento e o diâmetro desses nanocristais foram determinados através do *software ImageJ*.

4.2.11 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) dos filmes de nanofibra de CNC e CNF de curauá e eucalipto.

As morfologias dos filmes de CNC e CNF de curauá e eucalipto foram analisadas em um equipamento JEOL, modelo JSM 6701F, com tensão de aceleração de elétrons de 2 kV e aumentos variados. Foi analisado tanto a superfície como a região de fratura por criogenia dos filmes no sentido longitudinal e transversal ao processamento das suspensões de nanofibra. Os filmes foram fixados em portas amostras e meias luas de latão e recobertos com carbono.

4.2.12 Caracterização física

A caracterização física constituiu na medida da espessura e da gramatura das folhas de fibras e dos filmes de nanofibra. A medida de espessura foi determinada através de um micrometro da marca Mitutoyo®. A gramatura dos materiais foi obtida por medida da massa de corpos de prova em uma balança analítica Shimadzu® dividida pela área específica da superfície desses corpos. Foi determinada também a concentração de nanocristais e nanofibrilas utilizadas no *continuous casting* em uma balança de umidade do modelo ID50 da marca Marte® de acordo com a viscosidade ideal para a dispersão das suspensões dos filmes.

4.2.13 Potencial zeta

O potencial zeta das fibras celulósicas e das nanoceluloses foram determinadas em um equipamento Malvern 3000 Zetasizer repetindo-se três

leituras. Antes dos ensaios, as amostras foram sonificadas em suspensão 1% (m/v) a potência de 450 W em uma ponteira de ultrassom Brason®.

O potencial zeta mediu a carga superficial da superfície das fibras e nanofibras em suspensão aquosa.

4.2.14 O grau de hidrofiliidade dos filmes de nanofibra por ângulo de contato.

O grau de hidrofiliidade dos filmes de nanofibra foi determinado pelo ângulo de contato de uma gota de água após 60 segundos despejada na superfície desses filmes através de um equipamento KSV Instruments. Este ensaio foi válido somente para os filmes de nanofibra, já que devido à porosidade dos filmes de fibras não foi possível formar uma gota em cima desses filmes.

4.2.15 Cor e opacidade dos filmes de fibras e filmes de nanofibra.

Os filmes de fibras e os filmes de nanofibra foram caracterizados em relação a sua cor e opacidade em um espectrofotometro Mini Scan XE Plus através das seguintes equações 4.7 e 4.8, segundo Gennadios e colaboradores [76], e Paschoalick e colaboradores [77].

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{0.5} \quad (4.7)$$

$$Y = (L_{\text{preto}}/L_{\text{branco}}) \times 100 \quad (4.8)$$

Onde na equação 4.7, ΔE é a diferença total em cor; ΔL é a diferença em luminosidade; Δa é a diferença de cor localizada entre a região do vermelho e verde; e Δb é a diferença de cor localizada entre a região do amarelo e o azul. Na equação 4.8, Y é a opacidade medida no material em porcentagem;

L_{preto} é a luminosidade obtida no padrão preto; e L_{branco} é a luminosidade obtida no padrão branco.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises espectroscópicas no infravermelho (FTIR) por transmitância foram realizadas para identificar os grupos funcionais químicos, característicos das fibras de curauá *in natura*, e após tratamento de tratamento alcalino e branqueamento, com a finalidade de verificar se a lignina e as hemiceluloses foram removidas, obtendo-se fibras de celulose das PALFs de curauá.

Outros aspectos analisados foram a presença de alguma hemicelulose ou lignina na polpa de celulose de eucalipto recebida da empresa Suzano e se houve alguma modificação nas nanofibras após a obtenção das mesmas. Seguem na Figura 5.1 as imagens das fibras de curauá *in natura* e tratadas, e das fibras de celulose de eucalipto.



Figura 5.1 Imagem ilustrativa das fibras de curauá *in natura*, mercerizada e das fibras de celulose de eucalipto e curauá.

Os espectros das nanofibras se mantiveram semelhantes aos das fibras, porém o pico de absorção dos grupos OH e CH entre 3500 a 2500 cm^{-1} são mais intensos para os nanocristais de celulose, devido a esses grupos estarem mais expostos nesse tipo de morfologia de celulose [15].

A região entre 3200 e 3700 cm^{-1} observada no espectro corresponde a deformação axial (DAX) do grupo hidroxila (OH) e o pico perto de 2900 cm^{-1} é

atribuído à deformação axial assimétrica (DAX) do grupo CH, que são típicas de materiais orgânicos (Figura 5.2 a) [15; 78].

Na Figura 5.2 b é possível observar no espectro do curauá *in natura* a banda de absorção em 1740 cm^{-1} de deformação axial de C=O, que é atribuído às ligações éster do grupo carboxílico da lignina e também a grupos éster-urônicos e acetil das hemiceluloses [12; 61; 79; 80; 81; 82].

Na Figura 5.2 c há três picos entre 1600 e 1450 cm^{-1} no espectro do curauá *in natura*, correspondentes a deformação axial de C=C dos anéis aromáticos da lignina [61; 81; 82; 83]. Uma banda é visualizada em 1595 cm^{-1} no espectro do curauá *in natura* devido às vibrações axial no plano das ligações C=C do anel aromático correspondente a lignina (Figura 5.2 d) [84].

A caracterização química da fibra de curauá *in natura* indicou 70,3% (m/m) de celulose, 21,1% (m/m) de hemiceluloses, e 11,1% (m/m) de lignina [14; 15].

Como foram analisados, os picos correspondentes a lignina e hemiceluloses somente aparecerem no espectro do curauá *in natura* indicando por FTIR. Porém, a análise química das fibras de curauá mercerizadas com 5% (m/v) de NaOH indica a presença de 8,1% (m/m) de hemiceluloses e 8,8% (m/m) de lignina [14; 15].

O processo de branqueamento retirou o amarelado das fibras mercerizadas. Essa coloração amarelada está envolvida a grupos cromóforos da lignina residual, por exemplo, presentes nas fibras mercerizadas [85].

As fibras de eucalipto recebidas da empresa Suzano não apresentaram qualquer indicio de lignina ou hemiceluloses pela técnica de FTIR. Análises químicas feitas com o lote dessa fibra de eucalipto mostraram a presença de 8% de lignina e 15% de hemiceluloses [86].

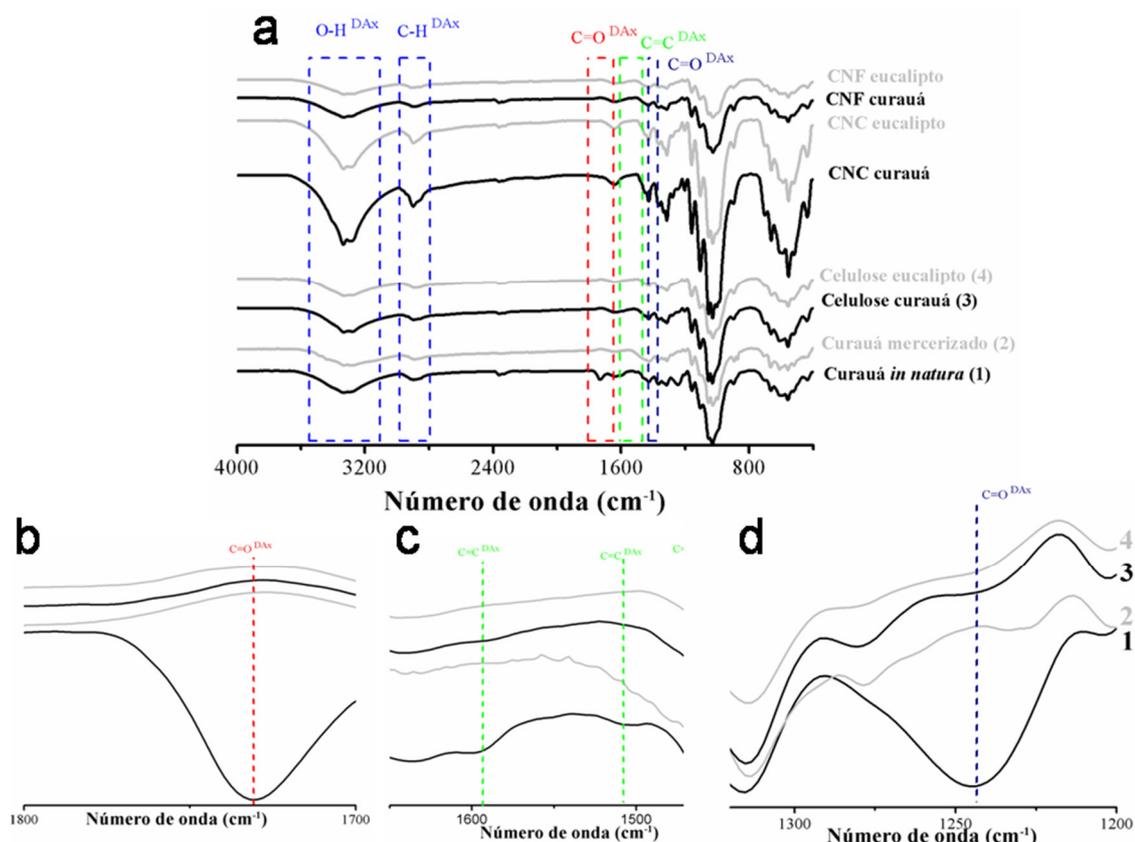


Figura 5.2 Espectros de FTIR para as fibras e nanofibras de curauá e eucalipto.

5.2 Análise morfológica das fibras de curauá e da polpa de celulose de abacaxi e eucalipto.

As fibras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), possibilitando caracterizar os feixes e as microestruturas das PALFs de curauá *in natura* e mercerizadas, assim como as microestruturas das fibras celulósicas de curauá e eucalipto. Observa-se que para as fibras de curauá *in natura*, estas se encontram unidas devido à lignina, o qual é um material ligante, formando feixes fibrilares. Ainda é possível observar uma superfície rugosa devido aos ácidos graxos e ceras (Figura 5.3 a) [87]. O processo de tratamento alcalino promoveu a desunião desses feixes fibrilares e também é notória uma superfície mais lisa das fibras (Figura 5.3 b). A micrografia das fibras de celulose de curauá branqueadas mostra fibras ainda mais individualizadas e com superfícies ainda mais lisas do que as fibras mercerizadas, promovido pelo processo de branqueamento (Figura 5.3 c),

podendo ser a remoção de grupos cromóforos e hemiceluloses presentes ainda na fibra.

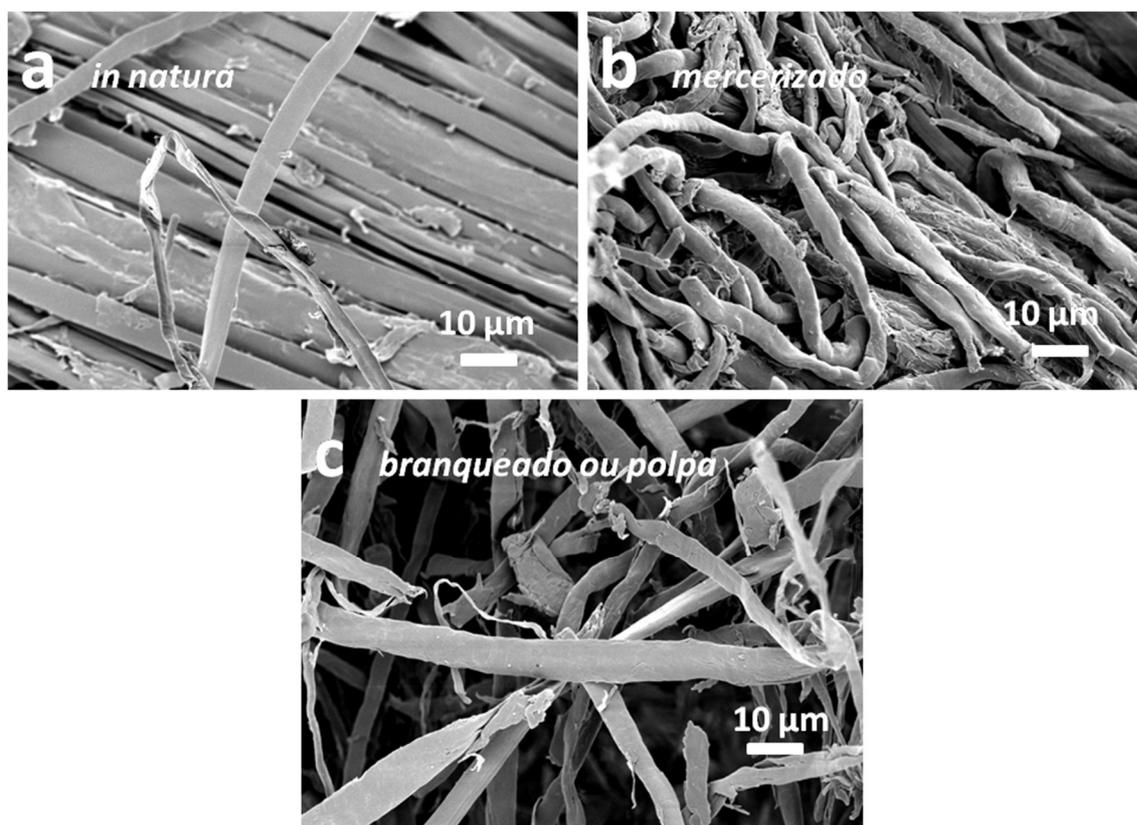


Figura 5.3 (a) Fotomicrografia de feixe com fibras de curauá *in natura*. (b) Fotomicrografia de fibras de curauá mercerizadas com 5% (m/v) NaOH. (c) Fotomicrografia das fibras de curauá branqueadas ou da polpa de celulose de curauá com a mistura de solução 1:1 (v/v) de 4% (m/v) NaOH e 24% (v/v) H₂O₂.

As micrografias das fibras celulósicas de curauá mostram novamente as fibras individualizadas (Figura 5.4 a) e o início de um desfibrilamento com a exposição das microfibrilas celulósicas na fibra devido aos tratamentos químicos de deslignificação (Figura 5.4 b). As fibras celulósicas de eucalipto apresentam o mesmo aspecto de desunidas das fibras de celulose de curauá (Figura 5.4 c) e um maior grau de fibrilação com o início de microfibrilas se destacando da fibra celulósica devido ao um processo mais agressivo que é o processo *kraft* de deslignificação empregado nas indústrias [51]. É possível observar também a secção transversal das fibras celulósicas de eucalipto e

curauá sem o lúmen e com as paredes celulares bem compactas sem delaminação (Figura 5.4 e, f)

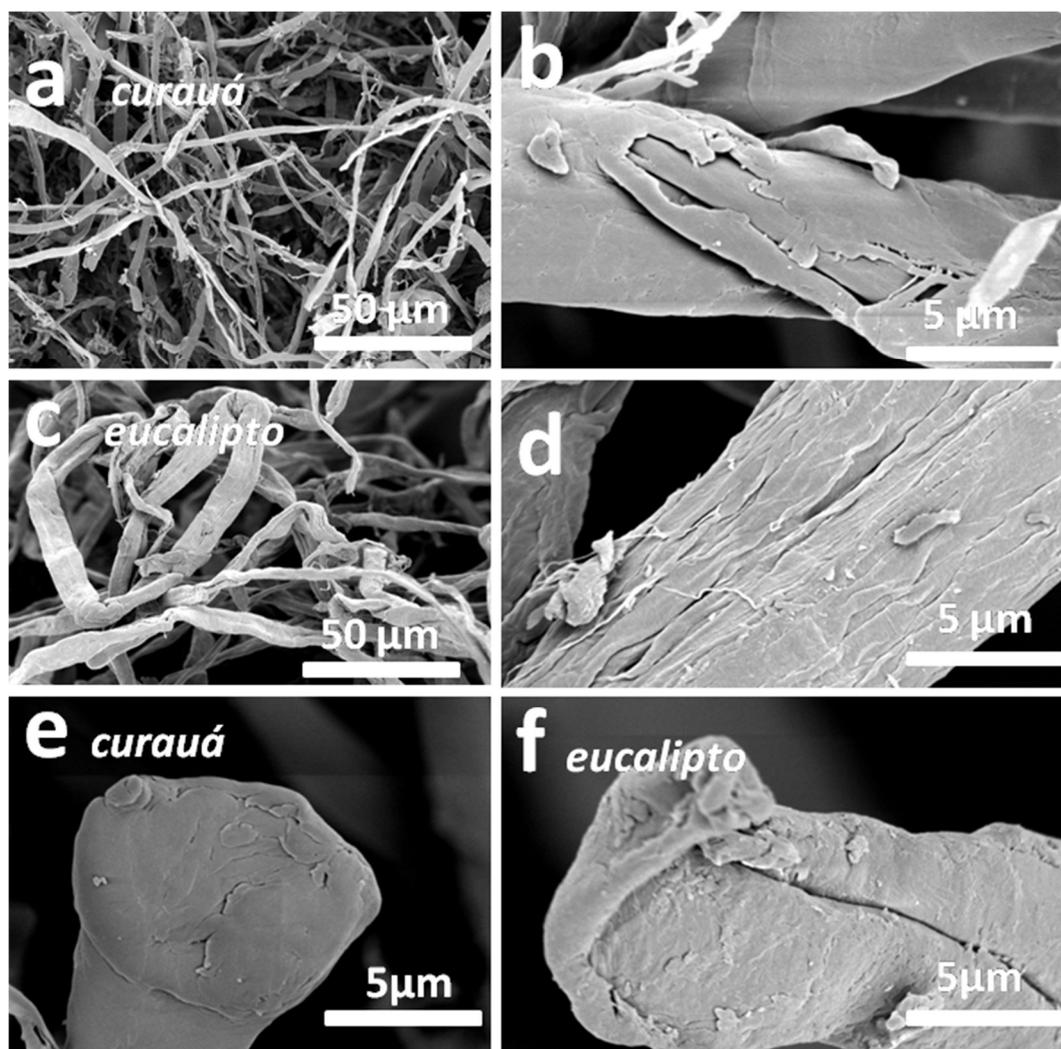


Figura 5.4 Fotomicrografia de MEV: (a) da polpa de celulose de curauá; (b) da fibra de celulose de curauá; (c) da polpa de celulose de eucalipto; (d) da fibra de celulose de eucalipto; (e) da região de fratura da fibra de celulose de curauá e (f) da região de fratura da fibra de celulose de eucalipto.

As imagens por microscopia óptica evidenciam melhor as dimensões das fibras, principalmente o comprimento, das fibras celulósicas de eucalipto e curauá. Há fibras de diversos tamanhos com partículas menores que 70 μm, conhecidas como finos. A presença desses finos podem ser parênquima e vasos de condução para os dois tipos de fibras [19; 50]. As fibras de curauá

apresentam um maior comprimento do que as fibras de eucalipto mesmo passando pelo processo de moagem (Figura 5.5).

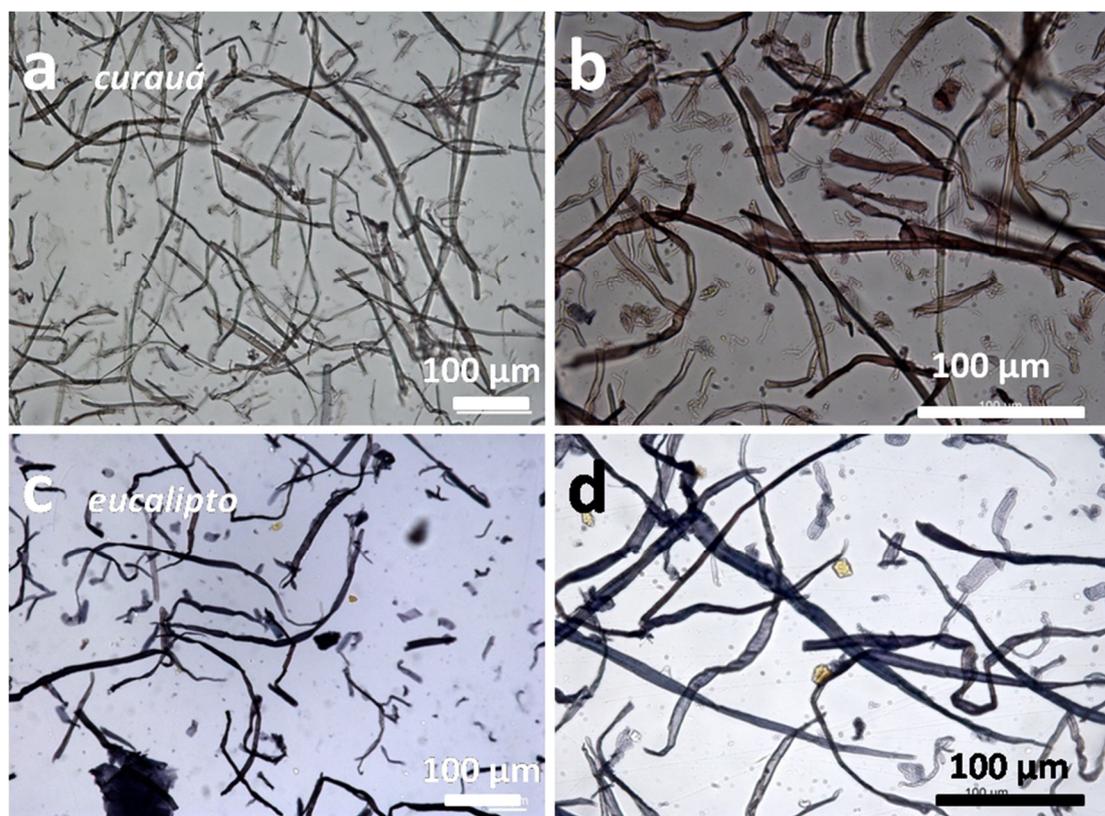


Figura 5.5 Fotomicrografia por microscopia óptica: (a) das fibras de celulose de curauá com aumento de 200x; (b) das fibras de celulose de curauá com aumento de 1000x; (c) das fibras de celulose de eucalipto, vaso de condução e parênquima com aumento de 100x e (d) das fibras de celulose de eucalipto com aumento de 1000x.

5.3 Determinação de finos por jarro de Britt.

Na Figura 5.6 são apresentadas as porcentagens de finos obtidos por jarro de Britt para as fibras de curauá e eucalipto.

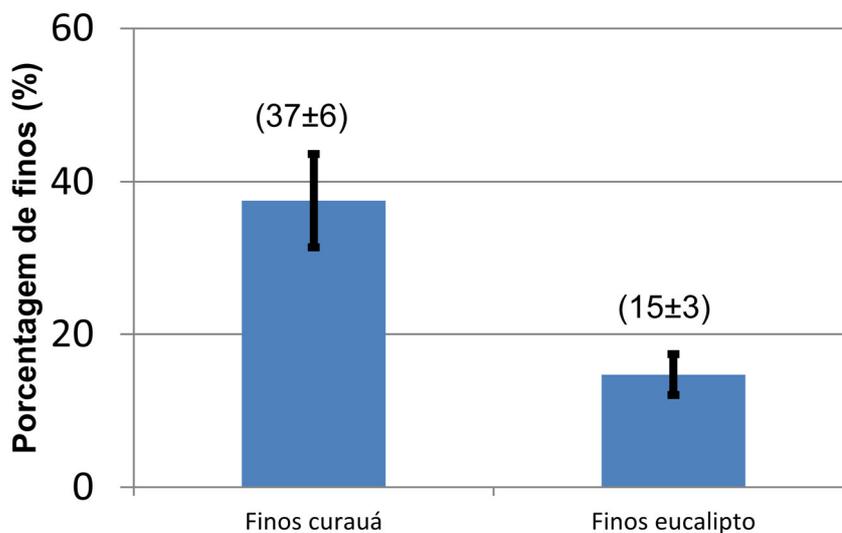


Figura 5.6 Porcentagem de finos das polpas de curauá e eucalipto por jarro de Britt.

Os valores desses finos são relativamente altos principalmente para o eucalipto onde se cita uma máxima concentração de finos em 10%, porém isso se deve a moagem dessas fibras celulósicas antes do processo de obtenção dos filmes de fibras.

5.4 Análise morfológica dos nanocristais (CNC) e nanofibrilas (CNF) de celulose de eucalipto e curauá.

Na figura 5.7 são apresentadas as micrografias por transmissão dos nanocristais de celulose de eucalipto e curauá obtidos por rota química. Tanto os nanocristais de curauá e eucalipto apresentam formas agulhadas e radiais. A mistura de HCl e H₂SO₄ permite obter cristais dispersos em relação a cristais extraídos somente por HCl, devido a grupos sulfatos na superfície da celulose, como é possível observar nas micrografias [14].

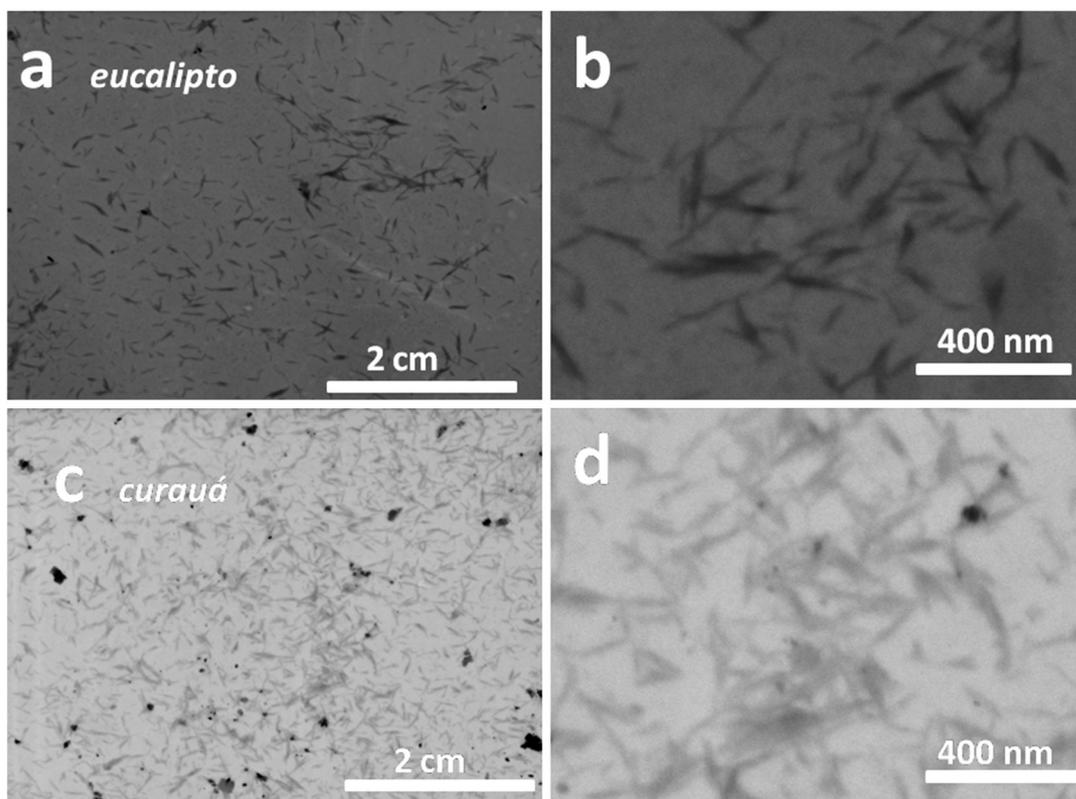


Figura 5.7 Fotomicrografia de MET: (a) dos nanocristais de celulose de eucalipto (50.000x); (b) dos nanocristais de celulose de eucalipto (200.000x); (c) dos nanocristais de celulose de curauá (50.000x) e (d) dos nanocristais de celulose de curauá (100.000x).

Na Figura 5.8 são apresentadas as micrografias por transmissão das nanofibrilas de celulose de eucalipto e curauá obtidos por rota mecânica. É notório o maior fibrilamento das fibras de eucalipto em relação às fibras de curauá, devido ao pré-tratamento *kraft* ser mais agressivo do que o pré-tratamento aplicado as fibras de abacaxi nesse trabalho, como demonstrado pelas micrografias de MEV em que as microfibrilas de eucalipto estavam mais expostas do que as microfibrilas de curauá.

O processo mecânico que envolve o fibrilamento é dividido em quatro mecanismos, segundo Coutts [88]: o primeiro mecanismo envolve a fibrilação interna, que consiste em desenrolar a corda (fibra) que as microfibrilas formam, afrouxando as microfibrilas e o segundo mecanismo é a fibrilação externa, em que ocorre a remoção das microfibrilas da corda (fibra), estas passam a se chamar nanofibrilas (CNF), sendo que esta remoção pode destacar ou não da

corda (fibra). Como se pode observar estes dois fenômenos ocorreram tanto para o eucalipto como para o curauá, sendo que a fibrilação externa ocorreu com maior intensidade para o eucalipto.

O terceiro e quarto mecanismo descrito por Coutts estão relacionados ao fibrilamento excessivo, em que ele propõe o destacamento da nanofibrila da corda (fibra) e a fibrilação dela mesma, podendo ocorrer a quebra dessas CNF, diminuindo assim a sua razão de aspecto e interferindo nas suas propriedades mecânicas [88]. Como observado na Figura 5.8 b, os terceiro e quarto mecanismos podem ter ocorrido para as fibras de eucalipto ao se observar CNF destacadas da fibra.

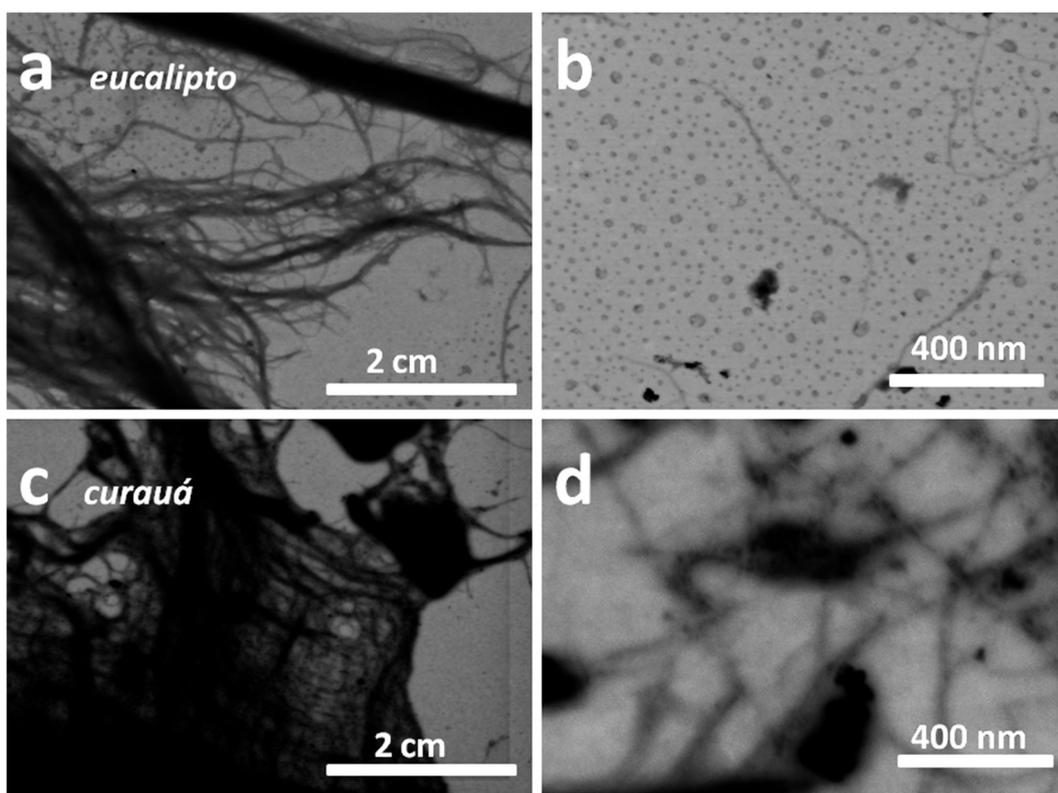


Figura 5.8 Fotomicrografia de MET: (a) das CNF de eucalipto (100.000x); (b) das nanofibrilas isoladas de eucalipto (200.000x); (c) das nanofibrilas de curauá (50.000x) e (d) das nanofibrilas de curauá (200.000x).

5.5 Difração de raios X

Os difratogramas por raios X foram similares para as fibras e nanoceluloses como ilustrados na Figura 5.9.

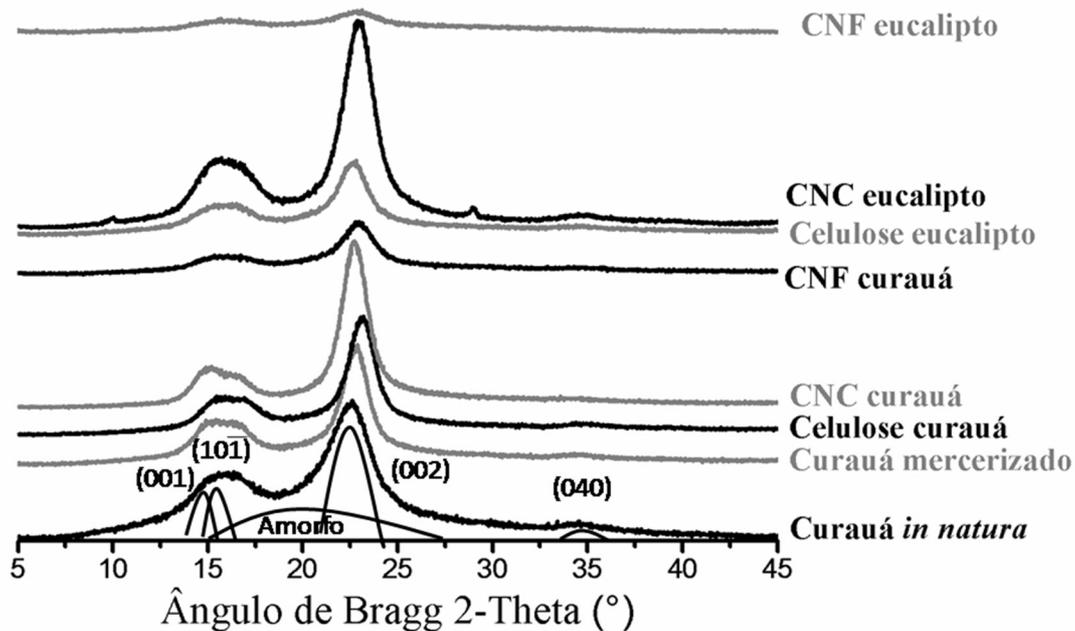


Figura 5.9 Difratogramas de raios X para as diferentes fibras e tipos de nanofibra de curauá e eucalipto.

Os picos observados representam os planos cristalográficos da celulose e representam os seguintes planos: 15° (001); 16° ($10\bar{1}$); 22° (002) e 35° (040), e o halo amorfo. Os valores para os picos observados são atribuídos aos planos da forma polimórfica de celulose do tipo I, conhecida como celulose nativa, indicando que não houve polimorfismo da celulose após os pré-tratamentos e, processamento químico e mecânico [89; 90; 91].

Pelo método de Segal [74] determinou-se o índice de cristalinidade (I_c) das fibras e nanofibras de curauá e eucalipto como apresentado os valores na Figura 5.10.

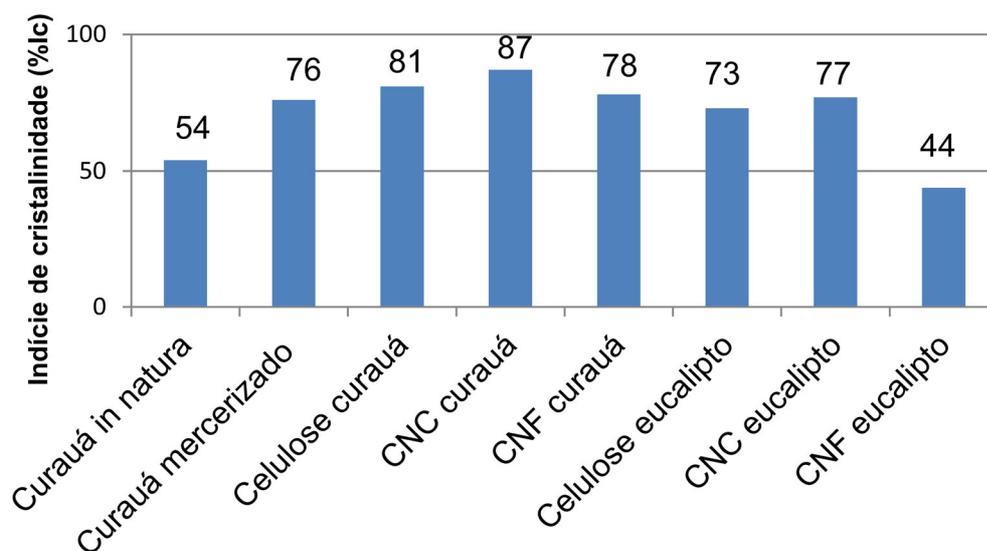


Figura 5.10 Índice de cristalinidade da celulose para diferentes fibras e tratamentos e cristalinidade da nanofibra do eucalipto e curauá.

As PALFs de curauá *in natura* apresentaram o índice de cristalinidade de 54%, enquanto que o processo de tratamento alcalino removeu as hemiceluloses e lignina (materiais amorfos), elevando o Ic das fibras para 76%. O processo de branqueamento elevou o Ic para 81%, indicando que esse processo removeu moléculas amorfas, como a lignina residual.

A polpa de celulose de eucalipto apresentou uma cristalinidade em 73%, abaixo da cristalinidade da celulose de curauá, mostrando que a cristalinidade varia de acordo com a origem vegetal e o tipo de tratamento de deslignificação.

O índice de cristalinidade dos nanocristais de celulose de curauá atingiu 87% e os de eucalipto atingiu 77%, sendo o máximo Ic em comparação as fibras e nanofibrilas estudadas nesse trabalho. A justificativa dessa máxima cristalinidade está na remoção da região amorfa da celulose por ataque ácido e a permanência da região cristalina por esta ter menor reatividade química do que a região amorfa, pois apresenta menor quantidade de volume livre, e menor exposição das moléculas aos reagentes [14; 15].

As nanofibrilas de curauá e eucalipto apresentaram uma redução do Ic em comparação à polpa de celulose de cada uma dessas espécies. Essa redução na cristalinidade se deve a degradação da região cristalina provocada pelo cisalhamento mecânico no moinho desfibrilador.

Vale ressaltar que as nanofibrilas de eucalipto sofreram a maior redução no valor de I_c comparado ao da nanofibrila de curauá, devido ao mecanismo de fibrilação excessiva, como observado pelas micrografias de transmissão.

5.6 Caracterização por termogravimetria das fibras lignocelulósicas de curauá e eucalipto.

As curvas TG e da derivada da termogravimetria (DTG) para as fibras de curauá e eucalipto em atmosfera de ar sintético estão representadas na Figura 5.11.

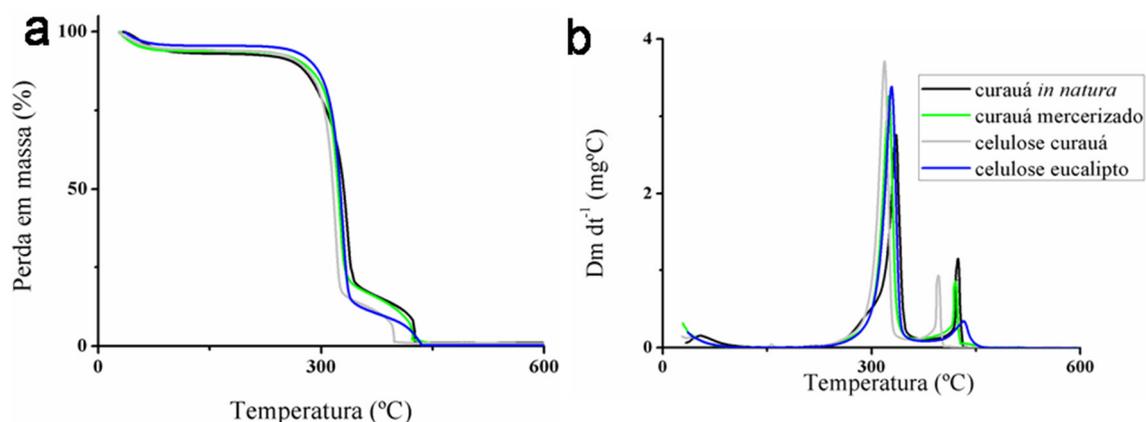


Figura 5.11 Resultados de termogravimetria das fibras de eucalipto e curauá em atmosfera oxidativa.

Na Tabela 5.1 estão ilustrados os valores da temperatura de início de degradação, porcentagem de voláteis e teor de cinzas a 600°C.

Tabela 5.1 Temperatura de início de degradação térmica para as fibras de eucalipto e curauá atmosfera oxidativa.

Fibras em Ar sintético	TOD (°C)	Voláteis até 150°C (%)	Cinzas a 600°C (%)
Curauá <i>in natura</i>	270	7,1	1,1
Curauá mercerizado	310	6,3	0,7
Celulose curauá	304	6,0	0,8
Celulose eucalipto	312	4,5	0,4

A menor temperatura (270°C) de degradação da fibra de curauá *in natura* em relação a outras fibras e o ombro que aparece antes do pico de degradação do curauá *in natura* na curva DTG representa a degradação das hemiceluloses [83]. Por esse fato ter ocorrido somente na curva do curauá *in natura*, acaba sendo outro indício que o processo de tratamento alcalino foi eficiente para a remoção de todas as hemiceluloses.

O primeiro pico representado em todas as curvas de DTG é a degradação da celulose, em que não houve variação significativa para as fibras mercerizadas de curauá e a celulose do eucalipto e curauá. O segundo pico representa a carbonização e a degradação final de lignina caso esta esteja ainda presente. O segundo pico de DTG é mais intenso para somente para curauá *in natura*, evidenciando a remoção da lignina nos processos de deslignificação das fibras de curauá e eucalipto.

O processo de tratamento alcalino diminuiu o teor de cinzas das fibras de curauá como evidenciado pelo teor de cinzas das fibras *in natura* e mercerizadas.

O processo de branqueamento diminui a estabilidade térmica da fibra e aproximou o segundo pico do primeiro pico da DTG, isso é causado pela diminuição da estabilidade térmica causada pelo peróxido de hidrogênio [92].

As fibras de curauá *in natura* são as fibras que apresentam a maior liberação de voláteis, isso se deve a óleos e extrativos que volatilizam junto com a água e são removidos nos tratamentos de deslignificação [15].

Na Figura 5.12 são ilustradas as curvas de TG e DTG para o ensaio termogravimétrico em atmosfera inerte de N₂.

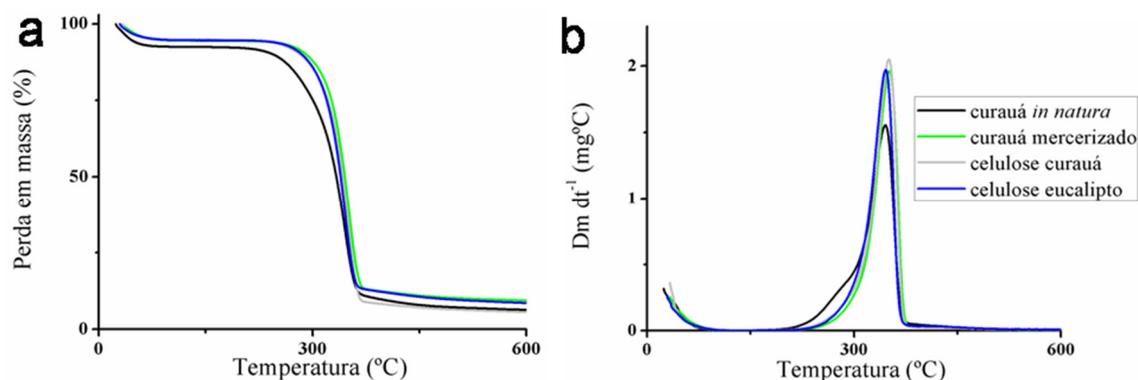


Figura 5.12 Resultados de termogravimetria das fibras de eucalipto e curauá em atmosfera inerte.

Na Tabela 5.2 são mostrados os valores de temperatura de início de degradação e porcentagem de voláteis.

Tabela 5.2 Temperatura de início de degradação térmica para as fibras de eucalipto e curauá atmosfera inerte.

Fibras em N ₂	TOD (°C)	Voláteis até 150°C (%)
Curauá <i>in natura</i>	306	7,6
Curauá mercerizado	323	5,6
Celulose curauá	321	5,3
Celulose eucalipto	316	5,4

A temperatura de início de degradação em atmosfera inerte ocorre a uma temperatura maior do que em atmosfera oxidativa devido à proteção dessas fibras pelo gás de nitrogênio. Toda a degradação ocorre por pirólise neste caso sem o efeito da carbonização, sendo assim as cinzas restantes após o ensaio, apenas materiais inorgânicos, juntamente com o carbono não convertido [93].

O comportamento das temperaturas de início de degradação e porcentagem de voláteis foi semelhante às obtidas em atmosfera de ar sintético. Assim como ombro na curva de curauá *in natura* indicando a degradação das hemiceluloses.

5.7 Análise morfológica dos filmes de fibras e filmes de nanofibra de eucalipto e curauá.

As micrografias dos filmes de fibras de curauá por microscopia eletrônica de varredura mostram a região de fratura e a superfície desses filmes na Figura 5.13.

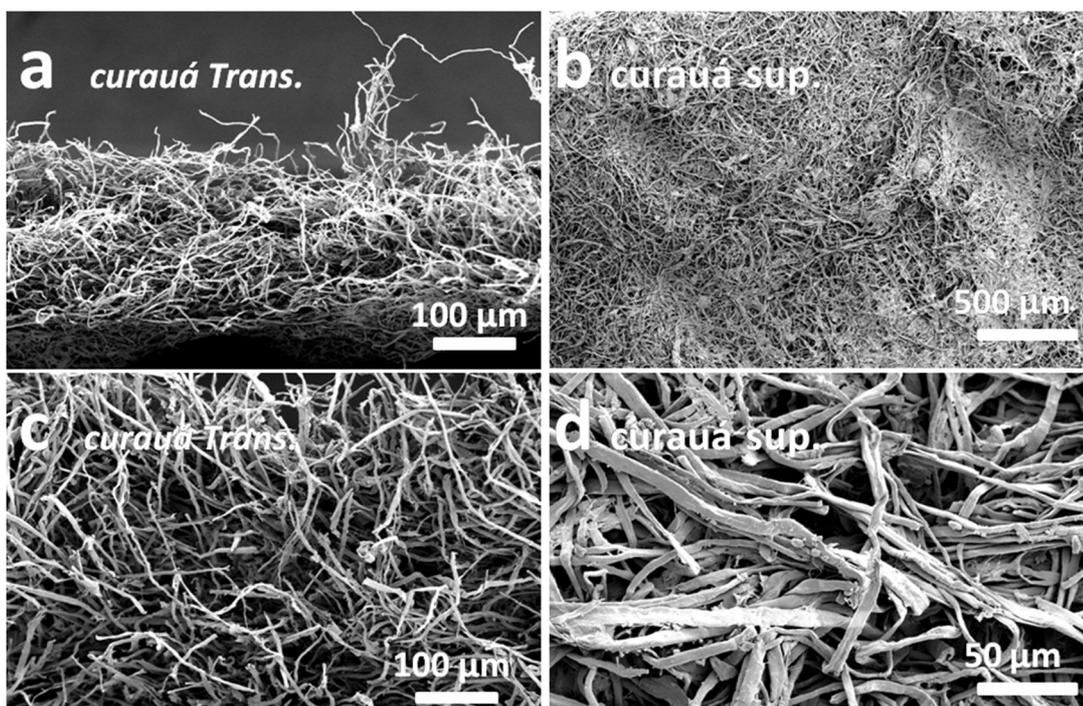


Figura 5.13 Fotomicrografia de MEV: (a) da região de fratura do filme de fibras de curauá (x100); (b) da superfície do filme de fibras de curauá (x50); (c) da região de fratura do filme de fibras de curauá (x200) e (d) da superfície do filme de fibras de curauá (x500).

O sistema de filtragem e vácuo foi capaz de formar esses filmes com fibras celulósicas entrelaçadas entre si, porém é possível observar vazios

deixados pela não compactação completa tanto na superfície como na região de fratura.

Uma morfologia muito parecida foi observada para os filmes de fibras da polpa celulósica de eucalipto na Figura 5.14.

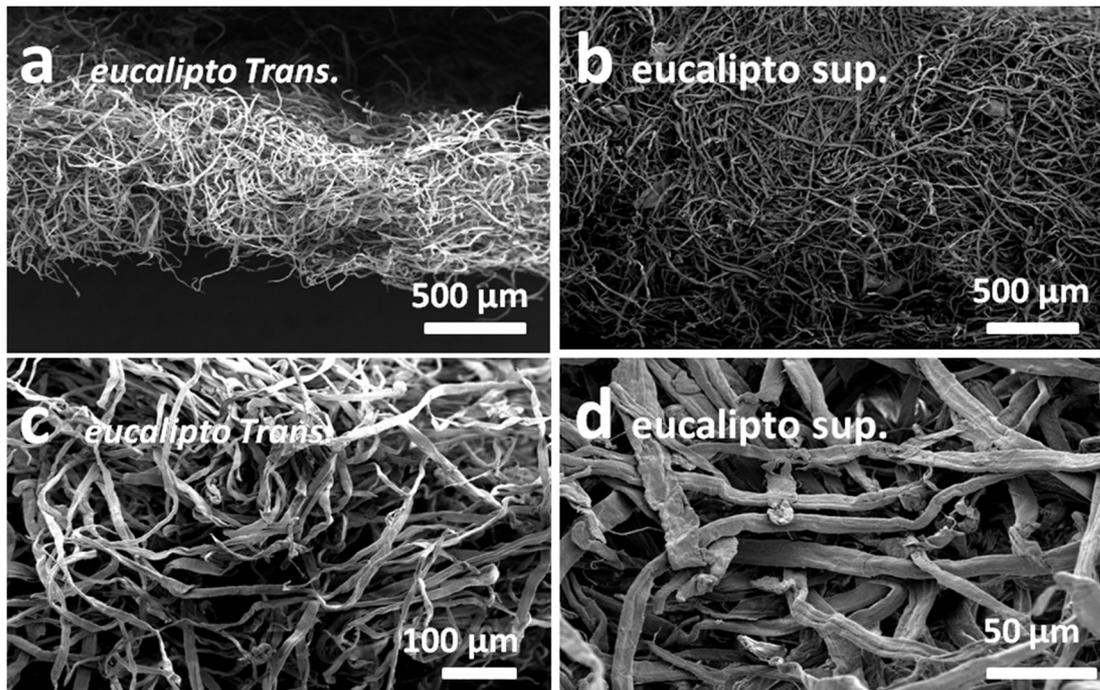


Figura 5.14 Fotomicrografia de MEV: (a) da região de fratura do filme de fibras de eucalipto (x50); (b) da superfície do filme de fibras de eucalipto (x50); (c) da região de fratura do filme de fibras de eucalipto (x200) e (d) da superfície do filme de fibras de eucalipto (x500).

É notório um entrelaçamento dessas fibras, sendo que a propriedade mecânica desses filmes de fibra está governada pelo mecanismo de emaranhamento mecânico das fibras.

Nas micrografias por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) é possível observar as nanofibras orientadas no sentido longitudinal de processamento da solução de nanofibra no equipamento Mathis®.

Na Figura 5.15 estão representadas as micrografias de MEV-FEG da fratura criogênica no sentido longitudinal e transversal ao processamento e da superfície do filme de CNC de curauá.

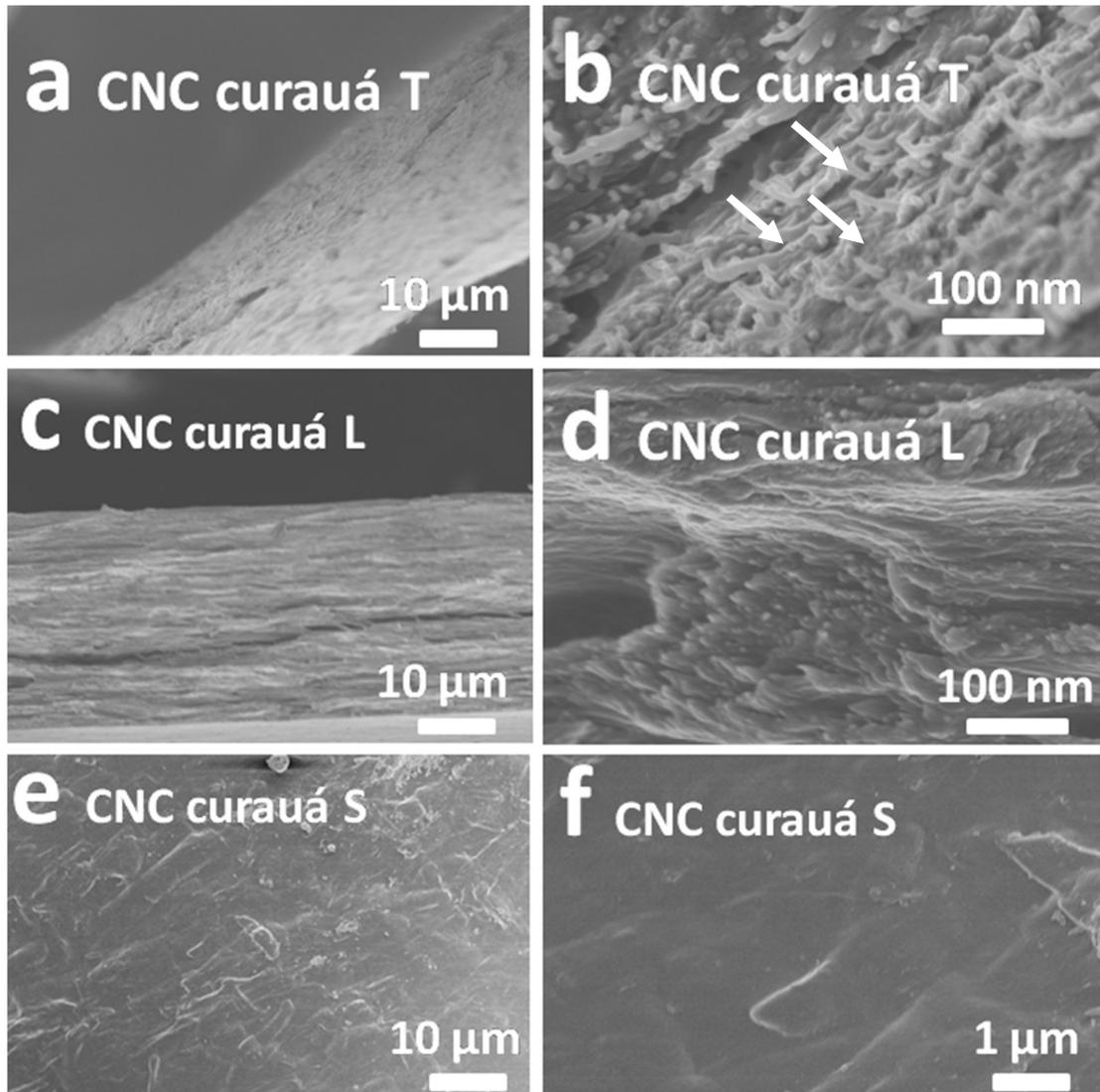


Figura 5.15 Fotomicrografia de MEV-FEG: (a) da região da secção transversal ao processamento do filme de CNC de curauá (x850); (b) da região da secção transversal ao processamento com nanocristais de celulose do curauá orientados perpendicularmente (x100.000); (c) da região da secção longitudinal ao processamento do filme de CNC de curauá (x850); (d) da região da secção longitudinal ao processamento com nanocristais de celulose do curauá orientados longitudinalmente (50.000); (e) da superfície do filme de CNC de curauá (x1000) e (f) da superfície do filme de CNC de curauá (x5000).

Na Figura 5.15 b (fratura do filme no sentido transversal ao processamento) são nítidos os cristais saindo do plano de fratura, enquanto na fratura do filme no sentido longitudinal ao processamento da suspensão de nanofibra (Figura 5.15 d) não é possível observar cristais de celulose saindo do plano, aparentemente pequenos pontos mais claros indicando suas pontas e que os mesmos se encontram sobrepostos uns sobre os outros.

Outro fato interessante é a forma como os cristais de celulose de curauá interagem entre si: há uma baixa probabilidade de emaranhamento mecânico entre eles devido aos CNC serem agulhas altamente rígidas, porém como suas hidroxilas estão altamente expostas, há fortes interações por ligações de hidrogênio entre eles [14; 15], o que pode colaborar com a orientação de todos os nanocristais juntos e formar um filme compacto e homogêneo.

A homogeneidade é constatada também pela análise da superfície desse filme, onde não é observada nenhuma rugosidade e poros com um aumento de 5000x (Figura 15 f).

Na Figura 5.16 estão representadas as micrografias de MEV-FEG da fratura criogênica no sentido longitudinal e transversal ao processamento e da superfície do filme de CNC de eucalipto.

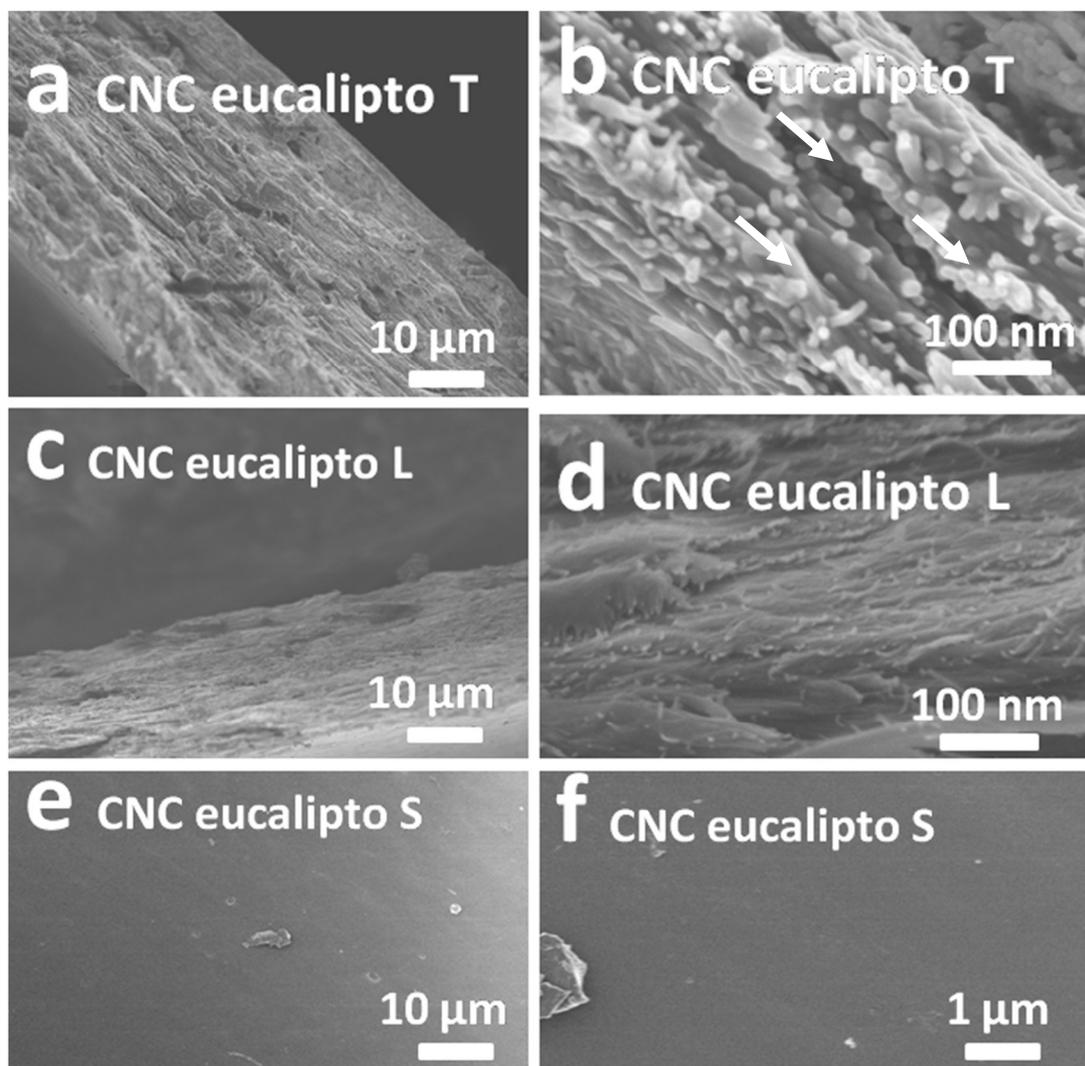


Figura 5.16 Fotomicrografia de MEV-FEG: (a) da região da secção transversal ao processamento do filme de CNC de eucalipto (x1300); (b) da região da secção transversal ao processamento com nanocristais de celulose do eucalipto orientados perpendicularmente (x100.000); (c) da região da secção longitudinal ao processamento do filme de CNC de eucalipto (x500); (d) da região da secção longitudinal ao processamento com nanocristais de celulose do eucalipto orientados longitudinalmente (60.000x); (e) da superfície do filme de CNC de eucalipto (x1000) e (f) da superfície do filme de CNC de eucalipto (x5000).

O mesmo ocorre para os nanocristais de eucalipto, estes estão orientados em relação ao sentido de processamento da suspensão de nanofibra no equipamento Mathis®. Como se pode observar na fratura

criogênica do filme transversal ao sentido do processo, os nanocristais saindo do plano da fratura perpendicularmente e totalmente orientados, como indicado pelas setas brancas (Figura 5.16 b). Já na micrografia da fratura longitudinal ao processamento (Figura 5.16 d) não há cristais saindo do plano, mas é nítido vê-los orientados iguais aos CNC de curauá. É evidente alguns nanocristais de celulose saindo aglomerados da superfície de fratura mostrando uma forte interação entre eles, que é devido a ligações de hidrogênio, que neste caso pode ter ajudado na orientação de todos os cristais e na formação de um filme altamente compacto. Também observam-se nitidamente que os filmes de CNC de eucalipto apresentam uma superfície lisa devido a essa compactação e organização dos nanocristais de celulose do eucalipto.

Na Figura 5.17 estão representadas as micrografias de MEV-FEG da fratura criogênica no sentido longitudinal e transversal ao processamento e da superfície do filme de CNF de eucalipto.

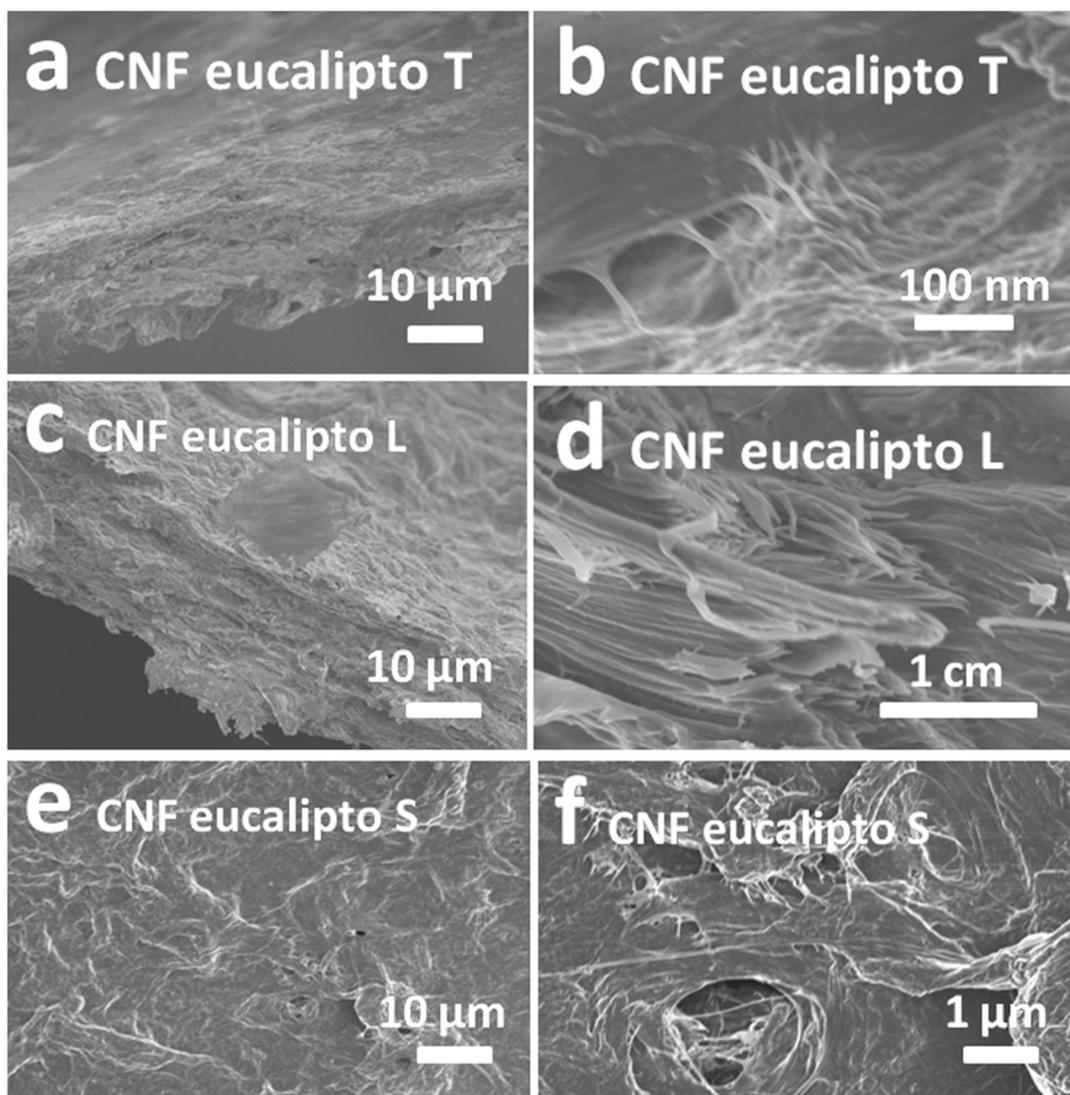


Figura 5.17 Fotomicrografia de MEV-FEG: (a) da região da secção transversal ao processamento do filme de CNF de eucalipto (x500); (b) da região da secção transversal ao processamento com nanofibrilas de celulose do eucalipto (x20.000); (c) da região da secção longitudinal ao processamento do filme de CNF de eucalipto (x1000); (d) da região da secção longitudinal ao processamento com nanofibrilas de celulose do eucalipto orientados longitudinalmente (30.000); (e) da superfície do filme de CNF de eucalipto (x1000) e (f) da superfície do filme de CNF de eucalipto (x5000).

No filme de nanofibrilas de celulose de eucalipto não é nítido as nanofibrilas separadas uma da outra. Somente a fratura criogênica do plano longitudinal ao processo é possível observar uma orientação do conjunto

dessas nanofibrilas unidas (Figura 5.17 d). Essa união das nanofibrilas é governada pela ligação de hidrogênio e também por emaranhamento mecânico como se podem observar as nanofibrilas emaranhadas umas e relação às outras (Figura 5.17 b). A região da superfície apresenta certa rugosidade compara aos filmes de nanocristais, mas comparadas aos filmes de fibras, as nanofibrilas se encontram altamente compactadas (Figura 5.17 e, f).

Na Figura 5.18 estão representadas as micrografias de MEV-FEG da fratura criogênica no sentido longitudinal e transversal ao processamento e da superfície do filme de CNF de curauá.

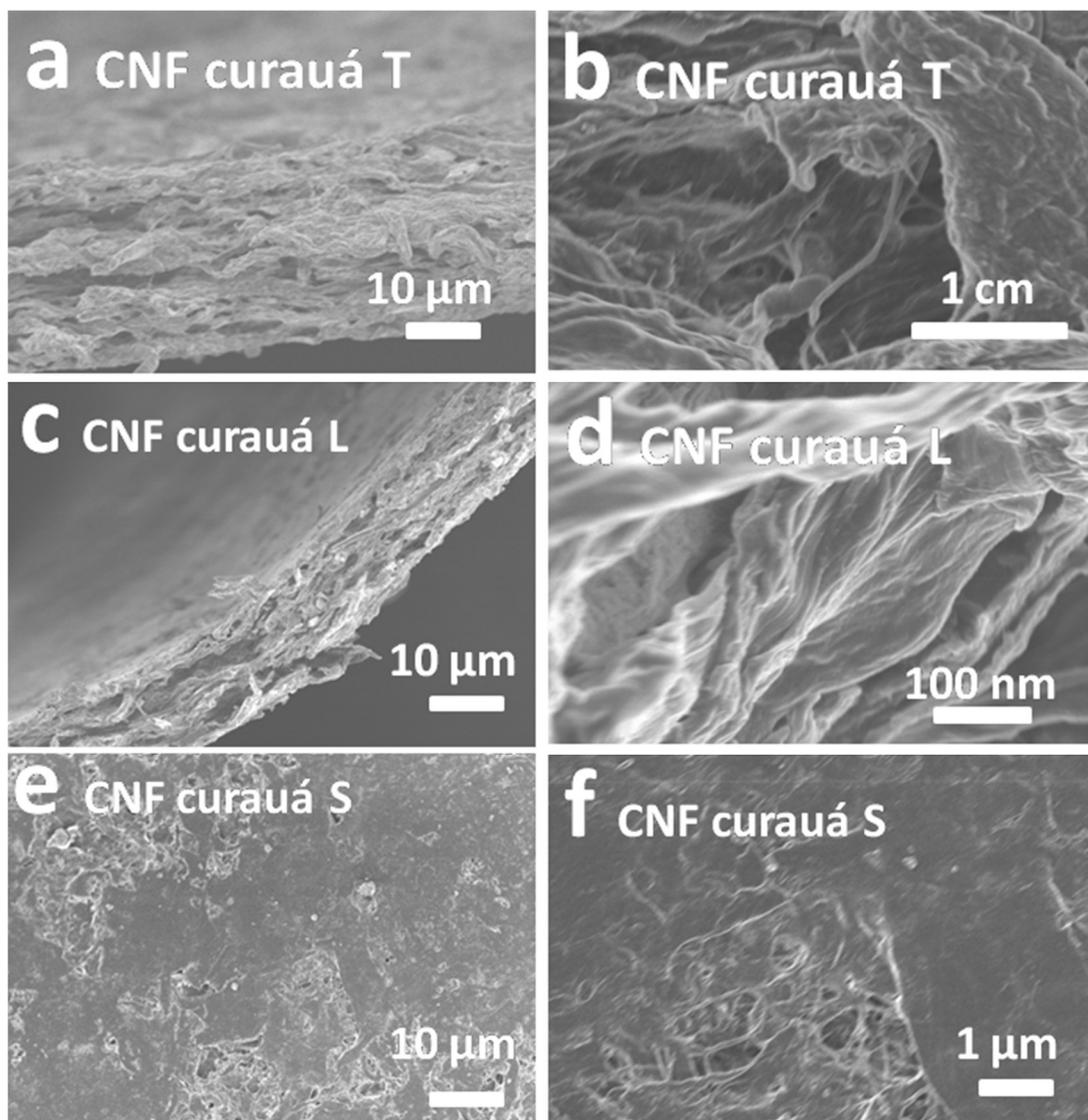


Figura 5.18 (a) Fotomicrografiada de MEV-FEG: da região da secção transversal ao processo do filme de CNF de curauá ($\times 1000$); (b) da região da

secção transversal ao processo com nanofibrilas de celulose do curauá (x20.000); (c) da região da secção longitudinal ao processo do filme de CNF de curauá (x500); (d) da região da secção longitudinal ao processo com nanofibrilas de celulose do curauá (30.000); (e) da superfície do filme de CNF de curauá (x1000) e (f) da superfície do filme de CNF de curauá (x5000).

As micrografias dos filmes de CNF de curauá revelam o não fibrilamento excessivo, com fibras de diâmetro micrométrico ainda presentes. Não é nítida a orientação dessas fibras nem no sentido longitudinal ou transversal ao processo de *continuous casting* (Figura 5.18 a, b, c, d). A superfície apresenta certa rugosidade comparada aos filmes de nanocristais de celulose, porém essa rugosidade é muito menor que o filme de fibras de curauá, o que pode ser um indicativo de que o fibrilamento auxiliou na compactação dessas fibras.

5.8 Caracterização física e potencial zeta.

Na Tabela 5.3 são apresentados os comprimentos (L), os diâmetros (D) e as razões de aspecto (L/D) determinados por microscopia ótica. Os potenciais zeta em módulo (PZ) das fibras e nanofibras de eucalipto e curauá também são apresentados.

Tabela 5.3 Dimensões e potencial zeta das fibras e nanofibra.

Fibras	(L) (μm)	(D)	(L/D)	PZ (mV)
Fibra curauá	499,1 ($\pm 164,3$) μm	10,2 ($\pm 3,8$) μm	59 (± 38)	28,4 ($\pm 0,5$)
Fibra eucalipto	268,6 ($\pm 68,5$) μm	13,3 ($\pm 3,7$) μm	22 (± 5)	32 ($\pm 0,7$)
CNF curauá	*	36 (± 8) nm	*	24 ($\pm 0,8$)
CNF eucalipto	1,1 ($\pm 0,5$) μm	17 (± 4) nm	96 (± 56)	27,6 ($\pm 0,6$)
CNC curauá	400 (± 100) nm	34 (± 5) nm	11 (± 2)	41,8 ($\pm 1,0$)
CNC eucalipto	200 (± 50) nm	23 (± 5) nm	8 (± 2)	33,3 ($\pm 0,7$)

O comprimento das fibras celulósicas de eucalipto chega a ser quase a metade do comprimento das fibras celulósicas de curauá, sendo que as fibras de curauá foram moídas para um melhor ataque químico no pré-tratamento.

A média da razão de aspecto das fibras celulósicas de curauá foi mais que o dobro comparado às fibras celulósicas de eucalipto em virtude do comprimento.

As nanofibrilas de eucalipto foram as que apresentaram a maior razão de aspecto em comparação as fibras e nanofibras. A razão de aspecto das nanofibrilas de curauá não foi possível ser determinada devido ao não desprendimento dessas da fibra, assim não é possível dimensionar o comprimento das CNF de curauá.

A razão de aspecto dos nanocristais de celulose foi menor em relação às outras fibras e CNF, devido comporem somente a região cristalina da celulose. Os CNC também apresentaram o maior potencial zeta em módulo devido os grupos sulfatos que se aderem à superfície do nanocristal [14].

O potencial zeta em módulo das nanofibrilas foi o menor comparado com as fibras e nanocristais. Neste caso, o potencial zeta está relacionado às hidroxilas tanto para as nanofibrilas como para as fibras celulósicas, a degradação provocada pelo cisalhamento mecânico pode ter diminuído essa carga superficial na celulose das nanofibrilas.

Na Tabela 5.4 estão expressos a espessura e a gramatura das folhas de fibras e filmes de nanofibra do curauá e eucalipto.

Tabela 5.4 Espessura e gramatura das folhas e filmes de eucalipto e curauá.

Filmes	Espessura (μm)	Gramatura (g/m^2)
Fibra curauá	328 (± 52)	88 (± 13)
Fibra eucalipto	385 (± 51)	85 (± 12)
CNF curauá	120 (± 10)	63 (± 3)
CNF eucalipto	87 (± 5)	44 (± 3)
CNC curauá	63 (± 4)	82 (± 8)
CNC eucalipto	100 (± 7)	137 (± 7)

Os filmes de fibras celulósicas apresentaram a maior espessura, devido a não compactação efetiva das fibras como visto pelas micrografias de MEV. Os filmes de CNC de curauá apresentaram a menor espessura, porém sua gramatura é mais elevada dos que dos filmes de nanofibrila e sendo estatisticamente iguais as folhas de fibras, já que os nanocristais são os que melhores se compactaram entre si, como visto por microscopia de MEV-FEG, e a região cristalina que compõe os nanocristais é mais densa que a região amorfa da celulose.

O filme de CNC de eucalipto apresentou uma espessura acima do valor de espessura do filme de CNC de curauá, devido à viscosidade da suspensão de CNC de eucalipto ter sido ajustada para a viscosidade ideal de dispersão da suspensão de nanofibra de CNC de curauá. A viscosidade de suspensão de CNC de eucalipto próximo a viscosidade de suspensão de CNC de curauá, fez com que a concentração da suspensão de cristais de eucalipto fosse de 9,9% (m/v), enquanto que de cristais de curauá fosse de 5,4% (m/v), causando essa diferença na espessura final. As viscosidades dessas suspensões estão intimamente ligadas ao comprimento e a razão de aspecto dos nanocristais [94]. Como visto na Tabela 5.3, os cristais de eucalipto apresentam a metade do comprimento dos cristais de curauá, sendo sua razão de aspecto oito e do curauá onze. Então, foi necessário elevar a concentração para quase o dobro para se chegar a uma viscosidade ideal que fosse possível espalhar as suspensões de nanofibras àre o substrato.

Por se elevar a concentração de CNC de eucalipto e obter um filme com quase o dobro de espessura do CNC de curauá, a gramatura dos filmes de CNC de eucalipto foi a maior de todas as amostras, chegando a 137 (± 7) g/m². O aumento na espessura e índice de cristalinidade elevou consideravelmente o aumento da gramatura no filme de CNC de eucalipto.

5.9 Caracterização por termogravimetria dos filmes de fibras e dos filmes de nanofibra.

Na Figura 5.19 são mostradas as curvas de perda em massa e da derivada de perda massa pela temperatura das amostras de filmes de fibras e filmes de nanofibra de curauá e eucalipto.

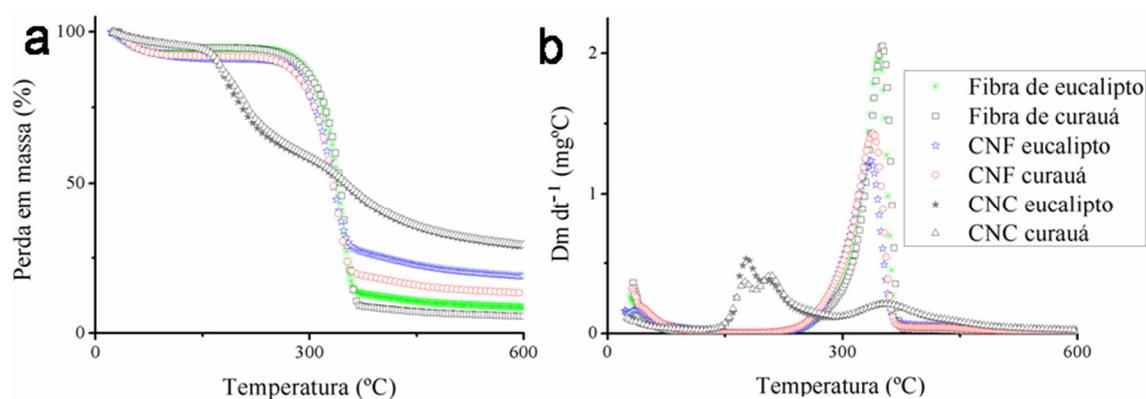


Figura 5.19 Resultados de termogravimetria dos filmes de fibras e dos filmes de nanofibra.

Na Tabela 5.5 são apresentadas as temperaturas de início de degradação e a porcentagem de voláteis dessas amostras para uma atmosfera inerte de nitrogênio.

Tabela 5.5 Temperatura de início de degradação térmica para as folhas de fibras e filmes de nanofibra.

Filmes	TOD (°C)	Voláteis até 150°C (%)
Fibra de eucalipto	309	6,5
Fibra de curauá	314	6,4
CNF eucalipto	292	9,0
CNF curauá	303	8,2
CNC eucalipto	163	4,0
CNC curauá	158	4,2

É notório que os filmes de CNF apresentaram uma queda na estabilidade térmica em relação aos filmes de fibras devido à degradação da celulose pelo cisalhamento mecânico e a queda do índice de cristalinidade da celulose [52; 61].

Os filmes de CNC apresentaram uma queda em torno de 140°C na estabilidade térmica em comparação aos filmes de fibras e aos filmes de CNF, isso se deve a grupos sulfatos introduzidos na superfície da celulose após a hidrólise com ácido sulfúrico. Esses grupos sulfatos exercem efeito catalítico na degradação da celulose, ou seja, esses nanocristais de celulose acabam tendo temperatura de degradação térmica muito inferior às fibras e nanofibrilas que não passaram por rota ácida com ácido sulfúrico [95].

O tipo de secagem também influencia, nanocristais de celulose de curauá liofilizados apresentaram temperatura de início de degradação acima de 200°C, enquanto os secos em estufa, semelhante ao processo de *continuous casting*, apresentaram temperatura de início da degradação em torno de 170°C [15].

Os filmes de CNF foram os que apresentaram o maior teor de voláteis, seguido dos filmes de fibras e dos filmes de CNC. Essa porcentagem de voláteis está relacionada à água contida nesses materiais, a água pode ter um efeito plastificante no material interferindo nas propriedades mecânicas desses filmes [96].

Outro evento interessante é o fato dos filmes de CNF conterem uma maior quantidade de água e os de CNC uma menor quantidade de água em relação a todas as amostras. Este fato pode estar ligado ao maior volume livre nos filmes de CNF que em relação aos outros filmes, permitindo o aprisionamento de uma maior quantidade de água nos filmes de CNF. No caso dos filmes de CNC, os grupos sulfatos que substituem a primeira hidroxila da celulose podem atribuir um caráter mais hidrofóbico. Além do mais, não foi possível por microscopia visualizar nenhuma porosidade nos filmes de CNC que facilitaria a entrada de água.

5.10 Propriedades mecânicas

5.10.1 Resistência ao rasgo dos filmes de fibras

Descreve-se a seguir os resultados de resistência ao rasgo dos filmes de fibras de eucalipto e curauá. O ensaio de rasgo para os filmes de nanofibra não foi válido devido a características de não rasgabilidade que esses materiais apresentam. A Figura 5.20 apresenta o gráfico de colunas da resistência ao rasgo dos filmes de fibras de curauá e eucalipto.

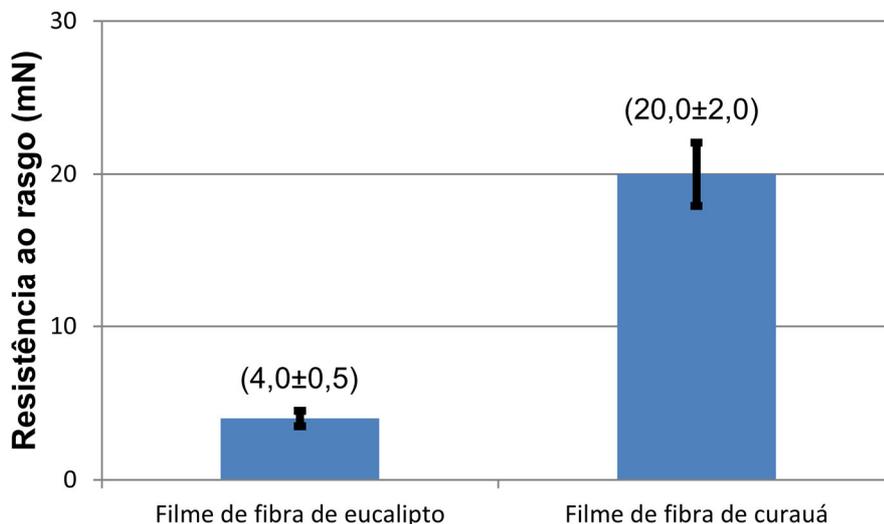


Figura 5.20 Gráfico de resistência ao rasgo dos filmes de fibras de eucalipto e curauá.

Os filmes de fibra de curauá apresentaram uma resistência ao rasgo significativamente superior do que os filmes de fibras de eucalipto. Isso pode ter ocorrido devido ao comprimento e a razão de aspecto das fibras de curauá serem maiores que das fibras de eucalipto. Neste caso não é possível concluir se a concentração acima de 10% de finos no eucalipto prejudicou suas propriedades de rasgo, ou se a menor concentração de finos nas fibras de curauá poderia auxiliar ainda mais no aumento dessa propriedade [50].

5.10.2 Ensaio de tração dos filmes de fibras e dos filmes de nanofibra

Os ensaios mecânicos de tração permitem tanto avaliar o desempenho mecânico dos filmes de fibras e filmes de nanofibra de curauá e eucalipto, como comparar com outros trabalhos publicados com filmes de outras espécies vegetais.

A Figura 5.21 apresenta o gráfico da resistência a tração dos filmes de fibras e dos filmes de nanofibra de curauá e eucalipto.

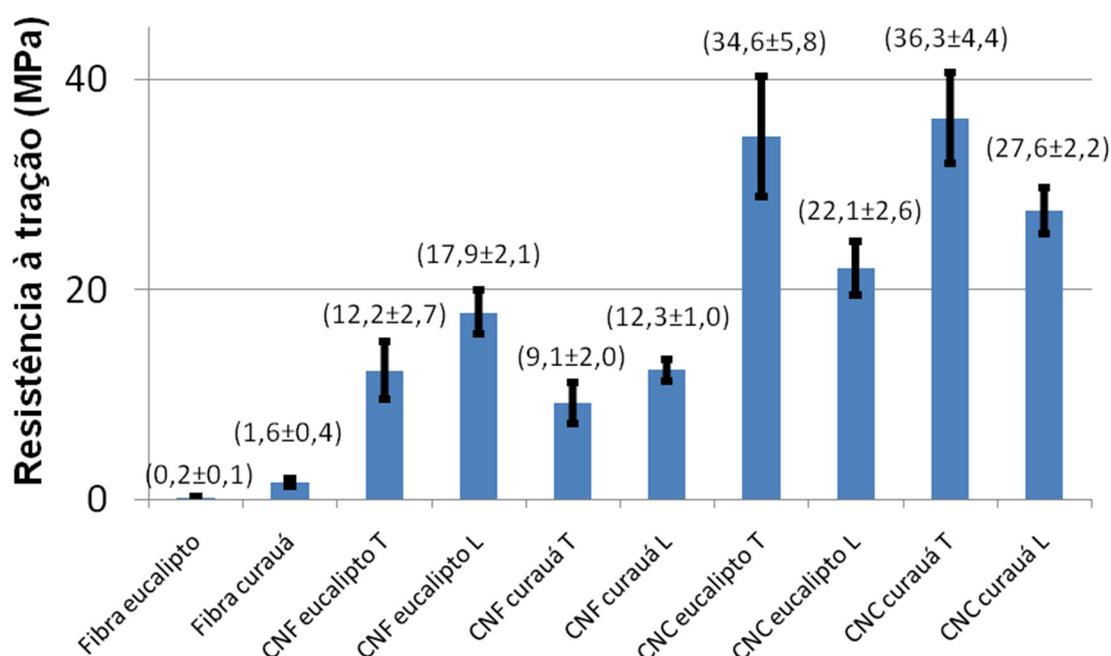


Figura 5.21 Gráfico de resistência mecânica à tração dos filmes de fibras e filmes de nanofibra de curauá e eucalipto.

Os filmes de fibras apresentaram a menor resistência mecânica devido à compactação e ao pobre acoramento mecânico visto pelas micrografias de MEV, sendo este o mecanismo que governa a resistência mecânica desses filmes. A concentração de finos é outro fator que pode ter influenciado a propriedade mecânica dos filmes de fibras, porém é difícil afirmar se os finos contribuíram com o aumento ou a diminuição da resistência mecânica desses

filmes, pois seria necessário um estudo de resistência mecânica por variação de porcentagem de finos [50; 51; 97].

O que vale ressaltar é a superior resistência dos filmes de fibras de curauá em relação aos filmes de fibras de eucalipto, isso se deve ao comprimento e a razão de aspecto das fibras de curauá serem o dobro das fibras de eucalipto, possibilitando um maior emaranhamento mecânico entre elas [51; 98].

Há um aumento na resistência mecânica dos filmes de CNF em comparação as folhas de fibras. Isso se deve ao maior emaranhamento mecânico e o aumento no número de ligações de hidrogênio que a fibrilação ocasiona [52]. Os filmes de CNF mostraram anisotropia com uma resistência mecânica à tração superior no sentido longitudinal ao processo de *continuous casting* da suspensão de nanofibra, isso comprova que a tração no sentido do eixo de orientação da nanofibrila ocasiona uma maior resistência do que no sentido transversal a essa orientação. Tal comportamento observado sugere que emaranhamento mecânico e/ou ligação de hidrogênio apresenta maior resistência no sentido de orientação das nanofibrilas.

O filme de CNF de eucalipto apresentou maior resistência mecânica do que o filme de CNF de curauá. Isso pode ser justificado pela maior fibrilação das fibras de eucalipto com probabilidade de se formar mais ligações de hidrogênio e emaranhamentos mecânicos, conforme observada na micrografia de MET do eucalipto e curauá [52].

Os filmes de CNC foram os que apresentaram a maior resistência mecânica em relação aos filmes de CNF e de fibras, sendo a resistência mecânica neste caso governada por ligações de hidrogênio devido a estes serem cristais em forma de agulha altamente rígidos, havendo baixa probabilidade de emaranhamento de forma mecânica. Conclui-se que o sistema governado pelas ligações de hidrogênio pode ser mais resistente que um sistema que haja tanto emaranhamento mecânico quanto ligações de hidrogênio governando o sistema.

Os filmes de CNC continuam apresentando anisotropia, porém a resistência mecânica se torna maior no sentido contrário à orientação dos

nanocristais, ou seja, a maior resistência passa a ser no sentido transversal ao processamento. O que pode se propor para explicar tal comportamento é ser necessário uma menor força para romper ligações de hidrogênio apenas deslizando os cristais um à re os outros do que tentar romper ligações de hidrogênio apenas afastando os cristais.

Os filmes de CNC de curauá apresentaram uma ligeira maior resistência que os filmes de CNC de eucalipto, não considerando o desvio padrão. Tal comportamento pode estar relacionado à razão de aspecto dos nanocristais de curauá ser maior que a razão de aspecto dos cristais de eucalipto, com isso é possível se formar maior número de ligações de hidrogênio entre dois CNC, elevando-se assim a resistência mecânica dos filmes. Outra explicação pode estar na diferença de substituição das hidroxilas primarias por grupos sulfatos indicado indiretamente pela diferença do potencial zeta entre os CNC de curauá e eucalipto. Quanto maior a presença de grupos sulfatos na superfície dos CNC, maior é a resistência mecânica dos filmes.

Neste caso como a concentração de água foi a mesma para ambos os filmes de CNC de curauá e eucalipto, descarta-se a interferência da água nessa ligeira diferença de propriedades entre esses filmes de CNC.

Na Figura 5.22 são apresentados os valores de módulo elástico para os filmes de fibras e nanofibras.

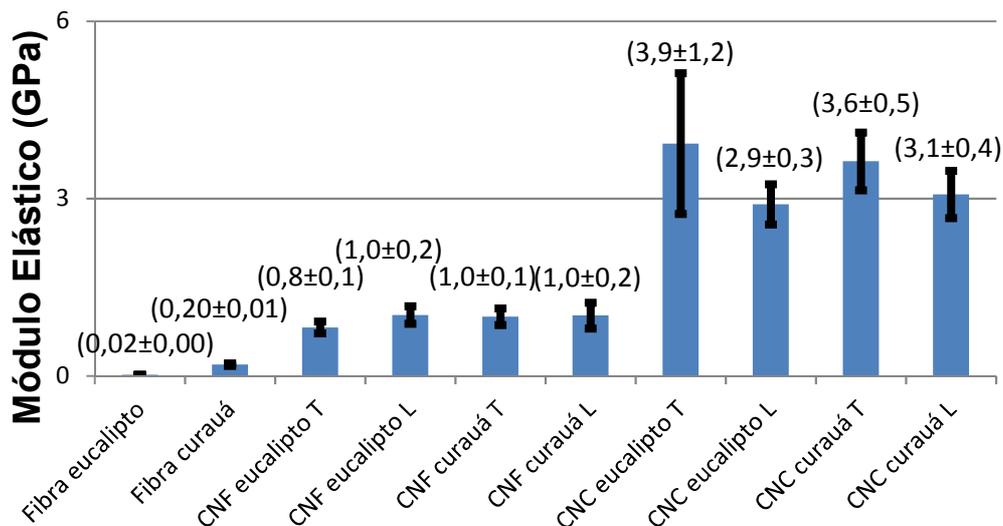


Figura 5.22 Gráfico de módulo elástico à tração dos filmes de fibras e nanofibras de curauá e eucalipto.

O módulo elástico teve um comportamento muito parecido com a resistência mecânica à tração. Os filmes de fibras apresentam o menor módulo elástico, com os filmes de fibras de curauá apresentando um maior módulo que os filmes de fibras de eucalipto devido ao maior comprimento e razão de aspecto das fibras de curauá que promoveram um maior emaranhamento mecânico.

O módulo dos filmes de CNF apresentou um aumento comparado com os filmes de fibras devido ao efeito de fibrilação, que promove um emaranhamento mecânico em escala nanométrica e o aumento nas ligações de hidrogênio [99].

Os filmes de CNC apresentaram o maior módulo elástico, tal comportamento pode estar correlacionado ao índice de cristalinidade e as ligações de hidrogênio dos CNC, proporcionando um filme rígido. Ao contrário dos filmes de CNF que mantem a porção amorfa da cadeia da celulose que pode ocasionar uma maior mobilidade e um menor módulo elástico dos filmes.

A anisotropia do módulo elástico é mais evidente para os filmes de CNC, mesmo os resultados estando dentro do desvio padrão. Provavelmente, o

comportamento de maior resistência mecânica em um determinado sentido de espalhamento da suspensão de nanofibra, eleva também o módulo elástico.

Na Figura 5.23 são apresentados os valores de alongação na ruptura para os filmes de fibras e nanofibras de curauá e eucalipto.

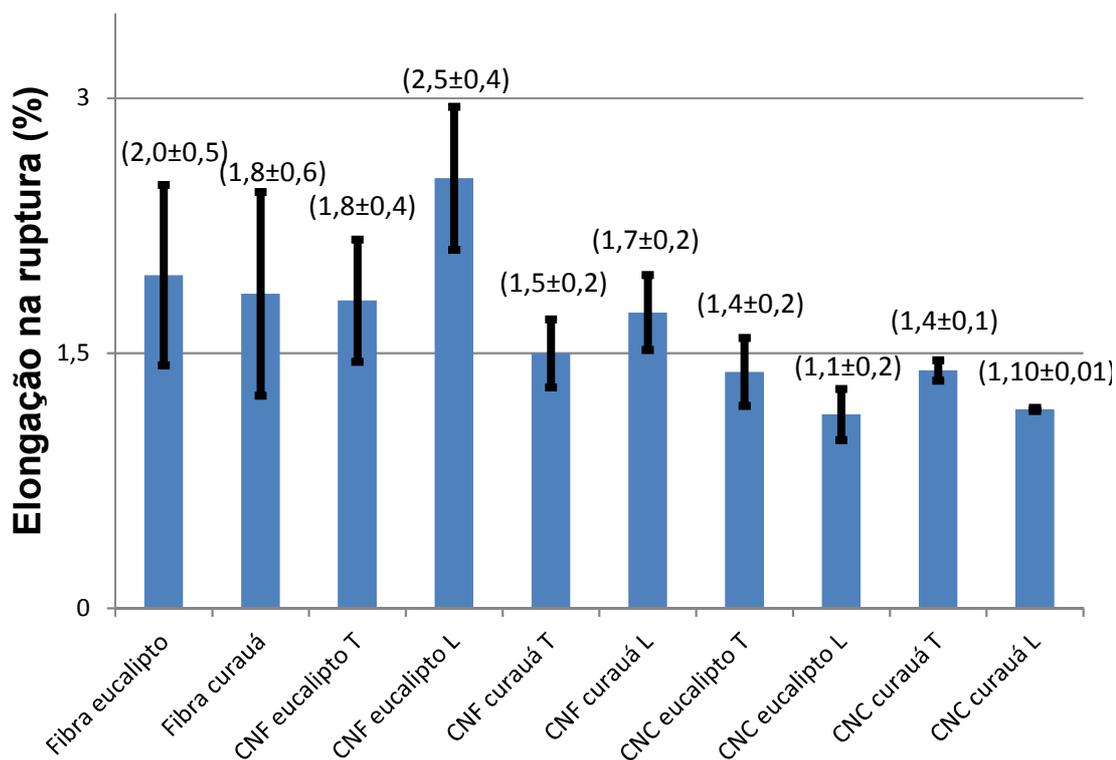


Figura 5.23 Gráfico de alongação na ruptura à tração dos filmes de fibras e filmes de nanofibra de curauá e eucalipto.

A alongação na ruptura acompanha de certa forma inversa o comportamento do módulo elástico, com exceção dos filmes de CNF em comparação os filmes de fibras que mesmo apresentando uma maior rigidez estes apresentam uma maior alongação até a ruptura. Tal fato ocorre, porque devido à rede nanométrica, as nanofibrilas conseguem dispersar melhor a energia resistindo melhor e alongando mais do que as fibras celulósicas [99]. Outra explicação pode estar na quantidade de água que o filme de CNF

apresenta em seu interior, pois água pode atuar como plastificante no filme [96].

Os filmes de CNC apresentaram a menor alongação na ruptura, porém estatisticamente semelhantes aos filmes de fibras e filmes de CNF, mesmo com seu módulo elástico ser duas vezes maior que dos CNF.

Outro fato relevante é a tendência da alongação até a ruptura ser maior para os filmes alongados no sentido transversal ao processo de *continuous casting*. Tais fatos acompanham os resultados de resistência mecânica e módulo elástico apresentados, já que maior a resistência e o módulo a tendência do material é apresentar uma menor alongação na ruptura.

Os resultados mecânicos apresentados até aqui comprovam dois trabalhos apresentados na revisão bibliográfica. O trabalho àr filmes de CNC e CNF extraídos da bucha, em que o filme de CNC mostrou uma maior resistência mecânica, porém dentro do desvio padrão do filme de CNF. Porém, ao contrário desse trabalho, o filme de CNF da bucha apresentou uma tendência a ter um maior módulo elástico que o filme de CNC da bucha [56]. Outro trabalho que comprova os resultados obtidos nesse trabalho é àr anisotropia de filme de CNF. O filme de CNF extraído da polpa de sulfito de abeto apresentou resistência mecânica e módulo elástico superiores no sentido de orientação das nanofibrilas em relação ao sentido transversal a essa orientação [64].

A seguir são apresentados os gráficos de resistência mecânica, módulo elástico e alongação na ruptura normalizados pela gramatura dos filmes de fibras e dos filmes de nanofibra. Na Figura 5.24 são apresentados os valores de resistência mecânica à tração dos filmes de fibras e nanofibras normalizados pela gramatura.

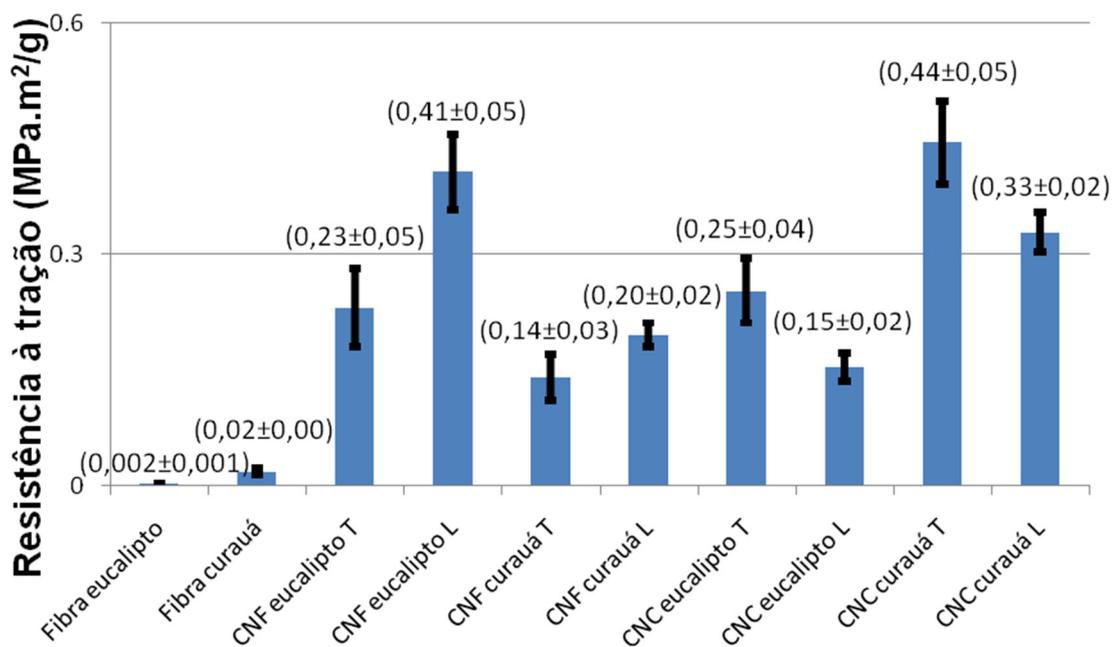


Figura 5.24 Gráfico de resistência mecânica à tração normalizado pela gramatura dos filmes de fibras e filmes de nanofibra de curauá e eucalipto.

A resistência mecânica normalizada pela gramatura é maior para o filme de CNF de eucalipto e CNC de curauá, isso se deve a menor espessura desses filmes em comparação aos outros, conciliado com a resistência mecânica. Na Figura 5.25 são apresentados os valores de módulo elástico à tração dos filmes de fibras e nanofibras.

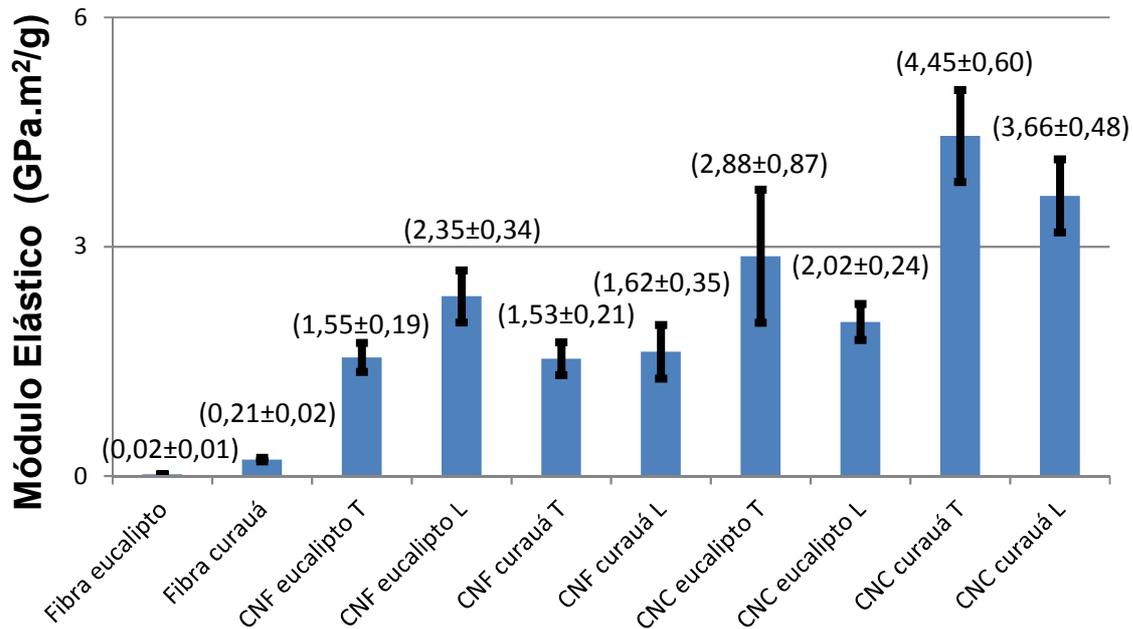


Figura 5.25 Gráfico de módulo elástico à tração normalizado pela gramatura dos filmes de fibras e filmes de nanofibra de curauá e eucalipto.

O módulo elástico normalizado pela gramatura é maior para o filme de CNC de curauá devido seu módulo ser maior até duas vezes em relação aos filmes de CNF e sua espessura ser a menor que em relação a todas as amostras. Na Figura 5.26 são apresentados os valores de alongação na ruptura à tração dos filmes de fibras e nanofibras.

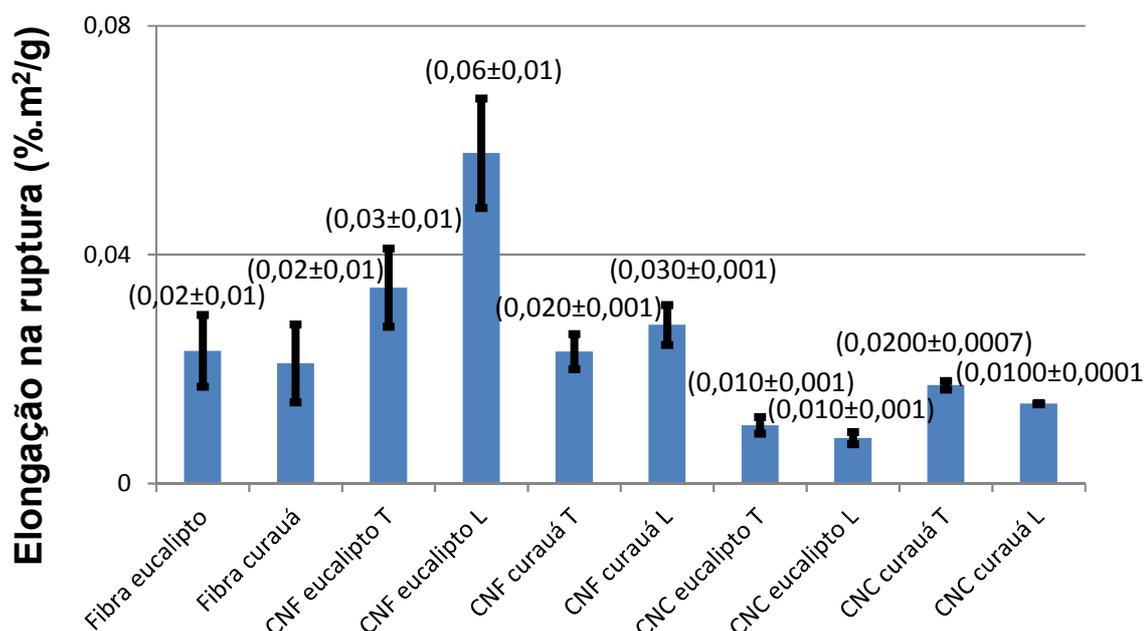


Figura 5.26 Gráfico de elongação na ruptura à tração normalizado pela gramatura dos filmes de fibras e filmes de nanofibra de curauá e eucalipto.

A maior elongação na ruptura é do filme de CNF de eucalipto devido a fatores já apresentados como a rede nanométrica formada pelas fibrilas. Outros fatores também pode esta correlacionados a elongação na ruptura, como a presença de água. Na Figura 5.27 é apresentado um gráfico de elongação na ruptura versus a concentração de água nos filmes de CNC, CNF e fibras de eucalipto e curauá.

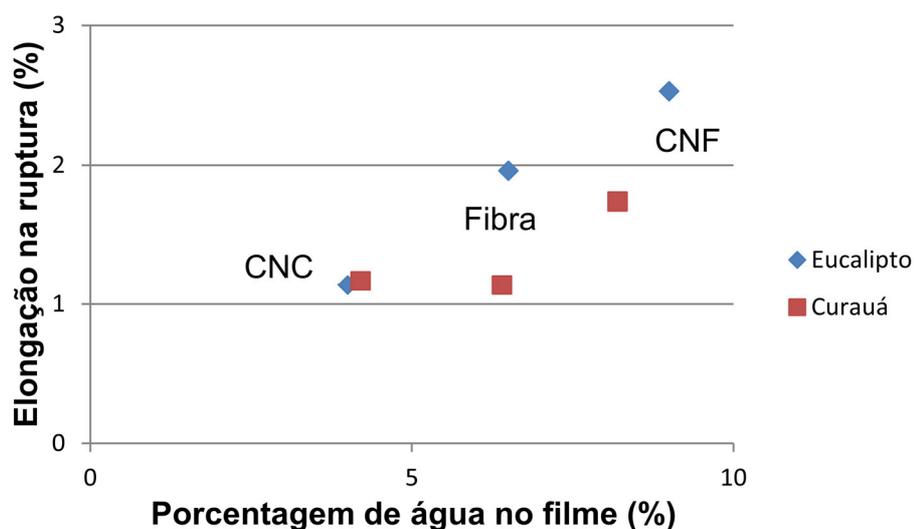


Figura 5.27 Efeito da porcentagem de água na elongação na ruptura dos filmes.

Pelo gráfico é possível observar que o aumento na porcentagem de água nos filmes, acarreta um aumento na elongação na ruptura dos filmes. Portanto, a água tem efeito plastificante nesses filmes.

5.11 Medidas de ângulo de contato

Foram medidos os ângulo de contato de uma gota de água após 60 segundos despejada na superfície dos filmes de nanofibra, para se avaliar a hidrofobicidade relativa entre os materiais estudados. Quanto maior o ângulo de contato, mais hidrofóbico são os filmes. Na Figura 5.28 mostram-se os resultados do ângulo de contato para os materiais estudados.

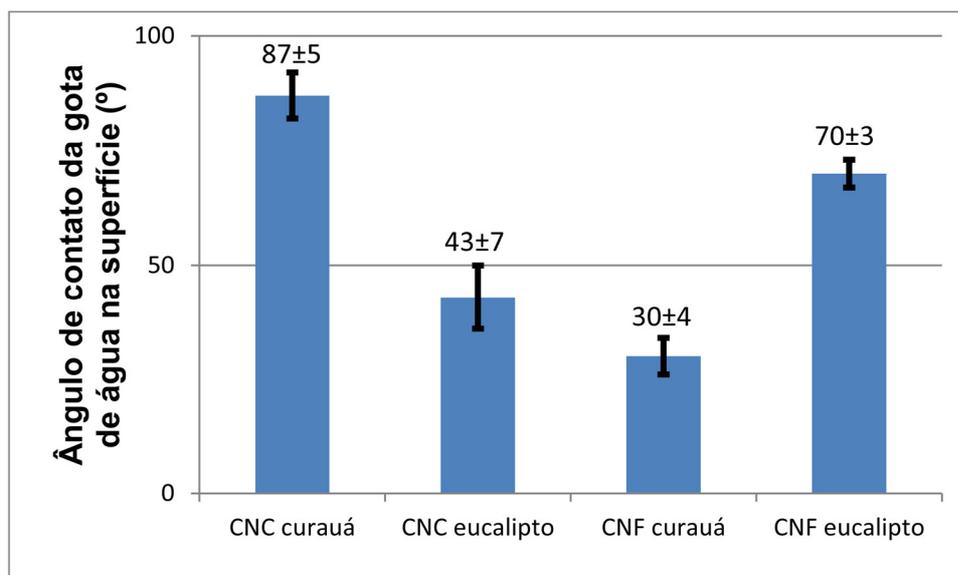


Figura 5.28 Gráfico de hidrofiliidade por ângulo de contato para os filmes de nanofibra.

Observou-se que os filmes de CNC de curauá e CNF de eucalipto apresentaram os maiores graus hidrofóbicos, enquanto os filmes de CNF de curauá e CNC de eucalipto apresentaram os menores graus hidrofóbicos.

Com esses resultados se pode concluir que uma fibrilação mais efetiva eleva-se o grau de hidrofobicidade comparando-se os filmes de CNF de eucalipto e de CNF de curauá.

Para a diferença apresentada pelo filme de CNF de curauá e CNC de eucalipto as causas são mais difíceis de serem esclarecidas.

Uma delas pode estar relacionada à diferença de porosidade na superfície dos filmes de CNC de curauá e eucalipto, porém não foi possível detectar alguma evidência de porosidade na superfície desses filmes por microscopia.

O tamanho dos nanocristais e a carga superficial (potencial zeta) podem ser possíveis causas para essa variação no grau de hidrofiliidade. A medida de potencial zeta, como já discutido nas propriedades mecânicas, acaba sendo uma medida indireta da substituição de hidroxilas por grupos sulfatos. Assim sendo, o módulo do potencial zeta maior para o CNC de curauá indica a maior substituição por grupos sulfatos e estes grupos sulfatos podem estar interferindo na hidrofiliidade da superfície desse filme.

5.12 Cor e Opacidade

Foram medidos o índice de cor e grau de opacidade dos filmes de fibras e dos filmes de nanofibra. Na Figura 5.29 estão representados os valores de opacidade para os filmes de fibras de fibras e nanofibras.

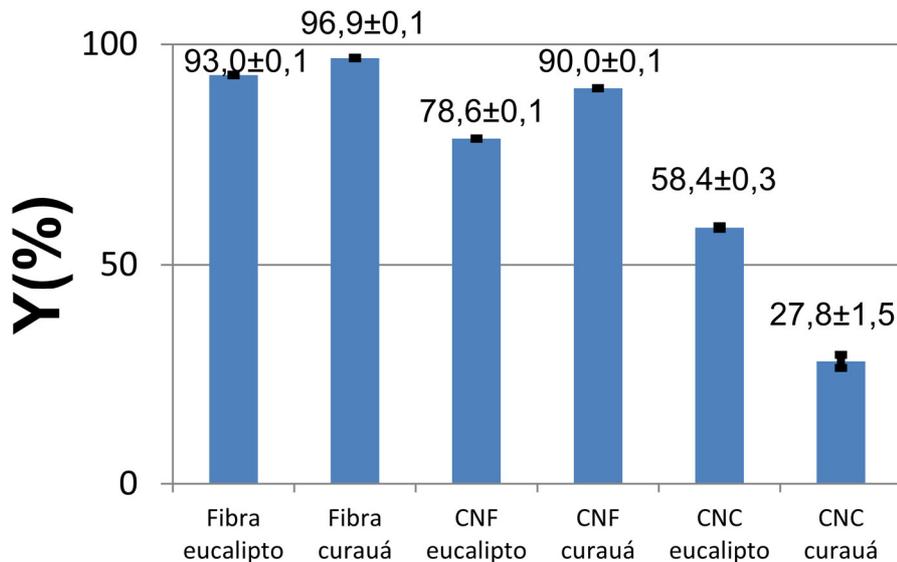


Figura 5.29 Opacidade Y(%) dos filmes de fibras e dos filmes de eucalipto e curauá.

As filmes de fibras de eucalipto e curauá apresentaram uma opacidade acima de 90%, já que apresentam suas fibras na escala micro.

O filme de CNF de eucalipto apresentou uma opacidade de 78% enquanto o de curauá uma opacidade de 90%, isso se deve a fibrilação mais efetiva das fibras de eucalipto, formando mais nanofibrilas do que as fibras de curauá com diâmetro abaixo do comprimento da luz visível.

Os filmes de CNC foram os que apresentaram a menor opacidade, devido aos seus nanocristais apresentarem comprimento e diâmetro menores que o comprimento de luz visível [100]. O filme de CNC de curauá foi o que apresentou a menor opacidade em comparação ao CNC de eucalipto, isso se deve principalmente à espessura do filme de CNC de curauá estar em torno de 60 μm e a espessura do filme de CNC de eucalipto estar em torno de 100 μm ,

devido à condição reológica de processamento. Porém o grau de opacidade de ambos os filmes de CNC acaba sendo interessante para diversas aplicações, como a área da eletrônica [3].

Por meio de análise colorimétrica foi possível quantificar a cor dos filmes, com os resultados apresentados na Figura 5.30.

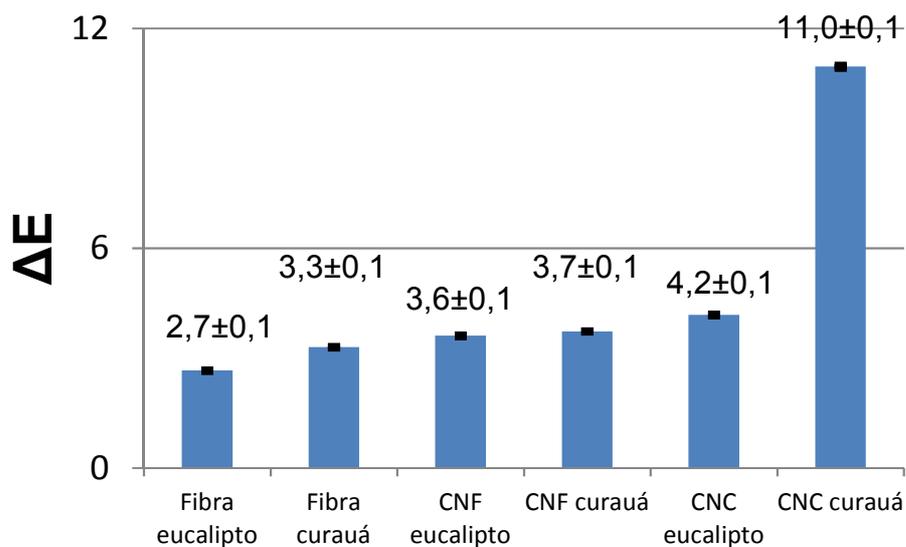


Figura 5.30 Índice de cor ΔE dos filmes de fibras e dos filmes de eucalipto e curauá.

É notório que apenas o filme de CNC de curauá apresentou um maior índice de cor, isso se deve a sua cor arrosada após a secagem, enquanto os filmes de CNC de eucalipto e CNF apresentaram uma cor tendendo ao branco, e as folhas de fibras opacas com elevada grau de brancura, como observado pelo baixo índice de cor que estas apresentaram.

6 CONCLUSÕES

Os filmes de fibras de curauá apresentaram resistência mecânica à tração ($1,6\pm 0,4$ MPa) e ao rasgo ($20,0\pm 2,0$ mN) superior aos filmes de fibras de eucalipto ($0,2\pm 0,1$ MPa de resistência mecânica à tração e $4,0\pm 0,5$ mN de resistência ao rasgo), devido ao seu comprimento ($499,1\pm 164,3$ μ m) e razão de aspecto (59 ± 38) serem o dobro das fibras de eucalipto. Vale ressaltar que tais propriedades poderiam ser melhoradas se as fibras de curauá e eucalipto não fossem moidas antes do processo de obtenção dos filmes de fibras e nanofibrilas.

O baixo índice de cor ($3,3\pm 0,1$), elevada opacidade ($96,9\pm 0,1\%$) e as propriedades mecânicas do filme de fibra de curauá indicam o potencial uso das PALF na indústria papelreira como uma fonte alternativa.

As nanofibrilas de eucalipto tiveram uma fibrilação mais efetiva do que as nanofibrilas de curauá, tal fator se deve ao processo *kraft* ser mais agressivo que o processo de tratamento alcalino e branqueamento empregado para as fibras de abacaxi. É notório pelas micrografias de MEV da polpa de celulose de eucalipto o início da fibrilação externa provocada pelo processo *kraft*, e isso auxiliou na fibrilação mais efetiva no moinho fibrilador.

Devido a essa fibrilação mais efetiva os filmes de CNF de eucalipto obtiveram os maiores valores de resistência mecânica à tração ($17,9\pm 2,1$ MPa), maiores valores de resistência a água na superfície ($70\pm 3^\circ$), menores valores de gramatura (44 ± 3) e menores valores de opacidade ($78,6\pm 0,1\%$) comparada aos filmes de CNF de curauá. Porém a fibrilação mais efetiva das nanofibrilas de eucalipto ocasionou uma perda na estabilidade térmica (292°C) comparada as nanofibrilas de curauá (303°C) e as fibras celulósicas de eucalipto (309°C) e curauá (314°C).

Os filmes de CNC foram os que apresentaram os maiores valores de resistência mecânica ($36,3\pm 4,4$ MPa) e menores valores de opacidade ($27,8\pm 1,5\%$) em comparação a todas as outras amostras. O valor de propriedade mecânica dos filmes de CNC superior aos filmes de CNF propõe que ligações de hidrogênio podem ser mais efetivas do que o emaranhamento

mecânico. E o comprimento (~300 nm) e o diâmetro (~25 nm) de todos esses nanocristais estarem abaixo do comprimento de onda da luz visível promovem essa elevada transparência dos filmes de CNC.

O *continuous casting* para os filmes de nanofibra foi efetiva, porém por causa da dispersão das suspensões de nanofibras que precedem o *continuous casting*, os filmes de nanofibra apresentaram anisotropia mecânica. Os filmes de CNF apresentaram maior resistência mecânica no sentido longitudinal do processamento da suspensão de nanofibra e os filmes de CNC apresentaram maior resistência mecânica no sentido transversal ao processamento.

Há certos indícios pelas micrografias do filme de CNF de eucalipto que as CNF se orientaram no sentido de processamento e isso é a causa para a maior resistência nesse sentido. Porém o inverso foi observado para os filmes de CNC, os cristais se orientaram no sentido longitudinal e o maior ganho em propriedade mecânica se encontra no sentido transversal de processamento. Tal comportamento propõe que é necessária uma maior força para romper as ligações de hidrogênio tentando afastar dois cristais de celulose do que simplesmente deslizá-los entre si.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As seguintes sugestões de trabalhos são apresentadas para complementar este trabalho de mestrado:

- 1) Estudar o comportamento físico-químico das nanofibras que resulta em anisotropia das propriedades mecânicas;
- 2) Estudar o comportamento físico-químico da suspensão de nanofibra na formação de filmes no processo de *continuous casting*;
- 3) Investigar se outros tipos de nanocristais e nanofibrilas, que não fossem celulose, apresentariam o mesmo comportamento de propriedades tratadas nesse trabalho por *continuous casting*.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MOHANTY, A.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. **Macromolecular materials and Engineering**, v. 276, n. 1, p. 1-24, 2000. ISSN 1439-2054.
- [2] BAILLIE, C. **Green composites: polymer composites and the environment**. CRC Press, 2005. ISBN 0849325765.
- [3] SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459-494, 2010. ISSN 0969-0239.
- [4] AZIZI SAMIR, M. A. S.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 612-626, 2005. ISSN 1525-7797.
- [5] NYGÅRDS, S. Nanocellulose in pigment coatings: Aspects of barrier properties and printability in offset. 2011.
- [6] CZAJA, W. K. et al. The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 1, p. 1-12, 2007. ISSN 1525-7797.
- [7] HENRIKSSON, M. et al. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 8, p. 3434-3441, 2007. ISSN 0014-3057.
- [8] BRAS, J. et al. Correlation between stiffness of sheets prepared from cellulose whiskers and nanoparticles dimensions. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 211-215, 2011. ISSN 0144-8617.
- [9] NGUYEN, T. H.; FRAIWAN, A.; CHOI, S. Paper-based batteries: A review. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 54, p. 640-649, 2014. ISSN 0956-5663.
- [10] INSTITUTO BRASILEIRO DE PESQUISA E GEOGRAFIA (IBGE). Banco de Dados Agregados. 2015. Disponível em: < <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/prevsaf/> >. Acesso em: 09 de janeiro de 2016.
- [11] EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). Cultivo do Abacaxi em Rondônia. 2005. Disponível em: < <https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Abacaxi/Cul> >

tivodoAbacaxiRO/cultivares.htm >. Acesso em: em 09 de janeiro de 2016.

- [12] NETO, A. R. S. et al. Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 529-537, 2013. ISSN 0926-6690.
- [13] _____. Comparative study of 12 pineapple leaf fiber varieties for use as mechanical reinforcement in polymer composites. **Industrial Crops and Products**, v. 64, p. 68-78, 2015. ISSN 0926-6690.
- [14] CORRÊA, A. C. et al. Cellulose nanofibers from curaua fibers. **Cellulose**, v. 17, n. 6, p. 1183-1192, 2010. ISSN 0969-0239.
- [15] CORREA, A. **Preparação de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA. 2010, 153p.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2010.
- [16] MARQUES, G.; GUTIERREZ, A.; DEL RIO, J. C. Chemical characterization of lignin and lipophilic fractions from leaf fibers of curaua (*Ananas erectifolius*). **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 55, n. 4, p. 1327-1336, 2007. ISSN 0021-8561.
- [17] CARVALHO, W. et al. Uma visão àre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 1-5, 2009.
- [18] ROWELL, R. M.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S. Characterization and factors effecting fiber properties. **Natural Polymers and Agrofibers Bases Composites. Embrapa Instrumentacao Agropecuaria, P. O. Box 741, Sao Carlos, 13560-970 SP, Brazil, 2000.**, p. 115-134, 2000.
- [19] ROBERTS, J. C. **The chemistry of paper.** Royal Society of Chemistry, 1996. ISBN 085404518X.
- [20] GOMIDE, J. L. et al. **Calidade de las maderas de clones de Eucalyptus de Brasil para la produccion de celulosa kraft.** INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP, 2005. 1-17 p.
- [21] KLOCK, U. et al. Química da madeira. **Curitiba: UFPR**, v. 3, 2005.
- [22] DE MORAIS, S. A. L.; DO NASCIMENTO, E. A.; DE MELO, D. C. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, v. 29, n. 03, p. 461-470, 2005.

- [23] SILVA, R. et al. Applications of lignocellulosic fibers in polymer chemistry and in composites. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009. ISSN 0100-4042.
- [24] KOLLMANN, F. F.; CÔTE JR, W. A. Principles of wood science and technology. vol. I. Solid Wood. In: (Ed.). **Principles of Wood Science and Technology. Vol. I. Solid Wood**: Springer-Verlag, 1968.
- [25] JOSEPH, K. et al. Natural fiber reinforced thermoplastic composites. **Natural Polymers and Agrofibers Composites**, v. 159, 2000.
- [26] IOELOVICH, M. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review. **BioResources**, v. 3, n. 4, p. 1403-1418, 2008. ISSN 1930-2126.
- [27] MORÁN, J. I. et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v. 15, n. 1, p. 149-159, 2008. ISSN 0969-0239.
- [28] OKSMAN, K. et al. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. **Composites science and technology**, v. 66, n. 15, p. 2776-2784, 2006. ISSN 0266-3538.
- [29] EICHHORN, S. et al. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 1, p. 1-33, 2010. ISSN 0022-2461.
- [30] KLEMM, D. et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005. ISSN 1521-3773.
- [31] KALIA, S.; KAITH, B.; KAUR, I. **Cellulose fibers: bio-and nano-polymer composites: green chemistry and technology**. Springer Science & Business Media, 2011. ISBN 3642173705.
- [32] KOBAYASHI, S.; SAKAMOTO, J.; KIMURA, S. In vitro synthesis of cellulose and related polysaccharides. **Progress in polymer science**, v. 26, n. 9, p. 1525-1560, 2001. ISSN 0079-6700.
- [33] NOBLES, D. R.; ROMANOVICZ, D. K.; BROWN, R. M. Cellulose in cyanobacteria. Origin of vascular plant cellulose synthase? **Plant physiology**, v. 127, n. 2, p. 529-542, 2001. ISSN 0032-0889.
- [34] NAKATSUBO, F.; KAMITAKAHARA, H.; HORI, M. Cationic ring-opening polymerization of 3, 6-di-O-benzyl- α -D-glucose 1, 2, 4-orthopivalate and the first chemical synthesis of cellulose. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 7, p. 1677-1681, 1996. ISSN 0002-7863.

- [35] SUGIYAMA, J.; VUONG, R.; CHANZY, H. Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall. **Macromolecules**, v. 24, n. 14, p. 4168-4175, 1991. ISSN 0024-9297.
- [36] O'SULLIVAN, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, n. 3, p. 173-207, 1997. ISSN 0969-0239.
- [37] LINDGREN, T.; EDLUND, U.; IVERSEN, T. A multivariate characterization of crystal transformations of cellulose. **Cellulose**, v. 2, n. 4, p. 273-288, 1995. ISSN 0969-0239.
- [38] ISHIKAWA, A.; OKANO, T.; SUGIYAMA, J. Fine structure and tensile properties of ramie fibres in the crystalline form of cellulose I, II, III I and IV I. **Polymer**, v. 38, n. 2, p. 463-468, 1997. ISSN 0032-3861.
- [39] DE MORAIS TEIXEIRA, E. et al. Sugarcane bagasse whiskers: extraction and characterizations. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 63-66, 2011. ISSN 0926-6690.
- [40] KLEMM, D. et al. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 24, p. 5438-5466, 2011. ISSN 1521-3773.
- [41] PÄÄKKÖ, M. et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, 2007. ISSN 1525-7797.
- [42] CABRAL, J. R. S. et al. Banco ativo de germoplasma de abacaxi. **Embrapa Mandioca e Fruticultura. Documentos**, 2004.
- [43] D'EECKENBRUGGE, G. C. et al. Morphology, anatomy and taxonomy. **The pineapple: botany, production and uses**, p. 13-32, 2003.
- [44] LEÃO, A. et al. **Production of curauá (Ananas Erectifolius LB SMITH) fibers for industrial applications: characterization and micropropagation**. VI International Pineapple Symposium 822, 2007. 227-238 p.
- [45] MANETTI, L. M.; DELAPORTE, R. H.; LAVERDE, J. Metabólitos secundários da família Bromeliaceae. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1885-1897, 2009.
- [46] FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS STATISTICS DIVISION (FAOSTAT). 2014. Disponível em: < <http://faostat3.fao.org/browse/Q/QC/E> >. Acesso em: 11 de janeiro de 2016.

- [47] LEO, A. L.; CARASCHI, J. C.; TAN, I. Curaua fiber--a tropical natural fibers from Amazon potential and applications in composites. **Natural Polymers and Agrofibers Bases Composites. Embrapa Instrumentacao Agropecuaria, P. O. Box 741, Sao Carlos, 13560-970 SP, Brazil, 2000.**, p. 257-272, 2000.
- [48] ZAH, R. et al. Curauá fibers in the automobile industry--a sustainability assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 15, n. 11, p. 1032-1040, 2007. ISSN 0959-6526.
- [49] MOHANTY, A. et al. Chemical modification of pineapple leaf fiber: Graft copolymerization of acrylonitrile onto defatted pineapple leaf fibers. **Journal of applied polymer science**, v. 77, n. 14, p. 3035-3043, 2000. ISSN 1097-4628.
- [50] SILVA, D. D. J. **Química da parte úmida em processo de fabricação de papel-interações em interfaces sólido-líquido.** Universidade de São Paulo
- [51] D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel: tecnologia de fabricacao do papel.** SENAI/IPT, 1982. 402
- [52] BUFALINO, L. **Filmes de nanofibra a partir de resíduos madeireiros da Amazônia.** Tese (Doutorado em Engenharia Florestal), Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, 2014.
- [53] BUFALINO, L. et al. **New products made with lignocellulosic nanofibers from Brazilian amazon forest.** IOP Conference Series: Materials Science and Engineering: IOP Publishing, 2014. 012012 p.
- [54] DEEPA, B. et al. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 1988-1997, 2011. ISSN 0960-8524.
- [55] CHEN, W. et al. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1804-1811, 2011. ISSN 0144-8617.
- [56] SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Luffa cylindrica as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose and cellulose nanocrystals. **BioResources**, v. 5, n. 2, p. 727-740, 2010. ISSN 1930-2126.
- [57] SIQUEIRA, G. et al. High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from Syngonanthus nitens (Capim Dourado). **Cellulose**, v. 17, n. 2, p. 289-298, 2010. ISSN 0969-0239.

- [58] DE SOUZA LIMA, M. M.; BORSALI, R. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, n. 7, p. 771-787, 2004. ISSN 1521-3927.
- [59] SIQUEIRA, 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**, v. 10, n. 2, p. 425-432, 2008. ISSN 1525-7797.
- [60] BENDAHO, A. et al. Isolation and structural characterization of hemicelluloses from palm of Phoenix dactylifera L. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 3, p. 601-608, 2007. ISSN 0144-8617.
- [61] BUFALINO, L. et al. How the chemical nature of Brazilian hardwoods affects nanofibrillation of cellulose fibers and film optical quality. **Cellulose**, v. 22, n. 6, p. 3657-3672, 2015. ISSN 0969-0239.
- [62] IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A**, v. 89, n. 2, p. 461-466, 2007. ISSN 0947-8396.
- [63] WANG, H.; LI, D.; ZHANG, R. Preparation of ultralong cellulose nanofibers and optically transparent nanopapers derived from waste corrugated paper pulp. **BioResources**, v. 8, n. 1, p. 1374-1384, 2013. ISSN 1930-2126.
- [64] SYVERUD, K.; STENIUS, P. Strength and barrier properties of MFC films. **Cellulose**, v. 16, n. 1, p. 75-85, 2009. ISSN 0969-0239.
- [65] KIM, J.-H. et al. Review of nanocellulose for sustainable future materials. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology**, v. 2, n. 2, p. 197-213, 2015. ISSN 2288-6206.
- [66] _____. Disposable chemical sensors and biosensors made on cellulose paper. **Nanotechnology**, v. 25, n. 9, p. 092001, 2014. ISSN 0957-4484.
- [67] YUN, S.; KIM, J. Multi-walled carbon nanotubes–cellulose paper for a chemical vapor sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 150, n. 1, p. 308-313, 2010. ISSN 0925-4005.
- [68] ZHOU, Y. et al. Recyclable organic solar cells on cellulose nanocrystal substrates. **Scientific reports**, v. 3, 2013.
- [69] LEIJONMARCK, S. et al. Single-paper flexible Li-ion battery cells through a paper-making process based on nano-fibrillated cellulose. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 15, p. 4671-4677, 2013.

- [70] GASPAR, D. et al. Nanocrystalline cellulose applied simultaneously as the gate dielectric and the substrate in flexible field effect transistors. **Nanotechnology**, v. 25, n. 9, p. 094008, 2014. ISSN 0957-4484.
- [71] CHERIAN, B. M. et al. Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1790-1798, 2011. ISSN 0144-8617.
- [72] KALIA, S. et al. Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. **Colloid and Polymer Science**, v. 292, n. 1, p. 5-31, 2014. ISSN 0303-402X.
- [73] TAPPI. **Fines Fraction Of Paper Stock By Wet Screening** 2000.
- [74] SEGAL, L. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959. ISSN 0040-5175.
- [75] ASTM. **ASTM D1424 Standard Test Method for Tearing Strength of Fabrics by Falling-Pendulum (Elmendorf-Type) Apparatus** 2013.
- [76] GENNADIOS, A. et al. Mechanical and barrier properties of egg albumen films. **Journal of Food Science**, v. 61, n. 3, p. 585-589, 1996. ISSN 1750-3841.
- [77] PASCHOALICK, T. et al. Characterization of some functional properties of edible films based on muscle proteins of Nile Tilapia. **Food Hydrocolloids**, v. 17, n. 4, p. 419-427, 2003. ISSN 0268-005X.
- [78] SGRICCIA, N.; HAWLEY, M.; MISRA, M. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 10, p. 1632-1637, 2008. ISSN 1359-835X.
- [79] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. In: (Ed.). **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**: Ltc, 2007.
- [80] ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues—Wheat straw and soy hulls. **Bioresource technology**, v. 99, n. 6, p. 1664-1671, 2008. ISSN 0960-8524.
- [81] PANTHAPULAKKAL, S.; ZERESHKIAN, A.; SAIN, M. Preparation and characterization of wheat straw fibers for reinforcing application in injection molded thermoplastic composites. **Bioresource technology**, v. 97, n. 2, p. 265-272, 2006. ISSN 0960-8524.

- [82] SUN, X. et al. Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. **Carbohydrate research**, v. 340, n. 1, p. 97-106, 2005. ISSN 0008-6215.
- [83] ROSA, M. et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 1, p. 83-92, 2010. ISSN 0144-8617.
- [84] GARSIDE, P.; WYETH, P. Identification of cellulosic fibres by FTIR spectroscopy-thread and single fibre analysis by attenuated total reflectance. **Studies in Conservation**, v. 48, n. 4, p. 269-275, 2003. ISSN 0039-3630.
- [85] LÓPEZ, F. et al. Optimization of hydrogen peroxide in totally chlorine free bleaching of cellulose pulp from olive tree residues. **Bioresource technology**, v. 87, n. 3, p. 255-261, 2003. ISSN 0960-8524.
- [86] ARAUJO, M. A. M. D. **Obtenção e caracterização de compósitos híbridos de poli(ácido láctico) reforçados com fibras de eucalipto e carbonato de cálcio**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2016.
- [87] SATYANARAYANA, K.; GUIMARÃES, J.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 7, p. 1694-1709, 2007. ISSN 1359-835X.
- [88] COUTTS, R. S. A review of Australian research into natural fibre cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 5, p. 518-526, 2005. ISSN 0958-9465.
- [89] SAO, K.; SAMANTARAY, B.; BHATTACHERJEE, S. X-ray study of crystallinity and disorder in ramie fiber. **Journal of applied polymer science**, v. 52, n. 12, p. 1687-1694, 1994. ISSN 1097-4628.
- [90] HERMANS, P.; WEIDINGER, A. Quantitative X-Ray Investigations on the Crystallinity of Cellulose Fibers. A Background Analysis. **Journal of Applied Physics**, v. 19, n. 5, p. 491-506, 1948. ISSN 0021-8979.
- [91] BORYSIK, S.; DOCZEKALSKA, B. Research into the mercerization process of beech wood using the WAXS method. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, n. 6 (71), p. 101--103, 2008. ISSN 1230-3666.
- [92] BARNETO, A. G.; VILA, C.; ARIZA, J. Eucalyptus kraft pulp production: Thermogravimetry monitoring. **Thermochemica acta**, v. 520, n. 1, p. 110-120, 2011. ISSN 0040-6031.

- [93] YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy conversion and management**, v. 45, n. 5, p. 651-671, 2004. ISSN 0196-8904.
- [94] MORELLI, C. L. **Processamento e estudo das propriedades de filmes e peças injetadas de nanobiocompósitos de nanocristais de celulose e matrizes biodegradáveis**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2014.
- [95] MONTEIRO, S. N. et al. Comportamento mecânico e características estruturais de compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas e alinhadas de curauá. **Revista Matéria**, v. 11, n. 3, p. 197-203, 2006.
- [96] GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 1, p. 206-211, 1993. ISSN 1750-3841.
- [97] CASTRO, H. F. D. **Papel e Celulose**: Universidade de São Paulo (USP). 1 2009.
- [98] PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, M. Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**, 1988.
- [99] CHUN, S.-J. et al. Preparation of ultrastrength nanopapers using cellulose nanofibrils. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 521-526, 2011. ISSN 1226-086X.
- [100] YANO, H. et al. Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibers. **Advanced Materials**, v. 17, n. 2, p. 153-155, 2005. ISSN 1521-4095.