

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE SERINGUEIRA:
OBTENÇÃO POR VIA MECÂNICA DE NANOFIBRILAS DE
CELULOSE E APLICAÇÃO EM LÁTEX DE BORRACHA
NATURAL”**

Natalia Cristina Evangelista*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRE(A) EM QUÍMICA, área de
concentração: QUÍMICA

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

***bolsista CNPq**

São Carlos – SP

2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação


Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Natalia Cristina Evangelista, realizada em 25/11/2025.


Comissão Julgadora:


Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso (EMBRAPA)

Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva (UFSCar)

Profa. Dra. Marcia Regina de Moura Aouada (UNESP)

Documento assinado digitalmente
 LUIZ HENRIQUE CAPPARELLI MATTOSO
Data: 27/11/2025 11:38:11-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Documento assinado digitalmente
 CAIO MARCIO PARANHOS DA SILVA
Data: 02/12/2025 13:38:18-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Documento assinado digitalmente
 MARCIA REGINA DE MOURA AOUADA
Data: 04/12/2025 09:31:31-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

*Á Deus, aos meus pais e ao Albert por sonharem os meus sonhos e sempre
caminharem lado a lado comigo nessa trajetória.*

Dedico com amor e gratidão.

AGRADECIMENTOS

À Deus toda honra e toda glória pelas inúmeras bênçãos e por ter sempre os melhores planos para minha vida!

Aos meus pais que com todo amor e carinho empenharam-se para minha criação e formação profissional, abrindo mão de suas próprias realizações em prol das minhas, essa é por vocês, para vocês e graças a vocês!

Ao Albert, ser humano íntegro, de muita fé e com um coração rico de bondade e generosidade, por acreditar e ajudar a tornar meu sonho realidade!

Agradeço imensamente ao meu orientador Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso, quem tanto admiro pelo profissional e ser humano que é, por ter prontamente aceitado me orientar e, desta forma, contribuir para o meu crescimento profissional e pessoal. Gratidão pela escuta acolhedora, pelas falas de sabedoria e por sempre me incentivar, depositando toda confiança em meu potencial quando eu mesma duvidava ser capaz.

À Dra. Maria Alice Martins pela coorientação, por ser uma profissional tão dedicada e presente em tudo que se propõe a realizar e por ter sido uma das grandes incentivadoras para que eu ingressasse no mestrado.

Ao Dr. Caio Gomide Otoni pela colaboração, e por desde o início ter prontamente contribuído com seus conhecimentos e me incluído nas reuniões de seu grupo de pesquisa Matreerials, cada reunião e discussão contribuíram muito para meu crescimento profissional.

Ao Renato, companheiro fiel e leal, que com seu amor e cuidado diariamente me impulsionou nos dias em que tudo parecia difícil.

Aos meus irmãos que sempre fizeram questão de deixarem claro o orgulho que sentiam da minha trajetória, e que por vezes precisaram ser compreensíveis e sonharem junto para que o meu sonho se realizasse. E aos meus sobrinhos Kauan e Eloah por todo amor aos finais de semana de visita.

À minha avó Vilma pelo total apoio, suporte e amor, essa conquista também é da senhora. E também à minha bisavó Lica (*in memorian*), seu sonho era me ver formar, infelizmente não foi possível, mas a senhora está sempre em meu coração e em minhas lembranças.

Ao Alexandre, marido da minha mãe e pai das minhas irmãs, que com carinho e amor sempre se fez presente e foi suporte junto à minha mãe.

Ao Dr. Maycon Jhony Silva, um grande amigo e inspiração, que tanto me ensinou e quem um dia me deu a oportunidade de conhecer essa área de pesquisa que tanto me encanta.

Aos meus amigos, Yuri Fahl e Juliana Farinassi, não somente pela amizade, incentivo, risadas e desabafos, mas pelo companheirismo em dias de laboratório e por construirmos conhecimento juntos dia a dia, vocês são especiais.

Ao Dr. Luiz Alberto Colnago pelas conversas e opiniões, assim como o intermédio de colaboração para resultados que agregaram positivamente à essa pesquisa.

Ao Wemerson e à Julia Marcolan pela colaboração nas análises de microscopia de força atômica e ressonância magnética nuclear, respectivamente.

À todos os funcionários da Embrapa Instrumentação, pelo empenho diário em tornar a pesquisa passível de ser realizada. Especialmente à Alice, Adriana, Ana, Silviane, Viviane, Matteo e Paulo, por se colocarem sempre à disposição, sempre com educação e muito profissionalismo.

Ao Dr. Caio Márcio Paranhos e à Dra. Ana Carolina Bibbo por terem sido banca do seminário de mestrado, agregando ainda mais conhecimento com cada uma de suas considerações.

À Universidade Federal de São Carlos, ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ/UFSCar) e à Embrapa Instrumentação, por possibilitarem a realização da pesquisa de mestrado acadêmico, contribuindo para minha formação profissional.

Ao CNPq pela concessão da bolsa (processo 131881/2023-0).

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de força atômica
DRC	Conteúdo de borracha seca
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Derivada primeira
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
I.C.	Índice de cristalinidade
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
NaHCO ₃	Bicarbonato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
CNC	Nanocristal de celulose
CNF	Nanofibrila de celulose
R (%)	Rendimento percentual
RMN	Ressonância magnética nuclear
TG	Termogravimetria
TSC	Conteúdo de sólidos totais

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Classificação dos poros conforme faixa de tamanho.....	16
TABELA 5.1 - Composição química % (m/m) da fibra de madeira de seringueira <i>in natura</i> e após os tratamentos químicos.....	39
TABELA 5.2 - Temperaturas que descrevem a estabilidade térmica das fibras e o resíduo % (m/m) ao final do evento térmico.....	48
TABELA 5.3 - Temperaturas que descrevem a estabilidade térmica das CNFs e resíduo % (m/m) ao final do evento térmico.....	64
TABELA 5.4 - Potencial Zeta do látex e tamanho de partícula da borracha.	65
TABELA 5.5 - Classificação de valores de DRC segundo Instituto de Pesquisa de Borracha da Malásia.....	67
TABELA 5.6 - Propriedades mecânicas, energia de absorção e coeficiente de amortecimento dos materiais porosos	74

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – Área cultivada com seringueiras	05
FIGURA 2.2 – Painel de sangria de látex de borracha natural	06
FIGURA 2.3 – Unidade repetitiva do poliisopreno	06
FIGURA 2.4 – Estrutura da fibra lignocelulósica.....	08
FIGURA 2.5 – Monômeros fenólicos que compõem a lignina	08
FIGURA 2.6 – Dois tipos principais de hemiceluloses	09
FIGURA 2.7 – Representação da celobiose.....	10
FIGURA 2.8 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de nanomateriais de celulose. (A) Nanocristais de celulose (CNCs) e (B) Nanofibrilas de celulose (CNFs)	12
FIGURA 2.9 – Representação ilustrativa da obtenção de CNCs por hidrólise ..	13
FIGURA 2.10 – Representação ilustrativa da obtenção de CNFs por via mecânica.....	14
FIGURA 2.11 – Representação tridimensional de material poroso	15
FIGURA 2.12 – Tipos de poros em materiais porosos	16
FIGURA 4.1 – Sequência de tratamentos químicos realizados na fibra de madeira de seringueira.	23
FIGURA 4.2 – Imagens do moinho Super Masscolloider da marca Masuko Sangyo. (A) Moinho com tubo de saída da amostra, (B) Disco estático, (C) Discos de moagem e (D) Disco rotativo.	29
FIGURA 4.3 – Parâmetro experimental para determinação de tamanho de partícula (DLS) de borracha e estabilidade coloidal do látex (potencial Zeta) ..	31
FIGURA 4.4 – Representação esquemática das condições experimentais de preparo dos materiais porosos.....	34
FIGURA 5.1 – Aspecto visual das fibras. (A) Fibra <i>in natura</i> , (B) Fibra mercerizada, (C) Fibra branqueada (1) e (D) Fibra branqueada (2).	38
FIGURA 5.2 – Micrografias das fibras. (A) Fibra <i>in natura</i> , (B) Fibra mercerizada, (C) Fibra branqueada (1) e (D) Fibra branqueada (2).	40

FIGURA 5.3 – Espectros obtidos por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier das fibras <i>in natura</i> , mercerizada, branqueada (1) e branqueada (2).....	41
FIGURA 5.4 – Curvas de difração de raios X das fibras. (A) Picos cristalográficos e (B) Índices de cristalinidade.	44
FIGURA 5.5 – Curvas TG/DTG das fibras <i>in natura</i> , mercerizada, branqueada (1) e branqueada (2). (A) Atmosfera inerte e (B) Atmosfera oxidativa.	46
FIGURA 5.6 - Suspensões contendo CNFs (à esquerda). (A) CNF mercerizada; (B) CNF branqueada (1) e (C) CNF branqueada (2); Potencial Zeta das suspensões (à direita).	50
FIGURA 5.7 – Rendimento percentual das suspensões de celulose	51
FIGURA 5.8 – Micrografias das nanofibrilas de celulose. (A) e (B) CNF mercerizada; (C) e (D) CNF branqueada (1); (E) e (F) CNF branqueada (2), diluições de 500x e 1000x, respectivamente.....	53
FIGURA 5.9 – Imagens de microscopia de força atômica das suspensões (A – C) e distribuição de diâmetros das nanofibrilas de celulose (D – F).	55
FIGURA 5.10 – Espectros obtidos por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier das nanofibrilas.	57
FIGURA 5.11 – Curvas de difração de raios X das CNFs. (A) Picos cristalográficos e (B) Índices de cristalinidade	60
FIGURA 5.12 – Curvas TG/DTG das nanofibrilas de celulose. (A) Atmosfera inerte e (B) Atmosfera oxidativa.....	62
FIGURA 5.13 – Valores percentuais de DRC e TSC do látex de borracha natural do clone RRIM 600.	67
FIGURA 5.14 – Curva de calorimetria exploratória diferencial da borracha natural do clone RRIM 600.....	68
FIGURA 5.15 – Curvas TG/DTG da borracha natural do clone RRIM 600.....	70
FIGURA 5.16 – Aspecto visual e imagens de RMN do material BN+1%NaHCO ₃ . (A) Fotografia do material; (B) Corte axial sem hidratação;	

(C) Corte coronal sem hidratação; (D) Corte sagital sem hidratação; (E) Corte axial com hidratação; (F) Corte coronal com hidratação e (G) Corte sagital com hidratação. 72

FIGURA 5.17 – Aspecto visual e imagens de RMN do material

BN+3%NaHCO₃. (A) Fotografia do material; (B) Corte axial sem hidratação; (C) Corte coronal sem hidratação e (D) Corte sagital sem hidratação. 72

FIGURA 5.18 – Aspecto visual e imagens de RMN do material

BN+1%NaHCO₃+1%CNF. (A) Fotografia do material; (B) Corte axial sem hidratação; (C) Corte coronal sem hidratação; (D) Corte sagital sem hidratação; (E) Corte axial com hidratação; (F) Corte coronal com hidratação e (G) Corte sagital com hidratação. 73

FIGURA 5.19 – Aspecto visual e imagens de RMN do material

BN+3%NaHCO₃+1%CNF. (A) Fotografia do material; (B) Corte axial sem hidratação; (C) Corte coronal sem hidratação e (D) Corte sagital sem hidratação. 73

FIGURA 5.20 – Curvas de tensão-deformação à compressão mecânica de materiais compósitos porosos à base de látex de borracha natural 74

FIGURA 5.21 – Teor percentual de absorção de água em função do tempo para os materiais compósitos porosos. 78

RESUMO

VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE SERINGUEIRA: OBTENÇÃO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE POR VIA MECÂNICA E APLICAÇÃO EM LÁTEX DE BORRACHA NATURAL. A geração de resíduos e a poluição ambiental são foco de muitas pesquisas atualmente. No cultivo de seringueira para produção de borracha natural, por exemplo, após os anos de exploração ocorre o corte das árvores gerando grandes quantidades de madeira, que no seu processamento geram um alto volume de resíduos. Neste contexto, este projeto de pesquisa teve como objetivo a obtenção de nanocompósitos porosos a partir de látex de borracha natural e nanofibrilas de celulose (CNFs), obtidas por via mecânica (moinho desfibrilador) dos resíduos de seringueira, usando bicarbonato de sódio como agente de expansão, visando aplicação para remoção de contaminantes de meios aquáticos. As fibras foram tratadas quimicamente para remoção de lignina e hemicelulose, com o intuito de avaliar a influência desses componentes no processo de desfibrilação mecânica. As suspensões de celulose resultantes apresentaram alto rendimento (91,5%, 81,4% e 85,0%), e a que apresentou maior estabilidade coloidal (potencial zeta = -32,6 mV) contém o menor teor de lignina (5,9%). Os nanocompósitos porosos contendo 3% de NaHCO_3 e 1% de CNF apresentaram maior resistência à compressão (TS ~ 6,2 MPa) sem alterações significativas na elasticidade. Além disso, os grupos hidroxilas superficiais das CNFs influenciaram no aumento da capacidade de absorção de água dos nanocompósitos. Este estudo mostrou uma estratégia promissora para a valorização de resíduos madeireiros de seringueira, os quais, após processamento são convertidos em nanofibrilas de celulose (CNFs) que aplicadas ao látex de borracha natural resultam em materiais compósitos porosos.

ABSTRACT

VALORIZATION OF RUBBER TREE WASTE: OBTAINING CELLULOSE NANOFIBRILS BY MECHANICAL ROUTE AND APPLICATION IN NATURAL RUBBER LATEX. Waste generation and environmental pollution are currently the focus of much research today. In the cultivation of rubber trees for the production of natural rubber, for example, after years of exploitation, the trees are cut down, generating large quantities of wood, which during processing generate a high volume of waste. In this context, this research project aimed to obtain porous nanocomposites from natural rubber latex and cellulose nanofibrils (CNFs) obtained mechanically (defibrillator mill) from rubber tree waste, using sodium bicarbonate as a blowing agent, aiming to remove contaminants from aquatic environments. The fibers were chemically treated to remove lignin and hemicellulose, in order to evaluate the influence of these components on the mechanical defibrillation process. The resulting cellulose suspensions showed high yield (91.5%, 81.4% and 85.0%), and the one with the highest colloidal stability (zeta potential = -32.6 mV) contains the lowest lignin content (5.9%). The porous nanocomposites containing 3% NaHCO₃ and 1% CNF showed higher compressive strength (TS ~ 6.2 MPa) without significant changes in elasticity. Furthermore, the surface hydroxyl groups of CNFs influenced the increase in the water absorption capacity of the nanocomposites. This study showed a promising strategy for the valorization of rubber wood residues, which, after processing, are converted into cellulose nanofibrils (CNFs) that, when applied to natural rubber latex, result in porous composite materials.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	01
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	05
2.1 Seringueira	05
2.2 Fibras lignocelulósicas	07
2.3 Nanocelulose	11
2.4 Materiais porosos	15
3 OBJETIVOS.....	19
3.1 Objetivo geral.....	19
3.2 Objetivos específicos	19
4 METODOLOGIA	20
4.1 Materiais.....	20
4.2 Primeira etapa: tratamentos químicos e caracterização da fibra da madeira de seringueira	21
4.2.1 Tratamentos químicos	21
4.2.2 Caracterização química da fibra <i>in natura</i> e das fibras tratadas quimicamente	24
4.2.3 Caracterização estrutural, morfológica e térmica	27
4.3 Segunda etapa: obtenção por via mecânica e caracterização das nanofibrilas de celulose.....	28
4.3.1 Processamento das fibras por via mecânica.....	28
4.3.2 Potencial Zeta.....	30
4.3.3 Caracterização morfológica, estrutural e térmica	30
4.4 Terceira etapa: coleta e caracterização do látex de borracha natural do clone RRIM 600.....	31
4.4.1 Coleta e processamento do látex de borracha natural.....	31
4.4.2 Tamanho de partícula por espalhamento dinâmico da luz e potencial Zeta.....	31
4.4.3 Conteúdo de borracha seca e conteúdo de sólidos totais.....	32

4.4.4 Caracterização térmica da borracha natural.....	33
4.5 Quarta etapa: obtenção e caracterização de material poroso a partir da aplicação das nanofibrilas de celulose no látex de borracha natural	33
4.5.1 Processo de obtenção do material poroso	33
4.5.2 Ressonância magnética nuclear	34
4.5.3 Compressão mecânica uniaxial.....	35
4.5.4 Teste de absorção de água.....	35
4.6 Análise estatística.....	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 Primeira etapa: avaliação da influência dos tratamentos químicos nas propriedades físico-químicas da fibra de seringueira	37
5.1.1 Composição química e rendimento.....	37
5.1.2 Análise morfológica, estrutural e térmica das fibras	40
5.2 Segunda etapa: obtenção e caracterização das CNFs	49
5.2.1 Potencial Zeta e rendimento	49
5.2.2 Morfologia e diâmetro médio das nanofibrilas de celulose.....	52
5.2.3 Análise estrutural e térmica das nanofibrilas de celulose.....	56
5.3 Terceira etapa: caracterização do látex de borracha natural	64
5.3.1 Tamanho de partícula e potencial Zeta.....	64
5.3.2 Conteúdo de borracha seca e conteúdo de sólidos totais.....	66
5.3.3 Análise térmica da borracha natural	68
5.4 Quarta Etapa: obtenção e caracterização dos materiais porosos	70
5.4.1 Imagens de ressonância magnética nuclear do material poroso	70
5.4.2 Compressão mecânica uniaxial.....	73
5.4.3 Teste de absorção de água.....	77
6 CONCLUSÕES.....	80
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

1 INTRODUÇÃO

O látex, matéria-prima para produção de borracha natural, pode ser extraído de diferentes espécies, no entanto, a seringueira (*Hevea brasiliensis*) espécie arbórea da região amazônica brasileira, destaca-se como a maior fonte de borracha natural do mundo (GALVÃO et al., 2016), por apresentar látex com produtividade e qualidade superiores às demais espécies (SOARES et al., 2008). Diante das inúmeras aplicações da borracha natural, entre os anos de 1870 e 1910 uma alta demanda pelo produto resultou em intenso extrativismo na região amazônica, período conhecido como Ciclo da borracha (VALADARES et al., 2020). Segundo Pichelli (2016), até a década de 1980 os seringais brasileiros se concentravam na região amazônica, região de clima quente e úmido. Porém esse cenário mudou ao longo dos anos diante da praga foliar conhecida como “mal das folhas” causada pelo fungo *Mycrocyclus ulei*, que prejudicou o cultivo. Desta forma, a *Hevea Brasiliensis* passou a ser cultivada em outras regiões do Brasil, com destaque para o estado de São Paulo, devido à sazonalidade climática e características ambientais distintas que favorecem o bom desenvolvimento da espécie, evitando pragas da sua região nativa (VALADARES et al., 2020). Além disso, vale ressaltar que o cultivo de seringueira pode ser realizado em consórcio com outras culturas, aumentando a diversificação da produção e gerando renda extra ao produtor (SOARES et al., 2008), já que a extração de látex leva alguns anos a partir do plantio.

Atualmente, Oceania, Sul da Ásia, Índia, China e Costa do Marfim juntos são responsáveis por 95% da produção mundial de borracha natural, enquanto o Brasil ainda é um país importador. No entanto, a produção nacional apresentou crescimento aproximado de 25% no período de 2013 a 2023, produzindo no ano de 2022 aproximadamente 400 mil toneladas, diminuindo a demanda de importação da matéria-prima. A área cultivada em território nacional

é de 193,2 mil hectares, e São Paulo lidera o cultivo, representando aproximadamente 64% da produção nacional (CONAB, 2024).

Além da importância econômica, a heveicultura também se destaca no cenário social e ambiental, sendo uma cultura sustentável, pois cada hectare de seringal sequestra aproximadamente 85 ton/ano de carbono (CONAB, 2024). O cultivo tem como objetivo a exploração comercial do látex para obtenção de borracha natural, no entanto, ao final do ciclo produtivo em torno de 35 anos, as árvores são cortadas para o plantio de novas e início de um novo ciclo. Desta forma, grandes quantidades de resíduo madeireiro são geradas, cerca de 200 toneladas por hectare, e apesar de apresentarem potencial para diversas aplicações, em geral são destinados para queima (LEONELLO et al., 2012; GALVÃO et al., 2016; HYTÖNEN et al., 2019; FARIA et al., 2020; LIMA et al., 2020; QUEIROGA et al., 2024).

O reaproveitamento destes resíduos e o uso de recursos renováveis como fonte de matéria prima é de grande interesse econômico e ambiental (TRAVALINI et al., 2016). As fibras vegetais lignocelulósicas provenientes de resíduos madeireiros apresentam em sua composição a celulose, que é o biopolímero natural mais abundante na natureza (TRAVALINI et al., 2016), e os nanomateriais (nanocristais e nanofibrilas) obtidos a partir deste biopolímero apresentam elevadas cristalinidade, resistência mecânica e alta área superficial (PHANTHONG et al., 2018; DUFRESNE, 2019), propriedades de interesse para diversas aplicações como: carga de reforço em nanocompósitos poliméricos, base para espumas de baixa densidade, aditivos em adesivos e tintas, materiais filtrantes, dentre outros (DUFRESNE, 2017).

Os nanomateriais celulósicos apresentam morfologias distintas que influenciam em suas propriedades, e são diretamente relacionadas ao método de obtenção (DE ALMEIDA, 2023). As nanofibrilas de celulose (CNFs) são estruturas longas e flexíveis (LAVOINE et al., 2012; DUFRESNE, 2019), geralmente obtidas via processamentos mecânicos que demandam alto consumo

energético. Desta forma, o emprego de etapas de pré-tratamentos das fibras lignocelulósicas para remoção de constituintes não celulósicos (PHANTHONG et al., 2018), viabilizam a desagregação subsequente das fibrilas por meio de forças de cisalhamento reduzindo o consumo energético e preservando as propriedades da celulose. A obtenção de CNFs a partir de resíduos madeireiros apresenta-se como alternativa sustentável e promissora para agregar valor à cadeia produtiva por meio do reaproveitamento de subprodutos florestais, podendo estas serem destinadas à aplicação em látex de borracha natural para desenvolvimento de materiais compósitos porosos. O emprego de nanocelulose para modelagem de estruturas porosas tridimensionais têm se mostrado promissor, devido à alta área superficial, leveza e propriedades filtrantes e absorventes (LOREVICE et al., 2020).

O presente trabalho apresenta-se como uma contribuição científica ao investigar o processamento e a aplicação da madeira e do látex da seringueira. Estudos recentes já demonstraram o potencial da obtenção de nanofibrilas de celulose a partir de fibras de madeira de seringueira por via mecânica, após tratamento alcalino (BATISTA et al., 2024). No entanto, neste trabalho, essa abordagem é ampliada pela incorporação de etapas adicionais de branqueamento no tratamento das fibras, visando aprimorar a remoção dos componentes não celulósicos e, desta forma, favorecer a redução no número de ciclos de fibrilação necessários para obtenção de nanofibrilas. Na etapa seguinte deste trabalho, essas nanofibrilas são aplicadas em látex de borracha natural para o desenvolvimento de materiais porosos, cuja estrutura é resultante de expansão química produzida pela decomposição térmica do bicarbonato de sódio. A influência da variação do teor de agente de expansão nas propriedades de espumas de látex natural já foi investigada anteriormente (NAJIB et al., 2009), no entanto, a avaliação conjunta desse parâmetro com a incorporação de nanocelulose apresenta potencial de exploração científica e tecnológica. O desenvolvimento de espumas compósitas de látex de borracha natural reforçadas com nanofibrilas de celulose já foram

reportadas na literatura com potencial aplicação na absorção de óleos e solventes orgânicos, porém utilizando nanofibrilas de eucalipto (LOREVICE et al., 2020). Nesse contexto, a principal contribuição deste trabalho reside na abordagem integrada que envolve o reaproveitamento do resíduo madeireiro de seringueira para obtenção de CNF e sua aplicação direta no desenvolvimento de materiais porosos, permitindo avaliar como a presença dessas nanofibrilas e a variação no teor de agente de expansão influenciam na formação da estrutura porosa e nas propriedades finais do material. Ao estabelecer correlações entre processamento, estrutura e as propriedades dos materiais utilizados, o estudo amplia o conhecimento sobre o comportamento de materiais compósitos de látex de borracha natural e nanocelulose e contribui para a valorização da cadeia produtiva da seringueira, propondo uma estratégia que alia reaproveitamento de biomassa e a sua aplicação para o desenvolvimento de novos materiais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Seringueira (látex e madeira)

A seringueira pertencente ao gênero *Hevea*, família *Euphorbiaceae*, tem como espécie mais importante do ponto de vista comercial a *Hevea brasiliensis*. A espécie teve origem na região amazônica, sendo a principal fonte de borracha natural do mundo (CORRÊA et al., 2018). A seringueira pode atingir em torno de 40 metros de altura, no entanto ocorre redução no crescimento e desenvolvimento da árvore devido ao processo de extração de látex, sendo este um fator determinante para o tempo de vida útil do seringal (GONÇALVES et al., 2000), desta forma as árvores (Figura 2.1) atingem alturas em torno de 25 metros (SILVA, 2008).



FIGURA 2.1 - Área cultivada com seringueiras (QUARTAROLI, 2018)

A produção de borracha natural pela seringueira, sob condições adequadas de manejo, pode ser iniciada entre o 6º e 7º ano após o plantio, período em que aproximadamente 50% das árvores atingem circunferência mínima de tronco de 45 cm, a 1,3 metros do solo, possibilitando nestas condições a abertura do painel de sangria (Figura 2.2) para coleta do látex (CORRÊA et al, 2018).



FIGURA 2.2 - Paineis de sangria de látex de borracha natural (JUNIOR et al., 2018)

O látex de borracha natural é um sistema coloidal que contém em média 30 – 35% de partículas de borracha (cis-1,4-poliisopreno) (Figura 2.3), aproximadamente 5 – 6% de compostos não borracha, e o restante de sua composição é água (WU et al., 2014). Os componentes não-borracha incluem lipídios, proteínas, carboidratos, entre outros (SILVA et al., 2021), e a composição química do látex é dependente do clone, das condições de cultivo, tipo de solo, variações climáticas e idade da árvore (HWEE, 1993 apud SILVA et al., 2021).

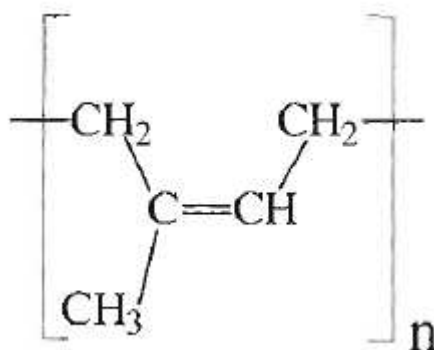


FIGURA 2.3 – Unidade repetitiva do poliisopreno (CANEVAROLO, 2006)

O cultivo da seringueira é caracterizado como um negócio sustentável, por aliar lucratividade à geração positiva de impactos socioambientais mensuráveis, como a fixação do trabalho no campo, uma vez que a extração de látex é uma atividade manual. Adicionalmente, tal cultivo contribui para a fixação de carbono, característica inerente às florestas plantadas com vida útil entre 30 e 45 anos devido ao seu ciclo produtivo estimado (CORRÊA et al., 2018). Após o período de exploração, torna-se necessário o replantio das árvores, etapa na qual obtém-se grande volume de madeira. Como consequência, ocorre a geração de resíduos, os quais podem ser reaproveitados como matéria-prima para o desenvolvimento de novos materiais.

2.2 Fibras lignocelulósicas

As fibras vegetais provenientes de resíduos madeireiros apresentam composição lignocelulósica que variam de acordo com a espécie, partes da planta, solo de cultivo e condições climáticas (BILATTO et al., 2020), e estas apresentam potencial de reutilização como combustíveis ou matéria prima para obtenção e desenvolvimento de novos materiais com alto valor agregado (PHANTHONG et al., 2018).

A fibra vegetal é composta por lignina, hemicelulose, celulose, pectina e ceras (BELOUADAH et al., 2015). Na estrutura da fibra (Figura 2.4) a pectina atua como um agente de coesão entre a parede celular primária e as paredes celulares adjacentes, enquanto as microfibrilas de celulose estão interligadas por hemiceluloses, que funcionam como elementos de ligação estrutural (MISHRA et al., 2018). A lignina, por sua vez, preenche os espaços intersticiais entre a celulose, a hemicelulose e a pectina (MISHRA et al., 2018), contribuindo para o aumento da rigidez e impermeabilidade da parede celular vegetal.

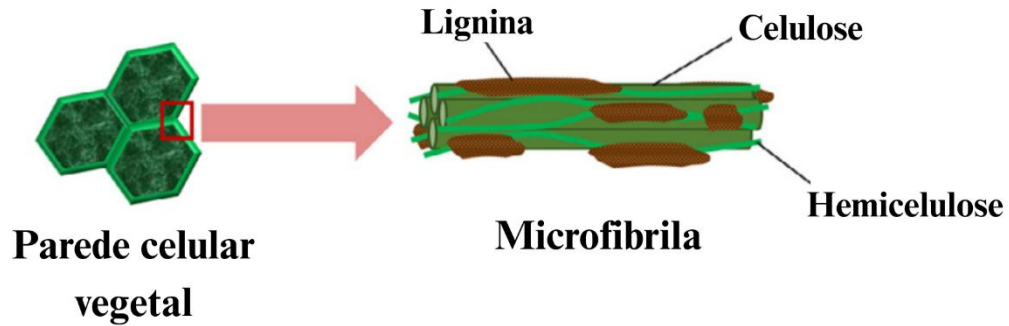


FIGURA 2.4 - Estrutura da fibra lignocelulósica (PHANTHONG et al., 2018 - Adaptado)

A lignina é uma macromolécula complexa, aromática, amorfa e hidrofóbica, resultante da polimerização oxidativa de monômeros fenólicos, álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (Figura 2.5) (PHANTHONG et al., 2018). Essa macromolécula fornece à planta, rigidez e resistência mecânica, auxiliando no transporte de água e solutos além de desempenhar papel na proteção contra patógenos (RIO et al., 2020). O teor de lignina é variável e acordo com a espécie e as fontes de biomassa, e a sua degradação afeta a efetiva exposição da celulose (PHANTHONG et al., 2018).



FIGURA 2.5 – Monômeros fenólicos que compõem a lignina (JAZI et al., 2019 - Adaptado)

A hemicelulose é um heteropolímero amorfo e hidrofílico composto por diferentes unidades monoméricas de pentoses e hexoses (PHANTHONG et al., 2018; SILVA et al., 2009), os dois tipos principais de hemicelulose são xilanas e glucomananas (Figura 2.6) (GAO et al., 2023). Sua estrutura química apresenta ramificações conectadas à cadeia principal (TANG et al., 2022), permitindo interações com as microfibrilas de celulose por meio de ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals (PHANTHONG et al., 2018), além disso também forma reticulações com a lignina (KAPU; TRAJANO, 2014).

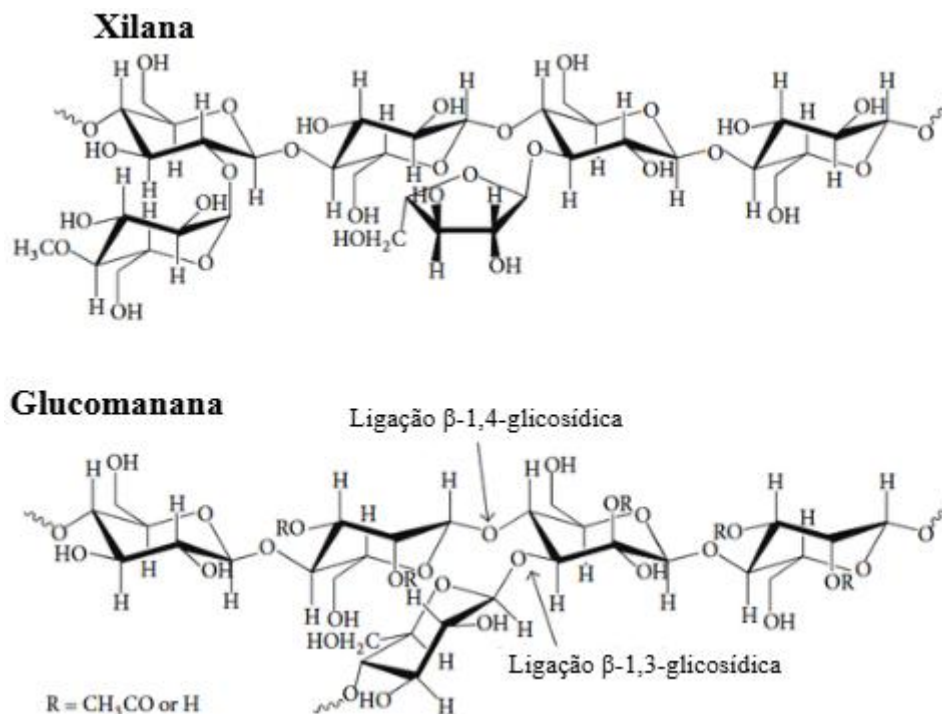


FIGURA 2.6 – Dois tipos principais de hemiceluloses (LEE et al., 2014 - Adaptado)

A celulose é uma matéria prima de extrema relevância no cenário econômico, industrial e ambiental, por ser o biopolímero mais abundante na Terra, obtida por diferentes fontes como plantas, algas e bactérias (TRACHE et al., 2020), e apresentando potencial para substituir recursos de origem fóssil não renovável (KHALIL et al., 2014).

A celulose consiste em um homopolímero linear formado por anéis D-glicopirranose ligados entre si por ligações β -1,4-glicosídicas (DUFRESNE, 2019) e sua unidade repetitiva é um dímero de glicose conhecido como celobiose representado na Figura 2.7 (KHALIL et al., 2014).

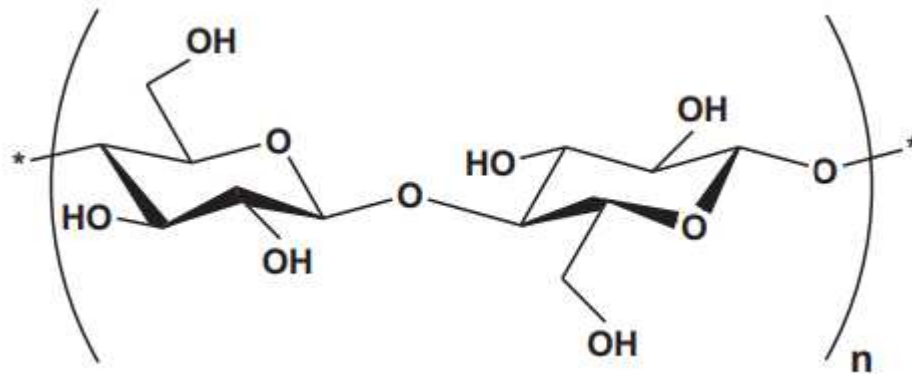


FIGURA 2.7 – Representação da celobiose (PHANTHONG et al., 2018 - Adaptado)

As moléculas de celulose formam ligações de hidrogênio intra e intermoleculares devido à presença de grupos hidroxilas em seu monômero (PHANTHONG et al., 2018). As interações resultantes promovem a organização das cadeias moleculares em microfibrilas, constituídas por regiões cristalinas, devido ao empacotamento altamente ordenado, e regiões amorfas menos ordenadas (MOON et al., 2011).

O modo de empacotamento das cadeias resulta em distintos arranjos polimórficos que a celulose pode assumir (I, II, III e IV), os quais são dependentes da fonte de obtenção e tratamentos (PHANTHONG et al., 2018; TRACHE et al., 2020). A celulose I, também denominada celulose nativa, é caracterizada pelo empacotamento paralelo das cadeias, e esta pode ser convertida em celulose II por meio de tratamento alcalino e por processos de regeneração que resultam em arranjos antiparalelos (MOON et al., 2011; PHANTHONG et al., 2018), envolvendo modificações estruturais que alteram as propriedades físicas e químicas (KLEMM et al., 2005).

2.3 Nanocelulose

A indústria de celulose contribui significativamente para a economia mundial devido a ampla gama de aplicações em diversos setores, além da crescente demanda global por materiais sustentáveis e avanços tecnológicos nos processos de produção visando a redução de impactos ambientais (EMENIKE et al., 2023). As diversas possibilidades de aplicação da celulose podem ser expandidas por meio da obtenção de nanocelulose devido às propriedades físico-químicas desse nanomaterial, como alta área superficial específica, alta cristalinidade e resistência mecânica, além de ser um material biocompatível e biodegradável (PHANTHONG et al., 2018; DUFRESNE, 2019). Dentre a diversidade de aplicações, a nanocelulose pode ser empregada como agente de reforço em materiais compósitos, biomedicina, embalagens, filtros, membranas, filmes e sensores (DUFRESNE, 2019; HUBBE et al., 2016; ABOU-ZEID et al., 2018).

O desenvolvimento de materiais sustentáveis a partir de recursos renováveis e do reaproveitamento de resíduos tem sido foco de pesquisas científicas. O reaproveitamento de resíduos diminui o impacto ambiental resultante dos descartes e agregam valor à materiais que podem ser reinseridos na cadeia produtiva, além de diminuir a dependência de recursos não renováveis de origem fóssil como o petróleo, diminuindo a emissão de poluentes decorrentes do processo de degradação.

Os nanomateriais de celulose são assim denominados por apresentarem ao menos uma de suas dimensões em escala nanométrica (DUFRESNE, 2019; JOHNSTON, 2024), e estes dividem-se em duas principais classes, os nanocristais de celulose (CNCs) e as nanofibrilas de celulose (CNFs) (Figura 2.8), que diferem quanto à morfologia, distribuição de tamanho e cristalinidade, fatores esses que são dependentes da origem e formas de obtenção (MOON et al., 2025; TRACHE et al., 2020).

A eficiência de obtenção dos nanomateriais celulósicos está relacionada com o grau de exposição da celulose na biomassa vegetal, promovida por pré-tratamentos mecânicos, biológicos, químicos ou mesmo uma combinação entre eles. A literatura descreve a aplicação de tratamentos alcalinos e branqueamentos como métodos eficientes para remoção de componentes não celulósicos como lignina e hemicelulose (PHANTHONG et al., 2018). O tratamento alcalino promove a solubilização de lignina e hemicelulose, devido à hidrólise de ligações éster e éter entre a lignina e a hemicelulose (KIM et al., 2016). O tratamento de branqueamento promove a remoção de lignina residual por meio da oxidação de estruturas fenólicas da lignina (SKEELY, 1959; TUERXUN et al., 2019).

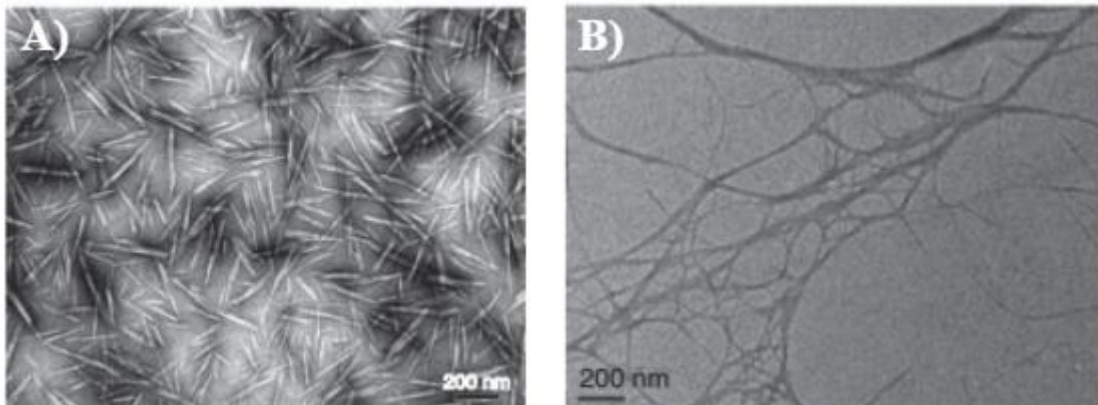


FIGURA 2.8 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de nanomateriais de celulose. (A) Nanocristais de celulose (CNCs). (B) Nanofibrilas de celulose (CNFs) (KARGARZADEH et al., 2017 - Adaptado).

Os CNCs são estruturas curtas e rígidas, geralmente em formato de agulha ou bastão, com diâmetros de 4 – 20 nm e comprimentos entre 50 – 350 nm, estes apresentam alta cristalinidade e podem ser obtidos via hidrólise ácida ou enzimática (Figura 2.9) (DUFRESNE, 2019; MOON et al., 2025).

A obtenção de CNCs via hidrólise ácida, consiste na quebra de ligações glicosídicas na região amorfa da celulose, resultando em segmentos menores e mais ordenados característicos dos domínios cristalinos da celulose

(TRACHE et al., 2020; KARGARZADEH et al., 2017; PHANTONG et al., 2018; EMENIKE et al., 2023). Os nanocristais de celulose (CNCs) obtidos por hidrólise ácida apresentam alta estabilidade das partículas em meio aquoso, devido às cargas superficiais negativas, resultante da formação de grupos de superfície, como grupos éster-sulfatos, que contribuem para a repulsão eletrostática entre os nanocristais impedindo sua aglomeração (KARGARZADEH et al., 2017; CALVO et al., 2024; JOHNSTON, 2024).

A obtenção de CNCs via hidrólise enzimática consiste no uso de enzimas celulasas em condições experimentais (pH e temperatura) específicas, que possibilitam a clivagem das ligações glicosídicas na região amorfa da celulose, resultando em segmentos com arranjo altamente ordenado e homogêneos, e, portanto, CNCs que apresentam alta pureza, no entanto, este método pode ser mais lento e caro quando comparado à hidrólise ácida (EMENIKE et al., 2023; SILVA, 2023).

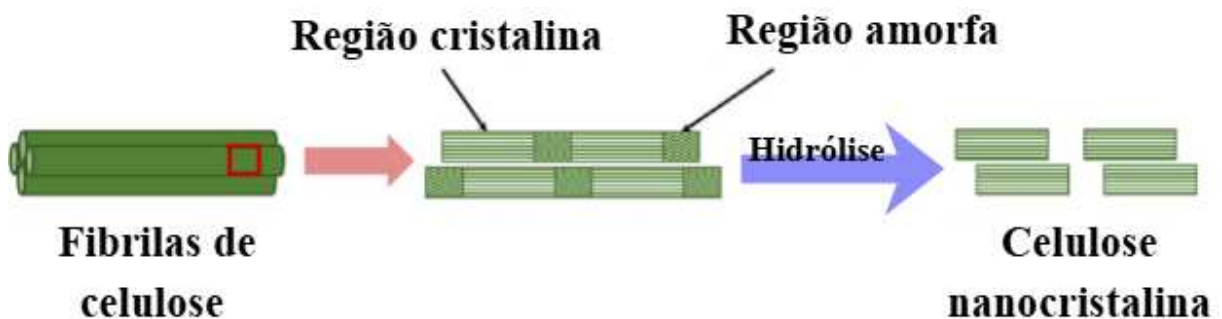


FIGURA 2.9 – Representação ilustrativa da obtenção de CNCs por hidrólise (PHANTHONG et al., 2018 - Adaptado).

As CNFs apresentam-se na forma de fibrilas longas e flexíveis com diâmetros na faixa de 3 – 100 nm e comprimentos difíceis de serem medidos devido ao alto emaranhamento que dificulta a identificação das extremidades da nanofibrila (PHANTHONG et al., 2018; DUFRESNE, 2019; MOON et al., 2025). As nanofibrilas de celulose podem ser obtidas por diferentes vias de

processamento mecânico (Figura 2.10), que fundamentam-se na aplicação de forças de cisalhamento, que promovem a desfibrilação dos feixes fibrilares devido a clivagem de ligações de hidrogênio intermoleculares que mantêm as fibrilas coesas (IWAMOTO et al, 2007; PHANTHONG et al., 2018).

Dentre as vias mecânicas empregadas para a obtenção de CNF destacam-se: homogeneização de alta pressão, ultrassonicação e moagem mecânica (KARGARZADEH et al., 2017; PHANTHONG et al., 2018; CALVO et al., 2024). A homogeneização de alta pressão consiste na passagem da suspensão celulósica por um orifício estreito sob alta pressão. No processo de ultrassonicação ocorre a geração de energia mecânica oscilante, devido às ondas sonoras de alta frequência, levando a formação, expansão e implosão de bolhas, provocando o rompimento de ligações de hidrogênio por meio das forças de cisalhamento provocadas (KARGARZADEH et al., 2017; PHANTHONG et al., 2018). A moagem em moinho coloidal para obtenção de CNF, foco deste trabalho, é o processo mecânico que aplica uma força de cisalhamento por meio de fricção e atrito entre os discos e a fibra, promovendo a individualização dos feixes fibrilares. A eficiência da fibrilação é dependente da distância entre os discos, da velocidade de rotação e do número de passagens da suspensão pelo moinho.

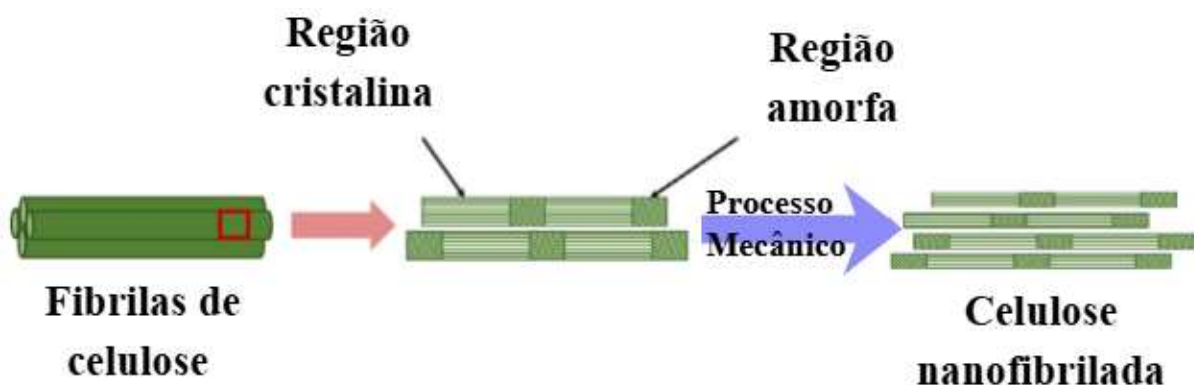


FIGURA 2.10 – Representação ilustrativa da obtenção de CNFs por via mecânica (PHANTHONG et al., 2018 - Adaptado).

Deste modo, o estudo da obtenção de nanofibrilas de celulose por via mecânica abre novas perspectivas para o desenvolvimento de materiais com características únicas, combinando a funcionalidade das CNFs com os benefícios adicionais proporcionados, como menor uso de reagentes e método facilmente escalável para larga escala.

2.4 Materiais porosos

Os materiais porosos caracterizam-se por apresentarem espaços vazios em sua estrutura tridimensional (PEH et al., 2019), também denominados poros, os quais podem apresentar diferentes formas, tamanhos, distribuição e conectividade (Figura 2.11), influenciando nas propriedades desses materiais (LIU et al., 2025).

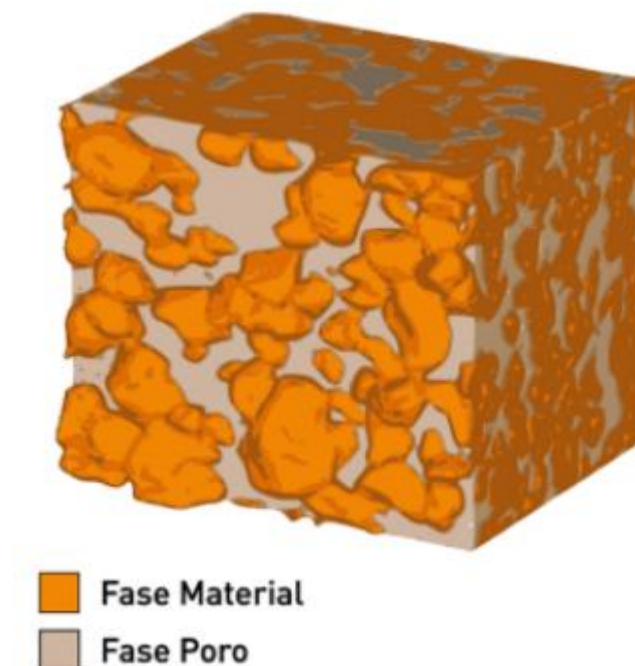


FIGURA 2.11 – Representação tridimensional de material poroso (CUNHA; FERNANDES, 2019).

Os poros podem ser abertos e interconectados, ou fechados e dispersos pela estrutura (Figura 2.12), não contribuindo para o transporte de matéria através do meio (DULLIEN, 1979; SANTOS et al., 2016; SAMPATH et al., 2016) .

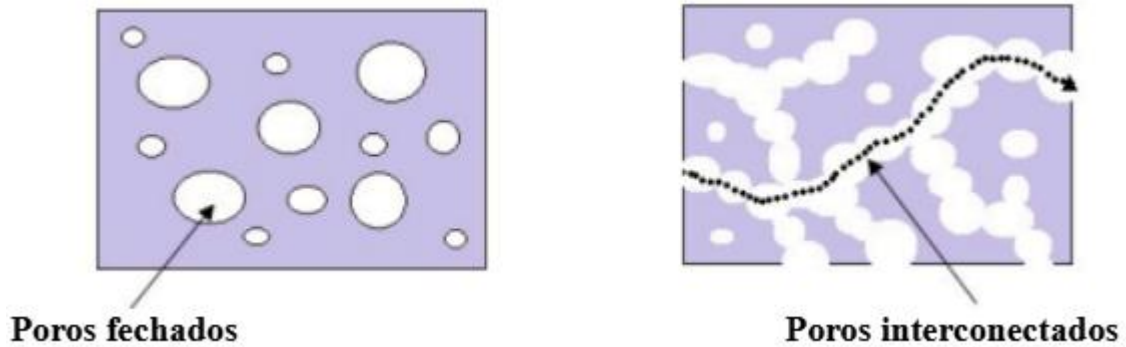


FIGURA 2.12 – Tipos de poros em materiais porosos (SAMPATH et al., 2016 – Adaptado).

Os poros são classificados de acordo com sua faixa de tamanho pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (em inglês, International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC), conforme descrito na Tabela 2.1 (SANTOS et al., 2016; LIU et al., 2025).

TABELA 2.1 – Classificação dos poros conforme faixa de tamanho (SANTOS et al., 2016).

Classificação	Tamanho do poro (diâmetro)
Microporos	$< 2 \text{ nm}$
Mesoporos	$2 - 50 \text{ nm}$
Macroporos	$> 50 \text{ nm}$

A porosidade de um material é definida como a fração do volume total que corresponde aos espaços vazios presentes na estrutura (SAMPATH et

al., 2016). A distribuição e tamanho de poros influenciam à alta área superficial específica e baixa densidade aparente do material, fatores determinantes no que diz respeito às propriedades, possibilitando ampla gama de aplicações como filtração, catálise, liberação controlada de agentes ativos e capacidade de adsorção (DULLIEN, 1979; SANTOS et al., 2016; PEH et al., 2019; LIU et al., 2025).

A porosidade em materiais pode ser obtida por meio de diferentes metodologias a depender do material precursor e das propriedades finais desejadas. Os poros podem ser gerados por métodos físicos, químicos ou mesmo uma combinação de ambos.

Nos métodos físicos, os poros são gerados por meio de moldagem controlada (impressão 3D), espumação por agitação mecânica que promovem a formação de bolhas, ou congelamento seguido de liofilização (freeze-drying) em que formam-se cristais de gelo no interior da matriz, e estes ao serem sublimados resultam em cavidades. Os métodos químicos envolvem o uso de agentes de expansão que promovem a liberação de gases devido à decomposição térmica ou reações ácido-base, resultando na formação de poros. Tal metodologia possibilita controlar a variação da porosidade por meio da concentração do agente expensor, temperatura e tempo reacional, no entanto, quando em excesso, há formação excessiva de espaços vazios na estrutura, que impactam negativamente na resistência mecânica do material (SAMPATH et al., 2016). Desta forma, torna-se necessário o estudo das condições térmicas e da concentração dos componentes da formulação, de modo a obter um equilíbrio adequado na porosidade final.

Os materiais compósitos são materiais multifásicos formados pela combinação de dois ou mais constituintes quimicamente diferentes, a matriz é a fase contínua que envolve a fase dispersa, geralmente componente de reforço, as quais apresentam-se separadas por uma interface, resultando em um material com propriedades aprimoradas em relação aos constituintes isolados (CALLISTER, 2016). As interações interfaciais entre as fases matriz e dispersa, desempenham papel fundamental no desempenho do compósito, sendo influenciadas por fatores

como compatibilidade química, efetiva dispersão da fase dispersa e adesão interfacial.

Os compósitos porosos constituídos de polímeros de origem natural são alternativa promissora para o desenvolvimento de materiais sustentáveis e de elevado valor agregado. Tais materiais apresentam potencial aplicação em diferentes setores que requerem bom desempenho funcional associado a baixa densidade como biomateriais, isolantes térmicos e acústicos. A compreensão dos mecanismos envolvidos na interação entre as diferentes fases que compõem o compósito aliadas à geração de porosidade é essencial para o avanço científico e tecnológico (SANTOS et al., 2016).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Obtenção de nanofibrilas de celulose (CNF) por via mecânica a partir de resíduos de madeira de seringueira, para aplicação em látex de borracha natural, na presença de bicarbonato de sódio como agente de expansão visando à obtenção de material poroso.

3.2 Objetivos específicos

- ✓ Avaliar a influência de diferentes tratamentos químicos nas propriedades físico-químicas do resíduo de madeira de seringueira;
- ✓ Obtenção de nanofibrilas de celulose por desfibrilação mecânica a partir das fibras submetidas aos diferentes tratamentos químicos;
- ✓ Estudo e avaliação da aplicação das nanofibrilas de celulose em látex de borracha natural com bicarbonato de sódio para obtenção de material poroso, no que diz respeito às propriedades estruturais e mecânicas.

4 METODOLOGIA

A metodologia do projeto de pesquisa dividiu-se em 4 etapas, inicialmente avaliou-se a influência dos diferentes tratamentos químicos nas propriedades da fibra de seringueira, em seguida avaliou-se a obtenção de nanofibrilas de celulose pelo processo de desfibrilação mecânica e a influência dos diferentes tratamentos químicos na eficiência do processamento. A terceira etapa teve como objetivo a caracterização do látex de borracha natural do clone RRIM 600, e na quarta etapa, obteve-se materiais porosos a partir da aplicação das nanofibrilas de celulose em látex de borracha natural com bicarbonato de sódio como agente expansão.

4.1 Materiais

Os resíduos madeireiros de seringueira são provenientes de plantação com predominância de clone RRIM 600, da cidade de Barretos, São Paulo, Brasil, e foram fornecidos pela Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios (Apta). Os resíduos obtidos em forma de cavacos foram peneirados e lavados para remoção de terra e outras impurezas, resultantes dos processos de coleta e transporte. Em seguida os cavacos foram colocados em estufa com circulação de ar a 45 °C por 48 horas, e posteriormente moídos em moinho de facas tipo Willey (SL-32) com peneira (30 mesh = 0,595 mm) para diminuir sua granulometria e aumentar sua área superficial conforme metodologia descrita por Silva (2023).

O látex de borracha natural é proveniente de plantações de seringueiras do clone RRIM 600, da cidade de Pindorama, São Paulo, Brasil, o qual após coleta no campo foi estabilizado com solução de NH_4OH de forma a evitar coagulação no transporte até o laboratório.

Os reagentes utilizados nas etapas experimentais possuem grau de pureza analítica, o hidróxido de sódio, bicarbonato de sódio e o peróxido de hidrogênio foram adquiridos da LS Chemicals (Ribeirão Preto – SP, Brasil), o clorito de sódio utilizado é proveniente da Sigma Aldrich (Jurubatuba – SP,

Brasil) o ácido acético e o etanol absoluto da Êxodo científica (Sumaré – SP, Brasil), o ácido sulfúrico foi adquirido da Synth (Rio de Janeiro – RJ, Brasil) e o tolueno é proveniente da Neon (São Paulo – SP, Brasil).

4.2 Primeira etapa: tratamentos químicos e caracterização da fibra da madeira de seringueira

A primeira etapa da pesquisa teve como objetivo a remoção de componentes não celulósicos da fibra de seringueira por meio de diferentes tratamentos químicos, favorecendo posteriormente a obtenção de nanofibrilas de celulose por via mecânica.

4.2.1 Tratamentos químicos

A superfície da fibra vegetal pode ser modificada por meio de diferentes tratamentos químicos, que promovem a remoção de componentes não celulósicos como hemicelulose, lignina e ceras (VIJAY et al., 2019), viabilizando a obtenção de nanofibrilas de celulose por via mecânica para que possam ser utilizadas como reforço em materiais compósitos (KAIMA et al., 2023). Os métodos de tratamento alcalino e de branqueamentos utilizados basearam-se na literatura (RAIA et al., 2021; CHUAYPLOD; AHT-ONG, 2018; ARUNACHALAM et al., 2024; TUERXUN et al., 2019; FLAUZINO NETO et al., 2013), realizando-se algumas adaptações como ajuste de concentração, temperatura e duração da reação (ARUNACHALAM et al., 2024).

A sequência de tratamentos químicos realizados na fibra da madeira de seringueira está descrita na Figura 4.1. Inicialmente, a fibra *in natura* foi submetida a um tratamento alcalino, também denominado mercerização (RAIA et al., 2021). Para isso, foi imersa em solução aquosa de NaOH a 10% (m/v), sob agitação mecânica a 500 rpm, a 80 °C, durante 2 horas. O meio reacional foi imerso em banho Maria de forma a uniformizar a temperatura, com o sistema fechado para minimizar os efeitos da evaporação. Ao término do tratamento, a

fibra mercerizada resultante foi lavada com água destilada até atingir pH neutro, e em seguida, seca em estufa com circulação de ar a 45 °C por 24 horas.

Posteriormente, a fibra mercerizada foi submetida a um processo de branqueamento primário (fibra branqueada (1)), sendo imersa em solução composta por partes iguais de solução de clorito de sódio 1,7% (m/v) e solução tampão de acetato de sódio (75 mL de ácido acético e 27g de NaOH em 1 L de água destilada), sob as mesmas condições de agitação (500 rpm) e temperatura (80 °C), durante 4 horas. Ao final desse processo, a fibra branqueada (1) foi novamente lavada com água destilada até pH neutro e seca em estufa com circulação de ar a 45 °C por 24 horas.

Em uma etapa subsequente, a fibra branqueada (1) foi submetida a um segundo tratamento de branqueamento (fibra branqueada (2)), utilizando solução composta por partes iguais de hidróxido de sódio a 4% (m/v) e peróxido de hidrogênio a 24% (v/v). A reação ocorreu sob agitação mecânica a 500 rpm, em banho Maria quente a 55 °C, durante 2 horas. Ao final, a fibra branqueada (2) foi lavada com água destilada até atingir pH próximo de 7 e seca em estufa com circulação de ar a 45 °C por 24 horas.

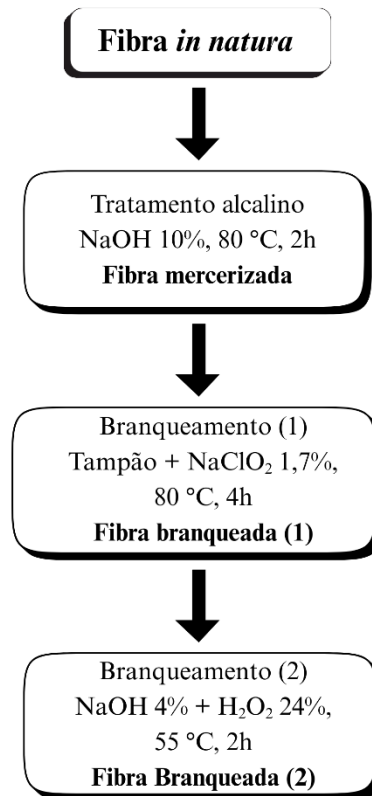


FIGURA 4.1 – Sequência de tratamentos químicos realizados na fibra de madeira de seringueira.

O rendimento percentual (m/m) das fibras após serem submetidas aos tratamentos químicos foi calculado segundo a Equação (1).

$$R (\%) = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

Onde m_i é a massa inicial em gramas da fibra e m_f é a massa final em gramas da fibra após ser tratada quimicamente.

4.2.2 Caracterização química da fibra *in natura* e das fibras tratadas quimicamente

A caracterização química das fibras constitui uma etapa essencial para avaliação da eficiência dos tratamentos químicos aplicados, no que tange à remoção dos constituintes não celulósicos, como lignina e hemiceluloses. Essa análise permite correlacionar a composição química com o desempenho do material durante a etapa subsequente de desfibrilação mecânica para a obtenção de nanofibrilas de celulose. As condições experimentais foram ajustadas, de modo a assegurar modificações superficiais adequadas sem comprometer a integridade química e estrutural das fibrilas de celulose (ARUNACHALAM et al., 2024).

As análises para determinação da composição química (umidade, cinzas, extrativos, lignina, holocelulose, alfa-celulose) foram baseadas nos métodos descritos por Morais et al. (2010), e o teor de lignina de Klason foi determinado segundo a norma TAPPI T 222 om-02 (2002) com modificações. Os resultados do ensaio foram expressos como média aritmética de três replicatas.

A determinação do teor de umidade foi realizada com auxílio de uma balança determinadora de umidade (Marte, modelo ID-50). Para isso, aproximadamente 2,000 g da fibra vegetal foram submetidos à secagem a 105 °C até massa constante.

A quantificação do teor de cinzas foi realizada utilizando aproximadamente 2,000 g de fibra, acondicionadas em cadinhos de porcelana. As amostras foram submetidas à calcinação em forno tipo Mufla (marca EDG), com aquecimento gradual de temperatura ambiente até 600 °C, com rampa de aquecimento de 9 °C/min, permanecendo na temperatura de 600 °C por um período de 3 horas. O teor de cinzas foi determinado com base na diferença de massa antes e após o processo de calcinação.

A determinação do teor de extrativos foi realizada utilizando aproximadamente 4,000 g de fibra, acondicionadas em cartuchos de papel de filtro e submetidas à extração em extrator tipo Soxhlet. O processo foi conduzido

sequencialmente com três solventes: inicialmente, uma mistura tolueno/etanol (2:1, v/v) por 6 horas; posteriormente, etanol a 95% por 3 horas; e, por fim, água destilada por 1 hora. Após a extração, as amostras foram secas em estufa com circulação de ar a 45 °C por 24 horas, seguidas de resfriamento em dessecador por 30 minutos. O teor de extrativos foi calculado com base na variação de massa antes e após o processo de extração.

Para a determinação do teor de lignina, foram utilizados cerca de 1,000 g de fibra isenta de umidade e extrativos. A amostra foi transferida para um almofariz, onde se adicionaram 17,0 mL de ácido sulfúrico concentrado (72%), previamente resfriado a uma temperatura entre 10 e 15 °C. Em seguida, a fibra foi macerada com o auxílio de um pistilo por 15 minutos, com o objetivo de promover a solubilização das partículas. Após essa etapa, a mistura foi mantida em repouso por 24 horas. Decorrido esse período, o material foi transferido para um balão de 1000 mL, ao qual foram adicionados 306 mL de água destilada diluindo o ácido a 4%. O conteúdo resultante foi submetido a aquecimento em sistema de refluxo por 4 horas, contadas a partir do início da ebulição. Finalizando o aquecimento, a suspensão foi filtrada em funil de vidro sinterizado (ASTM tipo 4). O precipitado, correspondente à lignina insolúvel, foi enxaguado com água destilada até atingir pH em torno de 7. O funil contendo a lignina insolúvel foi então colocado em estufa com circulação de ar a 45 °C por 24 horas para secagem. Após essa etapa, o funil contendo a lignina foi armazenado em dessecador por 30 minutos até atingir temperatura ambiente, quando então foi realizada a pesagem. A fração solúvel da lignina foi quantificada por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis, Shimadzu 1600), a partir de alíquota do filtrado obtida após etapa de refluxo.

A quantificação do teor de holocelulose foi realizada utilizando cerca de 3,000 g de fibra isenta de umidade e extrativos a qual foi transferida para um Erlenmeyer de 500 mL contendo 120 mL de água destilada, 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético glacial, iniciando-se a mistura por meio de barra

magnética. O sistema foi colocado em banho Maria, mantendo constante a temperatura de 70 ± 2 °C. Após 1 hora de reação, uma nova adição de 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético foi realizada, e esse mesmo procedimento foi repetido após mais 1 hora de reação, e a reação mantida por mais 3 horas. Após as 5 horas o sistema foi resfriado em banho de gelo para cessar a reação, e a suspensão resultante foi então submetida à filtração em funil de vidro sinterizado (ASTM tipo 2). O precipitado correspondente à holocelulose foi enxaguado com água destilada até que o pH do filtrado se aproximasse de 7. Posteriormente, o material foi lavado com cerca de 15 mL de acetona, seguido de um enxague adicional com água destilada. O funil contendo holocelulose foi colocado em estufa com circulação de ar a 45 °C, permanecendo por 24 horas até massa constante. Após secagem o funil foi armazenado em dessecador onde permaneceu por 30 minutos para resfriamento, sendo então realizada a pesagem do material seco.

O teor de alfa-celulose foi determinado pesando cerca de 1,000 g de holocelulose seca, colocada em almofariz com 15 mL de hidróxido de sódio a 17,5% (m/v). Após 2 minutos de contato da solução alcalina com a amostra, o material foi macerado por 8 minutos com auxílio de pistilo. Decorrido o tempo, foram adicionados 40 mL de água destilada à mistura, que em seguida foi submetida à filtração utilizando funil de vidro sinterizado (ASTM tipo 2). O precipitado de alfa-celulose, foi enxaguado com água destilada até pH em torno de 7. O funil contendo alfa-celulose foi colocado em estufa com circulação de ar a 45 °C por um período de 24 horas até massa constante. Por fim, o funil foi colocado em dessecador por 30 minutos para resfriar até temperatura ambiente, e então a massa do conteúdo seco foi pesada.

4.2.3 Caracterização estrutural, morfológica e térmica

De forma a se determinar os picos cristalográficos e o índice de cristalinidade (I.C.) das fibras realizou-se a análise de difração de raios X em um difratômetro Shimadzu 6000 com $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), à temperatura ambiente e com ângulo de 2θ entre 5° e 40° ($1^\circ/\text{min}$). O I.C. foi determinado por meio da Equação (2) (PARK et al., 2010):

$$I.C. (\%) = \frac{\textit{area cristalina}}{\textit{area total}} \times 100 \quad (2)$$

Os grupos químicos presentes nas fibras foram analisados por meio da espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), em um equipamento Vertex 70 Bruker Optics, para 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} , com acessório tipo ATR Horizontal acoplado.

A estrutura superficial das fibras antes e após os tratamentos químicos foi analisada por meio das micrografias obtidas em um equipamento JEOL, modelo JSM 6510, com tensão de aceleração de elétrons de 5 kV a uma distância de trabalho (WD) de 10 cm, com as fibras aderidas em fita de carbono e recobertas com ouro.

A estabilidade térmica das fibras foi analisada por meio de termogravimetria (TG/DTG). Em um equipamento Q500 da TA Instruments, de temperatura ambiente (entre 19°C e 24°C) à 700°C , com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, com fluxo de 40 ml min^{-1} na balança e 60 ml min^{-1} na amostra, em atmosfera inerte (nitrogênio) e também em atmosfera oxidativa (ar sintético), utilizando aproximadamente 8 mg de amostra.

4.3 Segunda etapa: obtenção por via mecânica e caracterização das nanofibrilas de celulose

4.3.1 Processamento das fibras por via mecânica

Para cada uma das condições de tratamento químico das fibras preparou-se uma suspensão 1% (10 g de fibra e 1000 mL de água destilada), as suspensões foram colocadas em agitação mecânica a 500 rpm por um período de 24 horas de forma a umedecer a fibra. Ao final do período de agitação, as suspensões foram sonicadas em ultrassom de alta potência a uma amplitude de 40% por 2 minutos e meio. Em seguida, as suspensões foram passadas pelo moinho desfibrilador (Supermass Colloider - Masuko Sangyo, modelo MKCA6-2J) (Figura 4.2), sendo mantidas a velocidade de rotação (1500 rpm) e a distância entre os discos, variando o número de ciclos de passagens para as fibras mercerizada, branqueada (1) e branqueada (2) (120 ciclos, 60 ciclos e 40 ciclos, respectivamente) até que as suspensões apresentassem aspecto de gel conforme descrito na literatura (FONSECA et al., 2019; MENDES et al., 2025).

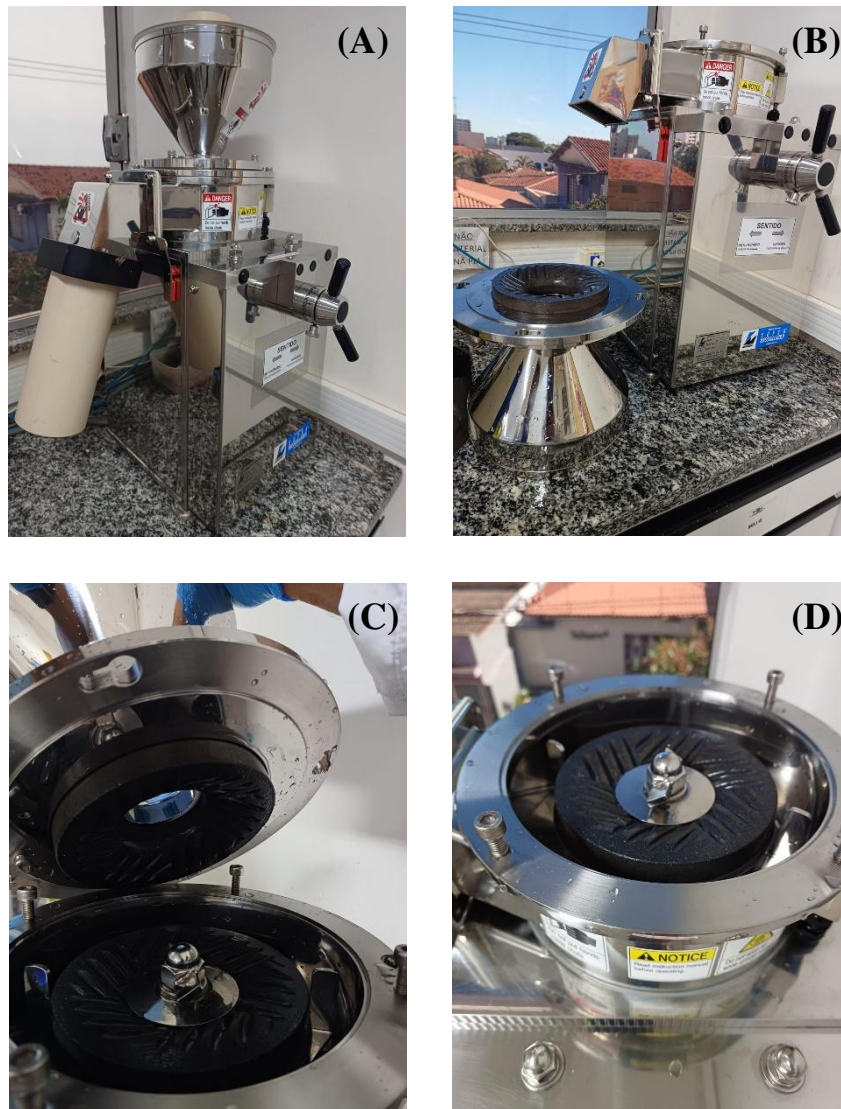


FIGURA 4.2 – Imagens do moinho Super Masscolloider da marca Masuko Sangyo. (A) Moinho com tubo de saída da amostra, (B) Disco estático, (C) Discos de moagem e (D) Disco rotativo.

O rendimento da obtenção de nanofibrilas para cada condição foi determinado em replicatas, por meio da secagem em estufa à 45 °C de alíquotas das suspensões e o cálculo realizado por meio da Equação (1).

4.3.2 Potencial Zeta

A estabilidade coloidal das suspensões contendo nanofibrilas de celulose foi avaliada a partir da carga potencial de superfície, em um equipamento Zetasizer Nano ZS da Malvern Instruments e os valores determinados por meio da média de 3 replicatas.

4.3.3 Caracterização morfológica, estrutural e térmica

A morfologia das nanofibrilas obtidas após o processamento das suspensões de fibra vegetal em moinho desfibrilador foi analisada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo em um equipamento JEOL, modelo JSM-6510. Para o preparo da amostra, as suspensões contendo nanofibrilas foram diluídas 500x e 1000x em água destilada, as diluições foram então gotejadas em silício pré-aquecido em placa de aquecimento a uma temperatura em torno de 60 °C, após a completa secagem da amostra estas foram recobertas com platina.

As imagens topográficas das nanofibrilas foram obtidas a partir de um microscópio de força atômica modelo MultiMode8 da Bruker®, operando no modo Peak Force Tapping®. A varredura foi realizada utilizando uma sonda Bruker® SCANASYST-AIR com constante de mola nominal de 0,4 N/m e raio da ponta de 2,0 nm. As análises foram realizadas com controle de umidade relativa em torno de 10% e temperatura de 25 °C. As suspensões foram diluídas a uma concentração de 0,001% (m/v) e gotejadas em substrato de mica. Com base nas imagens, realizou-se a determinação dos diâmetros médios das nanofibrilas por meio do software Gwyddion®.

As nanofibrilas liofilizadas foram analisadas por DRX, FTIR e TG/DTG seguindo os mesmos parâmetros descritos no item 4.2.3.

4.4 Terceira etapa: coleta e caracterização do látex de borracha natural do clone RRIM 600

4.4.1 Coleta e processamento do látex de borracha natural

O látex do clone de seringueira RRIM 600 utilizado para o desenvolvimento do material poroso, objeto de estudo desta pesquisa, foi coletado nos seringais da cidade de Pindorama - SP. As amostras foram coletadas no período da manhã, em torno de 10h, e o sistema de sangria utilizado foi o corte do painel em espiral. De forma a evitar a coagulação das amostras após serem coletadas, conforme descrito por SILVA (2017), utilizou-se 4,7 mL de NH_4OH para cada 100 mL de látex para estabilização do sistema coloidal.

4.4.2 Tamanho de partícula por espalhamento dinâmico da luz e potencial Zeta

A média do tamanho de partículas de borracha natural presentes no sistema coloidal do látex foi determinada por meio do espalhamento dinâmico de luz (DLS) e a estabilidade coloidal foi avaliada por meio do potencial Zeta seguindo o procedimento experimental descrito por Silva (2017) (Figura 4.3):

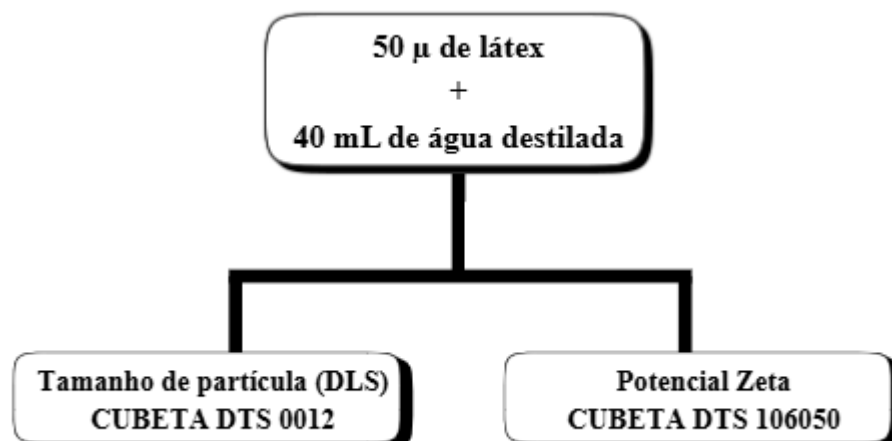


FIGURA 4.3 – Parâmetro experimental para determinação de tamanho de partícula (DLS) de borracha e estabilidade coloidal do látex (potencial Zeta).

4.4.3 Conteúdo de borracha seca (DRC) e conteúdo de sólidos totais (TSC)

O conteúdo de borracha seca (DRC) foi determinado de acordo com a norma NBR ISO 126, e corresponde à porcentagem (m/m) de borracha presente em 100 g da suspensão de látex após este ser coagulado com solução de ácido acético $0,33 \text{ mol L}^{-1}$. O coágulo obtido foi lavado com água e colocado em estufa com circulação de ar à $65 \text{ }^\circ\text{C}$ até massa constante. O DRC foi calculado de acordo com a Equação (3):

$$DRC = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (3)$$

Onde m_i é a massa inicial em gramas do látex e m_f é a massa final em gramas da borracha seca.

O conteúdo de sólidos totais (TSC) presentes no látex foi determinado de acordo com a norma NBR ISO 124. Inicialmente, uma alíquota do látex foi pesada e submetida à secagem em estufa com circulação de ar à $65 \text{ }^\circ\text{C}$ até completa secagem. Por fim, o material foi pesado novamente e o TSC calculado baseado na razão entre a massa do material após secagem e a massa inicial de látex, descrita por meio da equação (4):

$$TSC = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (4)$$

Onde m_i é a massa inicial em gramas do látex e m_f é a massa final em gramas do filme obtido após secagem da amostra de látex.

4.4.4 Caracterização térmica da borracha natural (DSC e TG/DTG)

Por meio da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) é possível determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) de um material, que corresponde à temperatura em que este passa do estado vítreo, mais ordenado e rígido, para o estado borrachoso, menos ordenado e mais flexível, ocorrendo variação da capacidade calorífica (CANEVAROLO, 2004).

A T_g da borracha natural foi obtida por DSC seguindo a metodologia descrita por Silva (2017), empregando um equipamento Q100 da TA Instruments, com um intervalo de temperatura que variou de $-90\text{ }^\circ\text{C}$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$, com razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. A T_g foi determinada por meio do método da segunda derivada da curva de calor.

A estabilidade térmica da borracha natural foi analisada por meio de termogravimetria (TG/DTG) em um equipamento Q500 da TA Instruments, nas condições experimentais descritas no item 4.2.3.

4.5 Quarta etapa: obtenção e caracterização do material poroso a partir da aplicação das nanofibrilas de celulose no látex de borracha natural

Na quarta etapa do projeto de pesquisa, avaliou-se a aplicação de nanofibrilas de celulose (CNFs) obtidas da madeira de seringueira em látex de borracha natural, utilizando bicarbonato de sódio como agente de expansão para obtenção dos nanocompósitos, também denominados aqui como materiais porosos.

4.5.1 Processo de obtenção do material poroso

Os materiais controles (sem adição de CNF) e os compósitos, foram preparados a partir de látex de borracha natural seguindo as condições experimentais descritas na Figura 4.4. Inicialmente, o látex foi submetido à

agitação mecânica a 500 rpm, em banho Maria, quando atingiu-se a temperatura de 55 °C foi adicionado bicarbonato de sódio (NaHCO_3) mantendo-se a reação sob as mesmas condições por 1 hora. Para a preparação dos compósitos, o procedimento foi o mesmo adotado para o preparo dos materiais controle, no entanto, durante a etapa inicial de agitação, antes da adição de NaHCO_3 , suspensão aquosa de CNF branqueada (2) na proporção de 1% (m/m) foi incorporada à matriz, com base no teor de borracha seca correspondente ao volume de látex utilizado. As formulações foram vertidas em moldes de silicone, e levadas para secagem em estufa à 65 °C até massa constante.

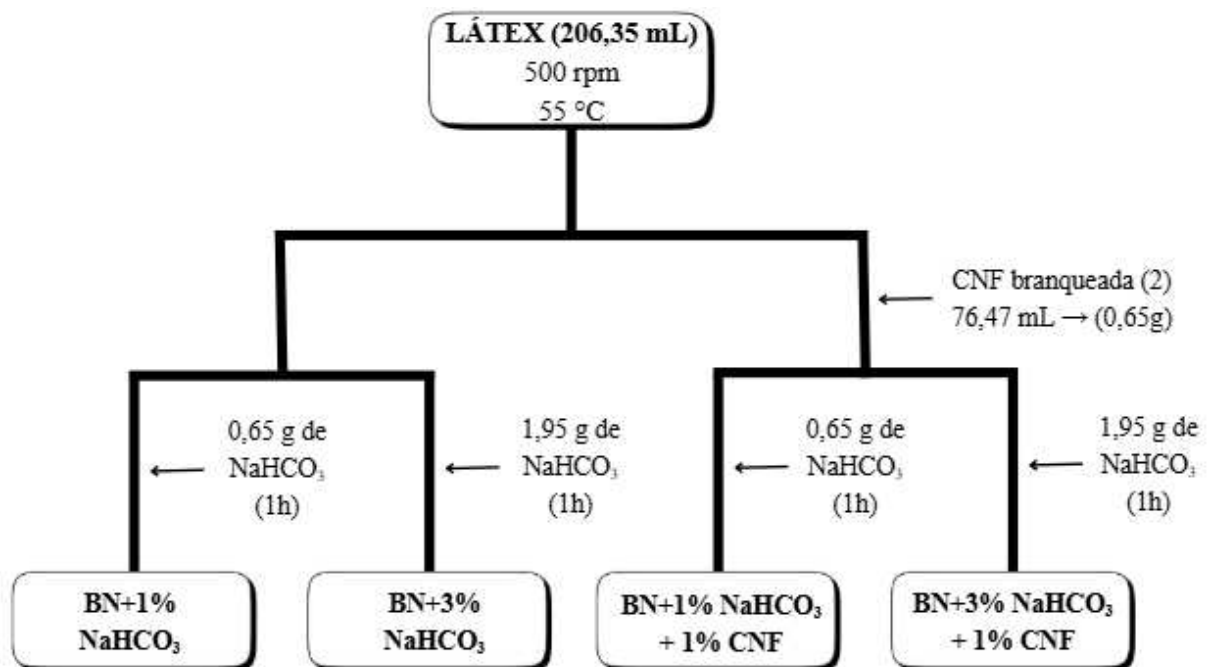


FIGURA 4.4 – Representação esquemática das condições experimentais de preparo dos materiais porosos.

4.5.2 Ressonância magnética nuclear

As aquisições das imagens dos materiais porosos por ressonância magnética foram realizadas em um espectrômetro Bruker Avance III (Bruker – BioSpin, Inc., Billerica, MA). Para aos materiais sem hidratação foi empregada a sequência de imagem Fast Imaging with Steady – state Precession (FISP), com

tempo ao eco (TE) de 2,2 ms, tempo de repetição (TR) de 750 ms e ângulo de flip de 60°. As imagens foram adquiridas com matriz de 128x128 pontos e capo de visão de 6 cm em ambos os eixos. Foram obtidos quatro cortes (slices) com espaçamento interslice de 4 mm com 8 médias. Para os materiais hidratados foi empregada a sequência de imagem Fast Low Angle Shot (FLASH 3D), com tempo ao eco (TE) de 4,73 ms, tempo de repetição (TR) de 100 ms e ângulo de flip de 15°. As imagens foram adquiridas com matriz de 128x128 pontos e campo de visão de 6 cm e ambos os eixos.

4.5.3 Compressão mecânica uniaxial

A deformação resultante da tensão aplicada nos materiais porosos foi analisada por meio do ensaio de compressão mecânica uniaxial, em uma máquina de ensaio universal DL3000 da marca EMIC. O ensaio foi realizado a partir de adaptação do método ASTM D695-23 e baseado na metodologia descrita por LOREVICE et al., 2020. O ensaio foi realizado em quintuplicata para cada condição do material. No ensaio, os corpos de prova foram comprimidos a $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ utilizando uma célula de carga de 5000 N e limite de deformação de 15 mm.

4.5.4 Teste de absorção de água

A variação da massa ao longo do tempo quando o material está imerso em água foi avaliada por um período de 24h a partir da adaptação do método descrito pela ASTM D1056-2. A variação percentual de massa dos materiais foi calculada a partir da Equação (5):

$$W = \left[\frac{A - B}{B} \right] \times 100 \quad (5)$$

Em que W é a variação da massa (%), A é a massa final e B é a massa inicial do material.

4.6 Análise estatística

As análises estatísticas (médias e desvios padrão) referentes às replicatas foram realizadas utilizando o software Excel, e os gráficos plotados e analisados a partir do software OriginLab.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Primeira etapa: avaliação da influência dos tratamentos químicos nas propriedades físico-químicas da fibra de seringueira

5.1.1 Composição química e rendimento

A determinação da composição química das fibras, foi realizada com o objetivo de avaliar a eficiência dos tratamentos químicos na remoção de componentes não celulósicos. A integração dos feixes fibrilares que compõem a estrutura da fibra é resultante da presença de hemicelulose que atua como agente de ligação entre as microfibrilas, e da lignina que ocupa os espaços entre a celulose e a hemicelulose (MISHRA et al., 2018). Alguns tratamentos químicos são realizados com o intuito da quebra das ligações químicas do material lignocelulósico.

O tratamento alcalino com hidróxido de sódio possibilita a quebra de ligações éter e éster entre a lignina e a hemicelulose (complexos de lignina-carboidrato), além da quebra de ligações éster e C-C da lignina, influenciando na alteração das propriedades físicas da fibra (KIM et al., 2016). Os tratamentos químicos de branqueamento além de removerem lignina residual, eliminam compostos cromóforos, que são grupos químicos que possuem elétrons π em um sistema de ligação dupla conjugada, que se rompe na presença de oxidantes (SKEELY, 1959). Os cromóforos conferem a coloração nas fibras, e após as etapas de branqueamento observa-se visualmente o aumento da brancura das fibras (Figura 5.1). Os branqueamentos (1) e (2) aos quais a fibra de seringueira foi submetida também promovem a remoção de lignina residual, tornando a celulose mais exposta.

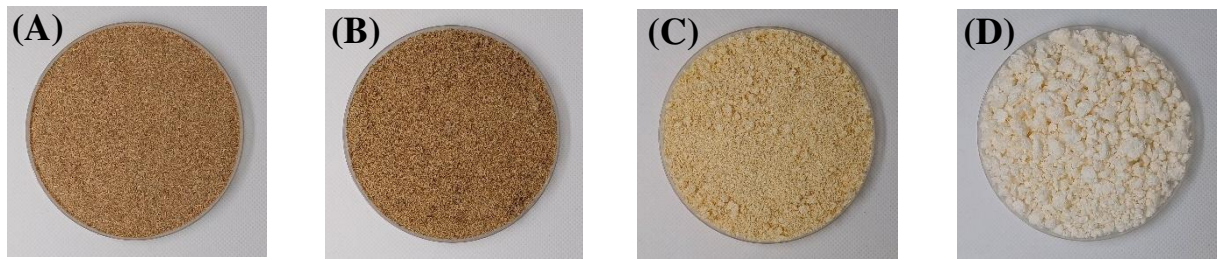


FIGURA 5.1 - Aspecto visual das fibras. (A) Fibra *in natura*, (B) Fibra mercerizada, (C) Fibra branqueada (1) e (D) Fibra branqueada (2).

A composição química da fibra da madeira de seringueira *in natura* e após os tratamentos químicos está descrita na Tabela 5.1, por meio dos teores de alfa-celulose, hemicelulose, lignina, extrativos, cinzas e umidade. Os dados referentes a composição da fibra *in natura* foram descritos por Silva (2023).

Os resultados indicam que o tratamento alcalino (mercerização) promoveu alterações na composição química das fibras dos resíduos de madeira de seringueira, ocorrendo aumento no teor de alfa-celulose, que passou de 40,1% da fibra *in natura* para 50,1% na fibra mercerizada. Essa alteração composicional pode ser atribuída à remoção parcial de hemicelulose, componente estrutural suscetível à degradação por solução alcalina.

O primeiro tratamento de branqueamento (branqueamento 1) apresentou aumento discreto no teor de alfa-celulose (52,2%), enquanto o segundo tratamento de branqueamento (branqueamento 2) apresentou aumento considerável no teor de alfa-celulose para 65,2%, devido à seletividade dos agentes oxidantes, que promovem a quebra de estruturas fenólicas e clivagem das ligações entre lignina e hemicelulose, concentrando a fração celulósica.

A redução do teor de hemicelulose é mais evidente após o branqueamento (2). Em relação à lignina, a remoção efetiva é observada após o branqueamento (2), reforçando a complexidade dessa macromolécula que apresenta resistência estrutural, típica de fibras lenhosas como a da seringueira, exigindo mais etapas de tratamentos químicos para sua completa degradação.

TABELA 5.1 – Composição química % (m/m) da fibra de madeira de seringueira *in natura* e após os tratamentos químicos.

Fibra	Alfa-celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos/Outros
<i>*In natura</i>	40,1±0,6	33,6±1,6	23,7±0,4	8,5
Mercerizada 10%	50,1±0,07	10,47±0,05	24,23±0,71	12,1
Branqueada (1)	52,2±0,31	11,48±0,12	21,19±3,37	12,2
Branqueada (2)	65,2±0,2	19,1±1,1	5,9±0,64	7,5

*Dados descritos por Silva (2023)

De acordo com a literatura, a fibra de madeira de seringueira apresenta, em média, teor de hemicelulose de 29,7% e teor de lignina de 16,2% (TUERXUN et al., 2019). No entanto, a composição lignocelulósica é dependente da idade, da espécie, tipo de solo do cultivo e partes da planta que compõem os resíduos (tronco, galhos, entre outros) (PHANTHONG et al., 2018). A fibra utilizada neste projeto corresponde ao resíduo madeireiro heterogêneo proveniente de troncos e galhos de seringueiras com 35 anos de idade, com predominância de clone RRIM 600. Essa variabilidade intrínseca do material pode justificar eventuais desvios nos valores observados experimentalmente, comparados aos valores reportados na literatura.

O rendimento percentual (m/m) dos tratamentos químicos foi determinado por meio da Equação (1). Para o tratamento alcalino observou-se um rendimento de 65%. Após o branqueamento (1) o rendimento acumulado foi de 51%, e, por fim, o branqueamento (2) teve um rendimento em torno de 42%. Esses resultados indicam que a perda de massa, atribuída à remoção dos componentes não celulósicos, ocorreu principalmente durante o tratamento alcalino, com perdas de massa adicionais, porém menos intensas, nas etapas de branqueamento,

restando predominantemente a fração celulósica mais estável e menos suscetível à degradação sob as condições empregadas.

5.1.2 Análise morfológica, estrutural e térmica das fibras

As modificações químicas resultantes dos tratamentos alcalino e branqueamentos, promoveram alterações morfológicas irreversíveis nas fibras, que podem ser observadas por meio das micrografias de MEV (Figura 5.2).

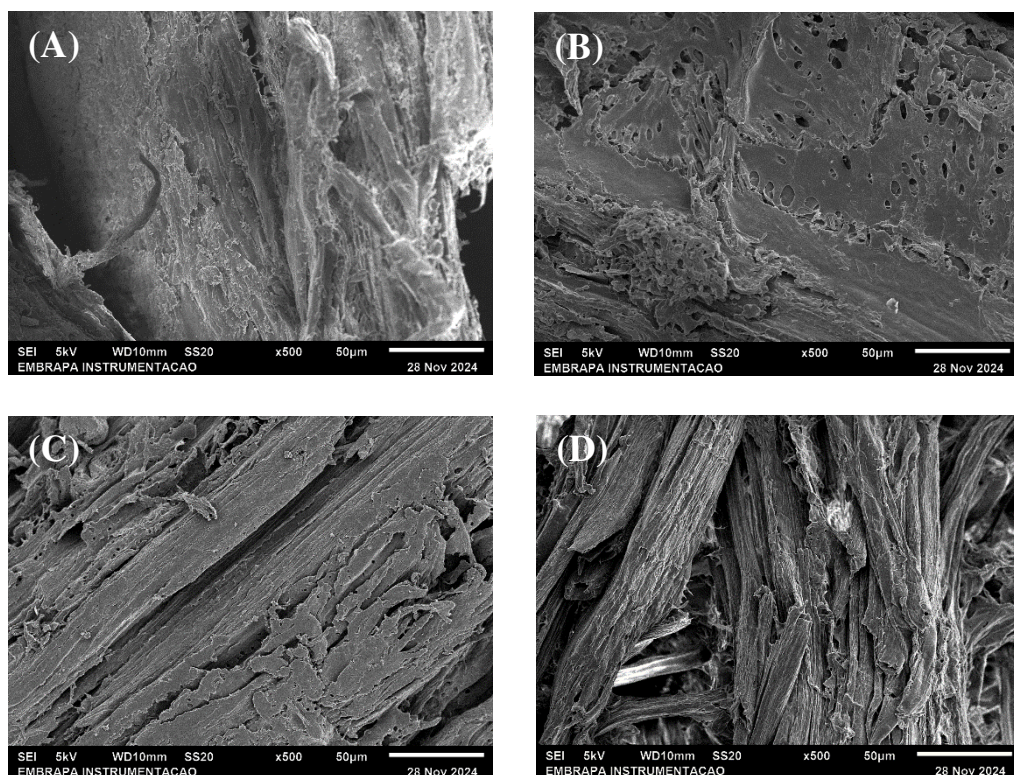


FIGURA 5.2 - Micrografias das fibras. (A) Fibra *in natura*, (B) Fibra mercerizada, (C) Fibra branqueada (1) e (D) Fibra branqueada (2).

A micrografia da fibra *in natura* (Figura 5.2A) evidencia os feixes fibrilares bastante interligados e unidos, o que se deve ao alto teor de lignina e hemicelulose presentes. O tratamento alcalino promoveu a remoção parcial de lignina e hemicelulose, assim como de ceras, pectinas, extrativos e outras impurezas, promovendo alteração superficial e surgimento de poros na fibra (Figura 5.2B) (SILVA, 2023). As micrografias das fibras submetidas aos

tratamentos de branqueamentos (1) e (2) (Figura 5.2C – D) evidenciam maior desagregação das fibrilas resultante da remoção de lignina residual (MENDES et al., 2025), aumentando a área superficial e a exposição da celulose. Portanto, a combinação dos tratamentos químicos foi efetiva na remoção de componentes não celulósicos e amorfos, que deve facilitar a obtenção de nanofibrilas de celulose (CNFs) via processamentos mecânicos (BUFALINO, 2014).

A análise dos grupos químicos presentes na fibra *in natura* e nas fibras tratadas quimicamente, foi realizada a partir de espectros obtidos por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier descritos na Figura 5.3, de forma a evidenciar as alterações químicas resultantes dos tratamentos alcalino e branqueamentos.

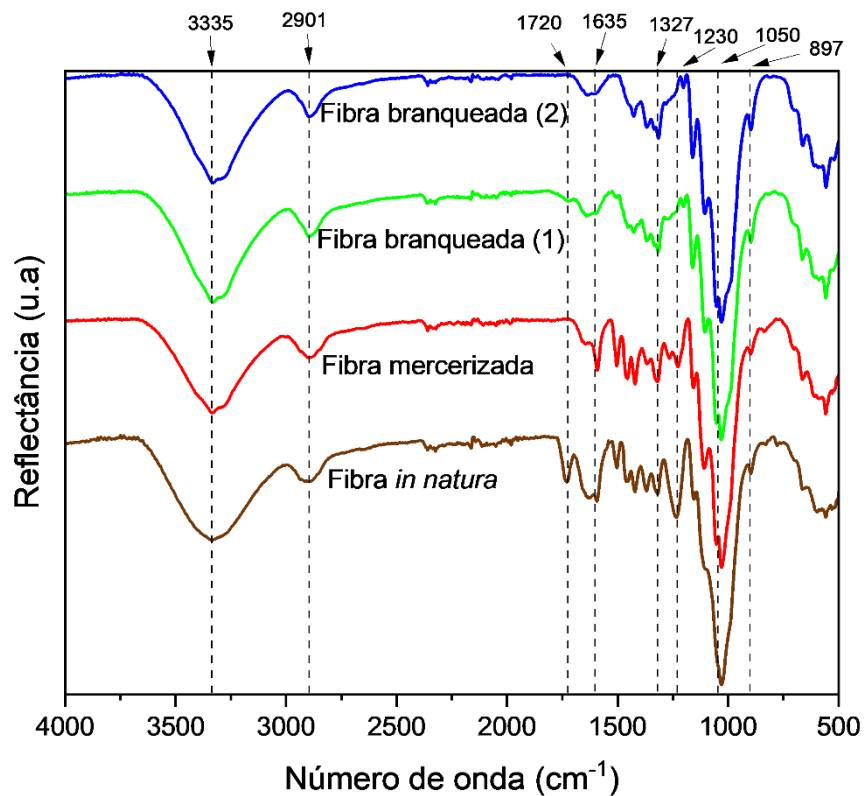


FIGURA 5.3 - Espectros obtidos por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier das fibras *in natura*, mercerizada, branqueada (1) e branqueada (2).

Os espectros apresentam similaridades para todas as condições da fibra lignocelulósica analisadas, diferindo na intensidade e supressão de algumas bandas. O estiramento da ligação O-H, característico da banda em 3335 cm^{-1} (OU et al., 2021), e o estiramento da ligação C-H referente às estruturas alifáticas (celulose, lignina e hemicelulose) é característico da banda em 2901 cm^{-1} (DITZEL et al., 2017), são observados nos espectros de todas as condições da fibra. A banda em torno de 1720 cm^{-1} observada apenas no espectro da fibra *in natura* é atribuída à deformação axial de C=O (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2000 apud BUFALINO, 2014) referente aos grupos acetil e éster-urônicos da hemicelulose, assim como às ligações éster do grupo carboxílico dos ácidos ferúlico e p-cumarílico, que compõem a estrutura da lignina (CHUAYPLOD; AHT-ONG, 2018), evidenciando a alteração da composição química após o tratamento alcalino e os branqueamentos. A deformação da ligação O-H decorrente da absorção de água é observada em todos os espectros na banda de 1635 cm^{-1} (DITZEL et al., 2017), porém, há uma diferença na intensidade das bandas, apresentando maior intensidade na fibra *in natura*, que pode estar relacionado ao estiramento de ligações C=C do anel aromático da estrutura da lignina (TUERXUN et al., 2019; FLAUZINO NETO et al., 2013). A vibração dos grupos $-\text{CH}_2$ da celulose é observada na banda de 1327 cm^{-1} (ROSA et al., 2010; LI et al., 2015; NASCIMENTO et al., 2016; CHUAYPLOD, 2018; TUERXUN et al., 2019). A banda em 1230 cm^{-1} aparece somente no espectro da fibra *in natura*, e pode ser atribuída à deformação axial de C-C no anel aromático guaiacil (NASCIMENTO et al., 2016) e à vibração de estiramento C-O (OU et al., 2021; VEBER et al., 2023). As bandas em 1050 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento C-O-C e 897 cm^{-1} (ligações β -glicosídicas), são correspondentes a estrutura química da celulose (DITZEL et al., 2017; CHEN et al., 2021; OU et al., 2021) e estão presentes em todos os espectros, evidenciando que mesmo após os tratamentos químicos este componente não foi alterado.

A regularidade estrutural de um material é capaz de difratar um feixe de raios X. Desta forma, a técnica de difração de raios X possibilita caracterizar a estrutura cristalina e determinar o índice de cristalinidade (I.C.) das fibras, a partir do espalhamento da radiação (CANEVAROLO JR, 2004). As curvas de DRX e os índices de cristalinidade da fibra *in natura* e das fibras tratadas quimicamente estão descritos na Figura 5.4 (A e B).

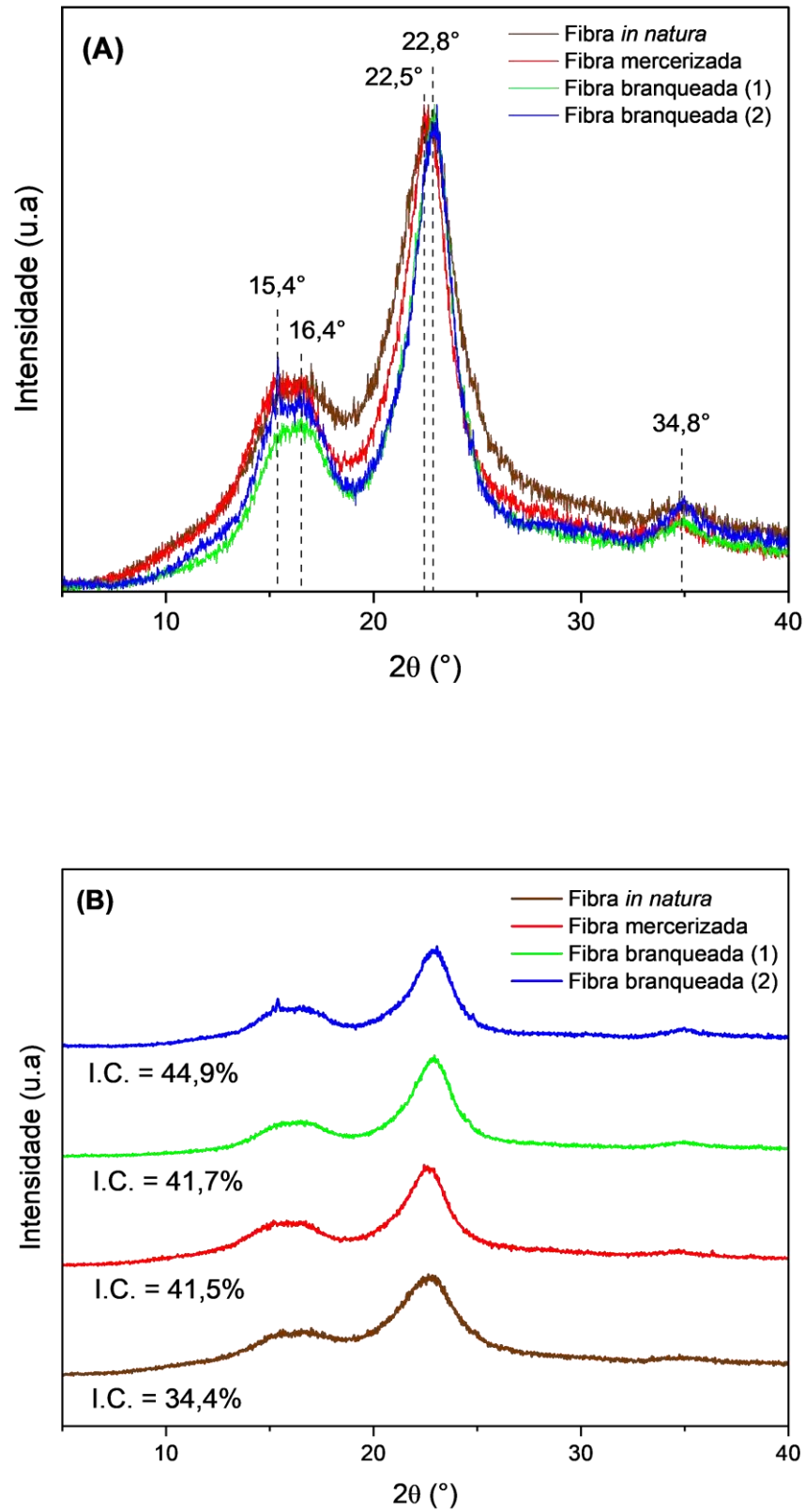


FIGURA 5.4 - Curvas de difração de raios X das fibras. (A) Picos cristalográficos (B) Índices de cristalinidade.

Os difratogramas apresentam características de material celulósico. Os picos com ângulos de difração 2θ em torno de 15° correspondem a planos (110), em torno de $22,5^\circ$ ao plano (200) e $34,8^\circ$ ao plano (004) (BILATTO et al., 2020; MENDES et al., 2025). Os planos cristalográficos identificados são correspondentes à celulose tipo I (nativa), que apresenta regiões altamente ordenadas interligadas por regiões amorfas, sendo este o polimorfo da celulose que apresenta maior resistência mecânica (SILVA, 2023).

O índice de cristalinidade (I.C.) aumentou de 34% da fibra *in natura* para 44,9% para a fibra branqueada (2) (Figura 5.4B). Desta forma, observa-se que o tratamento alcalino e os branqueamentos foram eficazes na remoção de componentes amorfos da fibra, como lignina e hemicelulose, preservando a estrutura cristalina da celulose (MENDES et al., 2025).

A estabilidade térmica das fibras antes e após serem tratadas quimicamente, foi analisada por meio da variação de massa em função da temperatura, através da técnica de termogravimetria (CANEVAROLO JR, 2004). As curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas primeira (DTG) foram obtidas em atmosfera inerte (Figura 5.5A) e oxidativa (Figura 5.5B) e são apresentadas a seguir:

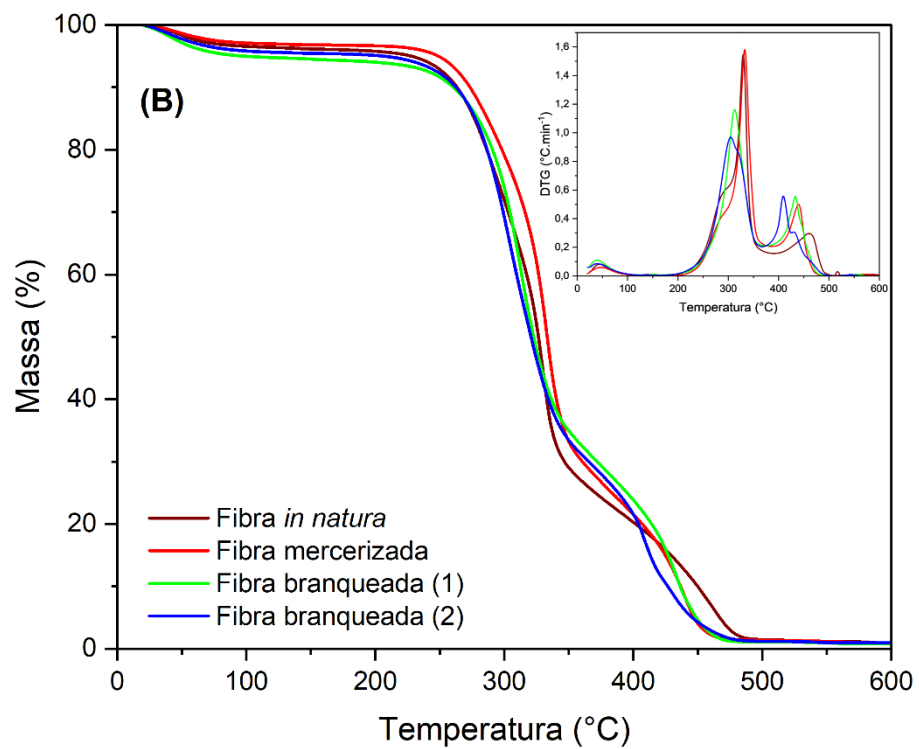
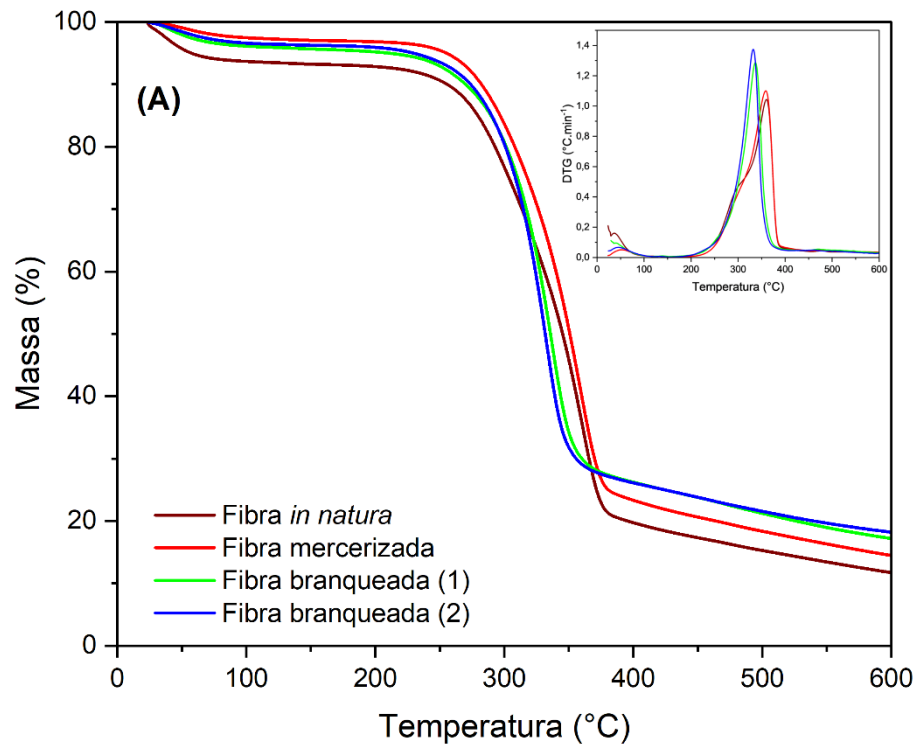


FIGURA 5.5 - Curvas TG/DTG das fibras *in natura*, mercerizada, branqueada (1) e branqueada (2). (A) Atmosfera inerte e (B) Atmosfera oxidativa.

O comportamento térmico das fibras lignocelulósicas apresentou alterações quando submetidos às diferentes condições de atmosfera (inerte e oxidativa). A temperatura de início de degradação térmica (T_{onset}) é maior em atmosfera inerte quando comparada à atmosfera oxidativa (Tabela 5.2). Os picos das curvas de DTG fornecem a temperatura (T_{pico}) em que a taxa de variação de massa é máxima (CANEVAROLO JR, 2004). Observa-se que os picos onde a taxa de variação de massa é máxima são maiores em atmosfera inerte quando comparados à atmosfera oxidativa, pois nesta última o material está sujeito a reações de oxidação que possibilitam a formação de subprodutos que influenciam no processo de degradação térmica do material e no teor de resíduo final (RUVOLO FILHO; MARCONCINI, 2007).

A perda de massa inicial observada em ambas as atmosferas, correspondem a vaporização da umidade e liberação de produtos voláteis das fibras (CANEVAROLO JR, 2004; MENDES et al., 2025). As curvas de DTG apresentam um ombro evidente para a fibra *in natura* e um ombro discreto para a fibra mercerizada na faixa de temperatura de 280-320 °C, correspondente à degradação da hemicelulose, mais vulnerável termicamente quando comparada a lignina e celulose devido à sua estrutura molecular (SHEBANI et al., 2008; OU et al., 2021). A ausência desse ombro nas fibras branqueada (1) e branqueada (2) indica a efetiva diminuição desse constituinte após os tratamentos de branqueamento. O processo de degradação posterior corresponde à pirólise da celulose (OU et al., 2021; WANG et al., 2020), enquanto em atmosfera oxidativa ocorre a combustão dos subprodutos na etapa final de decomposição térmica descrita.

A temperatura de início de degradação da fibra mercerizada indica maior estabilidade térmica quando comparada às outras fibras, esse comportamento está relacionado com a remoção de hemicelulose e presença de lignina residual após o tratamento alcalino, já que esta é removida efetivamente somente após os branqueamentos (POLETO et al., 2012; MENDES et al., 2025).

A presença de anéis aromáticos e ligações duplas entre carbonos na estrutura da lignina lhe confere maior estabilidade térmica (BILATTO et al., 2020), desta forma a presença desse componente no material lignocelulósico protege a celulose da decomposição térmica (MENDES et al., 2025). A redução dos teores de lignina nas fibras branqueada (1) e branqueada (2) está em concordância com a diminuição da temperatura de início de degradação (Tabela 5.2).

A quantidade significativa do teor de resíduos observado nas curvas de TG em atmosfera inerte corresponde à presença de cinzas, lignina e outros produtos resultantes da degradação térmica (KARGARZADEH et al., 2012). O baixo teor de resíduos em atmosfera oxidativa está relacionado com a presença de oxigênio que favorece a combustão do resíduo (SHEN et al., 2013; MA et al., 2018).

TABELA 5.2 – Temperaturas que descrevem a estabilidade térmica das fibras e o resíduo % (m/m) ao final do evento térmico.

Amostra	Atmosfera	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	Resíduo % (m/m)
Fibra <i>in natura</i>	Inerte	240	361	9
	Oxidante	230	329	0,8
Fibra mercerizada	Inerte	250	358	11
	Oxidante	240	333	0,7
Fibra branqueada (1)	Inerte	232	337	15
	Oxidante	225	314	0,7
Fibra branqueada (2)	Inerte	225	332	16
	Oxidante	220	304	0,7

A análise do comportamento térmico das fibras possibilita avaliar o seu potencial para sua utilização na obtenção de novos materiais, sem que estas sofram decomposição térmica durante o processamento. Os resultados da análise termogravimétrica indicam que a modificação na composição química das fibras após as etapas de tratamentos químicos interfere em sua estabilidade térmica e indicam um bom desempenho térmico até 200 °C.

5.2 Segunda etapa

A obtenção da nanofibrilas de celulose por via mecânica, a partir de resíduos madeireiros de seringueira são resultantes de desfibrilação, que ocorre devido ao processamento mecânico, que as fibras são submetidas (BUFALINO, 2014). A desfibrilação contribui para a desagregação dos feixes fibrilares, e as alterações de tamanho e morfologia das fibras são irreversíveis, aumentando o potencial de ligação química (NAKAGAITO; YANO, 2004 apud BUFALINO, 2014).

5.2.1 Potencial Zeta e rendimento

As suspensões contendo as CNFs (Figura 5.6 – à esquerda) obtidas por via mecânica apresentaram colorações distintas. Observa-se que a suspensão de CNF mercerizada (Figura 5.6A) apresentou coloração marrom, devido ao maior teor de lignina residual, reduzido após os tratamentos de branqueamento, conferindo maior brancura às suspensões de CNFs branqueada (1) e (2) (Figura 5.6B e 5.6C).

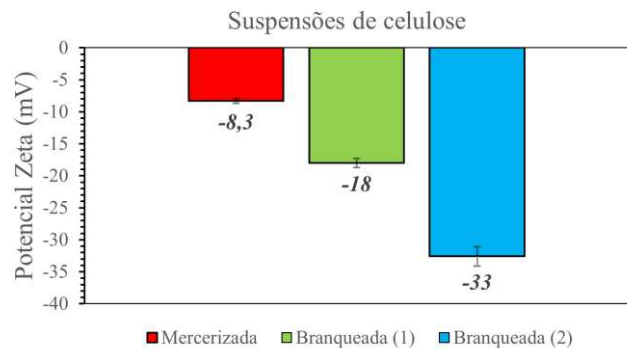
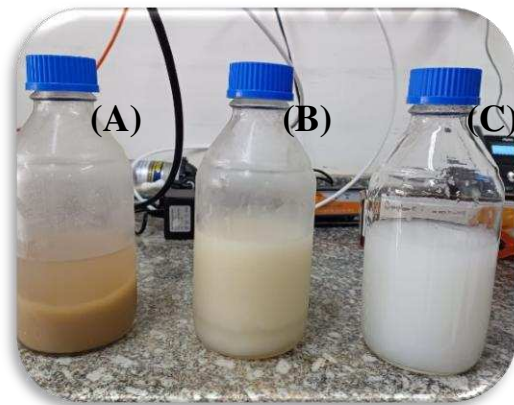


FIGURA 5.6 – Suspensões de celulose contendo CNFs (à esquerda). (A) CNF mercerizada; (B) CNF branqueada (1) e (C) CNF branqueada (2); Potencial Zeta das suspensões (à direita).

O aspecto visual das suspensões após um mês em repouso armazenadas em geladeira (5 °C) apresenta algumas diferenças que podem ser atribuídas à estabilidade coloidal. Enquanto a suspensão da CNF mercerizada apresenta duas fases visíveis (a olho nú), devido à sedimentação das partículas suspensas, as suspensões das CNFs branqueada (1) e branqueada (2) possuem aspecto de gel, no entanto a suspensão da CNF branqueada (1) apresenta uma fase líquida intermediária discreta.

A estabilidade coloidal das suspensões decorre do grau de repulsão eletrostática entre partículas dispersas (HERRERA et al., 2018; TROVAGUNTA et al., 2021) e pode ser avaliada por meio do potencial Zeta. Segundo a literatura a estabilidade das suspensões podem ser classificadas em altamente instáveis ($\leq \pm 10$ mV ou altamente estáveis ($\geq \pm 30$ mV) (BATISTA et al., 2024; PADHI et al., 2025; MENDES et al., 2025).

Os resultados (Figura 5.6 – à direita) indicam que a suspensão de CNF mercerizada é altamente instável, com repulsão eletrostática ineficiente, que corrobora a sedimentação observada, enquanto a suspensão de CNF branqueada (1) é relativamente estável e a suspensão de CNF branqueada (2) é altamente

estável, devido à presença de grupos hidroxilas superficiais da celulose (MENDES et al., 2025), com maior exposição nas fibras branqueadas decorrentes dos branqueamentos, eficazes na remoção de lignina residual.

O maior rendimento percentual das suspensões contendo CNFs obtidas por desfibrilação mecânica, a partir das fibras tratadas quimicamente (Figura 5.7) foi da CNF mercerizada (91,5%), no entanto, a maior eficiência de obtenção de nanofibrilas foi de CNF branqueada (2). Observa-se por meio das micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) e das imagens de microscopia de força atômica (AFM), que para CNF branqueada (2) é maior a ocorrência de nanofibrilas individualizadas e de menor diâmetro, quando comparadas com a CNF mercerizada, indicativo de que a eficiência de obtenção de CNF a partir de resíduo madeireiro de seringueira é maior quando o teor de lignina é menor. Além disso, para uma mesma condição de preparo das suspensões de fibras, a obtenção de CNF mercerizada exigiu maior número de ciclos (120 ciclos) no moinho do que a CNF branqueada (2) (40 ciclos).

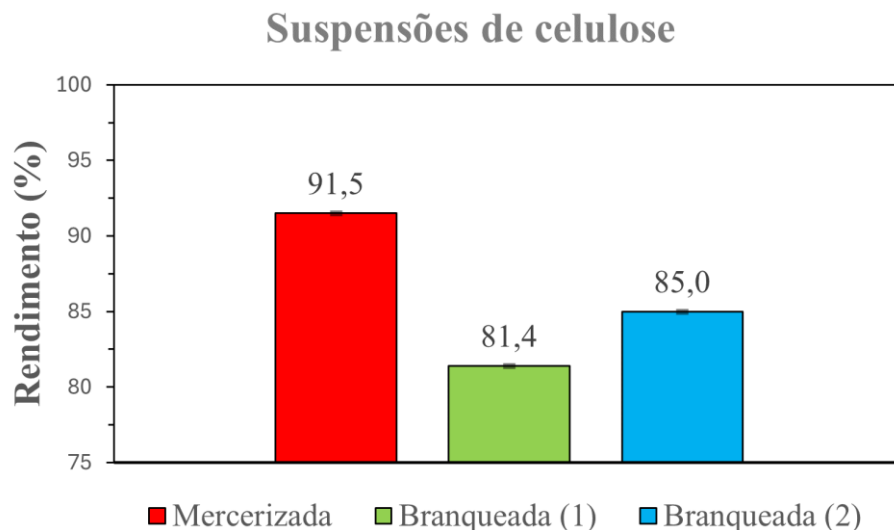


FIGURA 5.7 - Rendimento percentual das suspensões de celulose.

5.2.2 Morfologia e diâmetro médio das nanofibrilas de celulose

A obtenção de CNFs por via mecânica demanda intenso processamento das fibras, desta forma os pré-tratamentos químicos são empregados para remoção dos componentes não celulósicos, viabilizando a desfibrilação mecânica (SIRÓ; PLACKETT, 2010). As micrografias de MEV-FEG (Figura 5.8) permitem avaliar a morfologia das estruturas presentes nas suspensões obtidas a partir das fibras tratadas quimicamente.

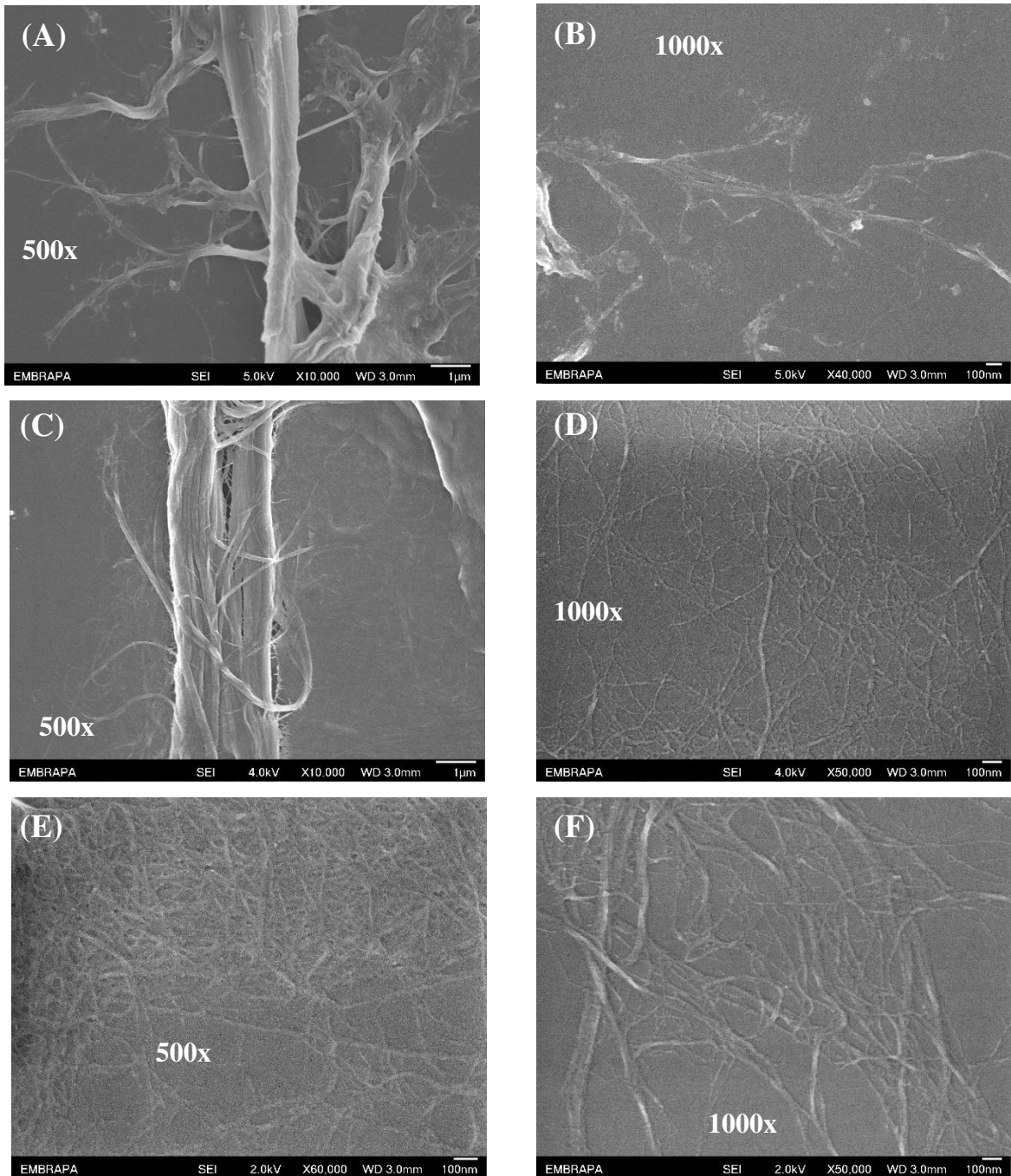


FIGURA 5.8 - Micrografias das nanofibrilas de celulose. (A) e (B) CNF mercerizada; (C) e (D) CNF branqueada (1); (E) e (F) CNF branqueada (2), diluições de 500x e 1000x, respectivamente.

As micrografias apresentam emaranhamento de estruturas fibrilares, características de nanofibrilas de celulose obtidas por desfibrilação mecânica, e o

intenso entrelaçamento e sobreposição observados podem ser atribuídos à presença de grupos hidroxilas superficiais que interagem fortemente (SIRÓ; PLACKETT, 2010; MENDES et al., 2025) As suspensões de CNFs não são homogêneas, uma vez que é possível identificar visualmente estruturas com diferentes espessuras, que podem ser atribuídas à nanofibrilas individualizadas e feixes de nanofibrilas, além de fragmentos de fibras maiores que não sofreram efetiva fibrilação (SIRÓ; PLACKETT, 2010).

As CNFs obtidas a partir das fibras branqueadas apresentam estruturas menos espessas e mais alongadas comparadas a CNF resultante da fibra mercerizada, que apresenta feixes fibrilares mais espessos do qual se desprendem algumas estruturas menos espessas. Tal fato se deve à maior exposição da celulose nas fibras branqueadas, resultante da efetiva remoção dos componentes não celulósicos por meio dos pré-tratamentos químicos, influenciando também na redução do número de ciclos de passagem no moinho necessários para obtenção de CNFs.

As imagens obtidas por microscopia de força atômica (AFM) (Figura 5.9A – C) confirmou a presença de nanofibrilas de celulose nas suspensões, e possibilitou a realização de medidas que forneceram as distribuições de diâmetro e diâmetro médio para cada condição (Figura 5.9D – F).

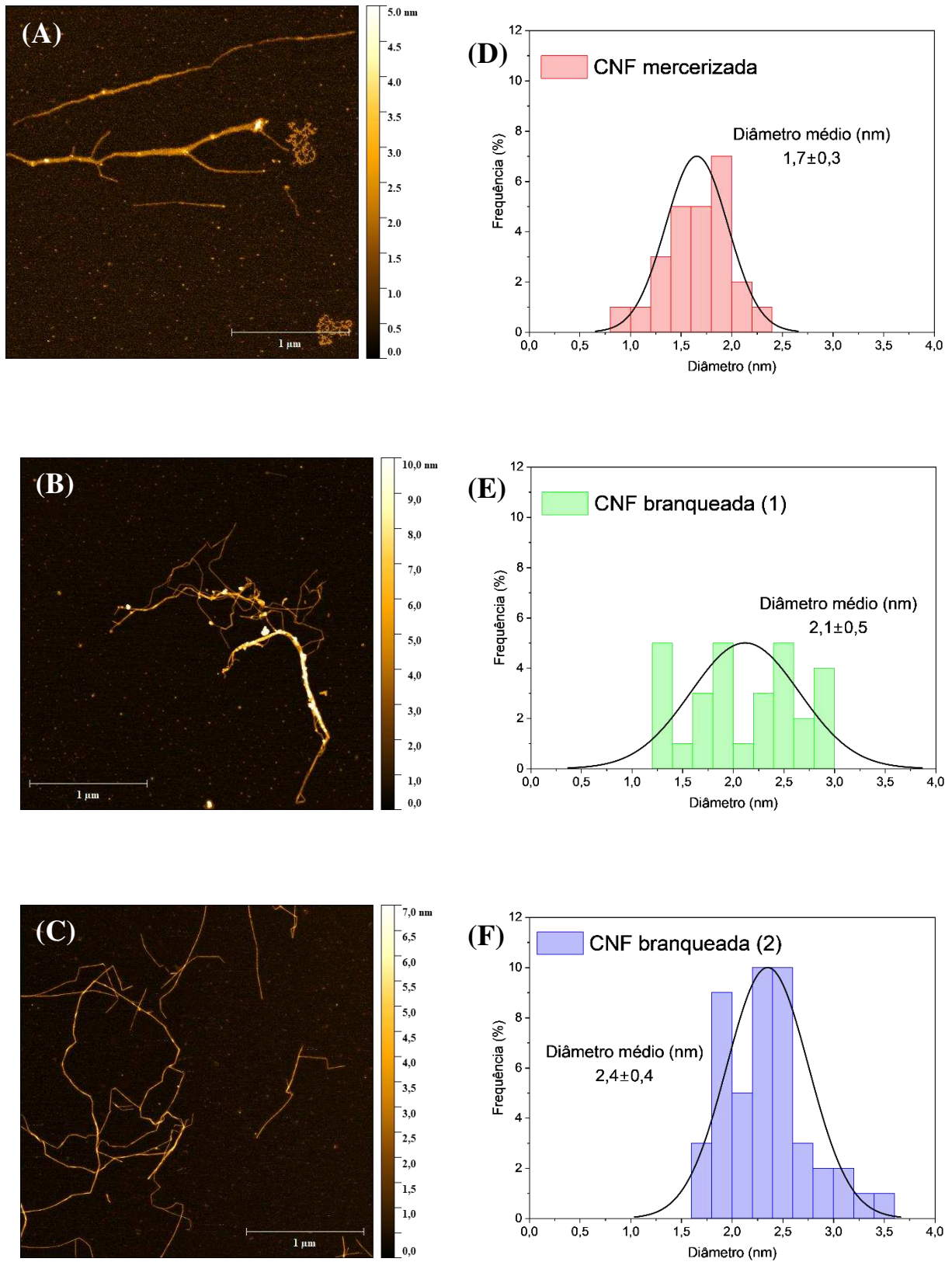


FIGURA 5.9 - Imagens de microscopia de força atômica das suspensões (A – C) e distribuição de diâmetros das nanofibrilas de celulose (D – F).

As diferenças observadas tanto na estrutura, quanto nos diâmetros médios das CNFs refletem a influência das etapas de pré-tratamento e o grau de fibrilação. A CNF mercerizada é resultante do processamento mecânico mais intenso (120 ciclos) e apresentou o menor valor de diâmetro médio ($1,7\pm 0,3$ nm), enquanto a CNF branqueada (2), obtida resultante de fibrilação menos intensa (40 ciclos) apresentou o maior valor de diâmetro médio ($2,4\pm 0,4$ nm). Observa-se nas imagens o entrelaçamento entre fibrilas, que dificultou a identificação de suas extremidades, inviabilizando a determinação de seus comprimentos (BUFALINO, 2014; MENDES et al., 2025). Tal comportamento pode ser atribuído ao processo de secagem da suspensão, a alta área superficial, e às interações decorrentes da presença dos grupos hidroxilas superficiais (MENDES et al., 2025).

Os resultados demonstram a eficácia de obtenção de nanofibrilas de celulose por via mecânica, e corroboram a importância de ajustes dos parâmetros experimentais para uma desfibrilação efetiva que resulte em CNFs com propriedades estruturais e térmicas adequadas para aplicações como agentes de reforço em nanocompósitos.

5.2.3 Análise estrutural e térmica das nanofibrilas de celulose

O material celulósico das suspensões foi liofilizado para caracterização estrutural e térmica. Os grupos químicos presentes nas nanofibrilas de celulose obtidas a partir das fibras tratadas quimicamente foram caracterizados por meio de espectros obtidos por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) descritos na Figura 5.10, para avaliar possíveis alterações químicas resultantes dos processamentos.

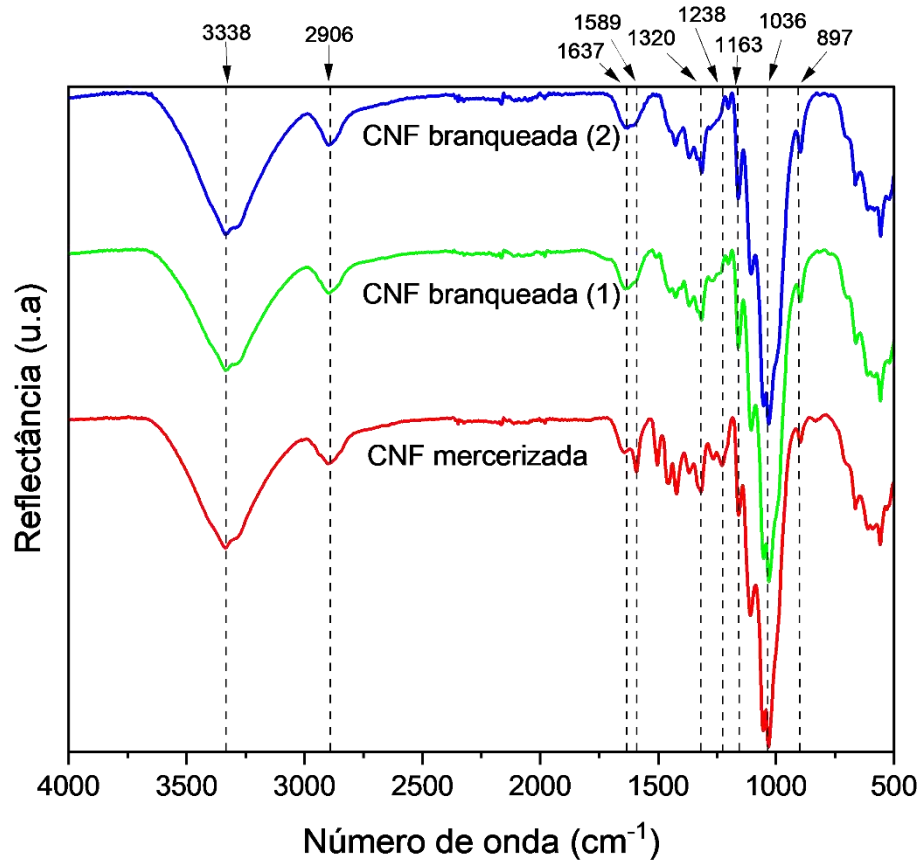


FIGURA 5.10 - Espectros obtidos por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier das nanofibrilas.

Os espectros apresentam bandas características de material lignocelulósico nas três condições de CNFs obtidas por via mecânica. As bandas características da celulose são observadas em 3338 cm^{-1} atribuída ao estiramento de ligações O-H (OU et al., 2021), em 1320 cm^{-1} associada à deformação angular simétrica fora do plano dos grupos $-\text{CH}_2$ (ROSA et al., 2010; LI et al., 2015; NASCIMENTO et al., 2016; CHUAYPLOD, 2018; TUERXUN et al., 2019) e a banda em 1163 cm^{-1} apresenta um discreto aumento na intensidade da CNF mercerizada para a CNF branqueada (2) atribuída à vibração de estiramento C-O-C em anéis de celulose (LIU et al., 2017), evidenciando a redução dos teores dos componentes não celulósicos devido aos pré-tratamentos químicos. A banda observada em 2906 cm^{-1} é característica do estiramento C-H de estruturas de

celulose, lignina e hemicelulose (DITZEL et al., 2017). A redução de intensidade da banda em 1589 cm^{-1} , da CNF mercerizada para as CNFs branqueadas, indicam a efetiva remoção de lignina residual decorrente dos branqueamentos da fibra, pois esta banda é característica da vibração esquelética de C=C de anéis aromáticos da lignina (ROSA et al., 2010). Em torno de 1238 cm^{-1} observa-se uma banda nos espectros das fibras in natura e mercerizada, assim como no espectro da CNF mercerizada, correspondente a lignina (NASCIMENTO et al., 2016; OU et al., 2021; VEBER et al., 2023).

As principais bandas correspondentes a material lignocelulósico observadas nos espectros das fibras mantiveram-se presentes nos espectros das CNFs, demonstrando que a desfibrilação mecânica não promoveu alteração nos grupos químicos e a estrutura da celulose manteve-se preservada.

As curvas de DRX (Figura 5.11A) obtidas para as CNFs apresentam os mesmos picos cristalográficos correspondentes à celulose tipo I observados nas fibras, no entanto, para as nanofibrilas observa-se o surgimento de um pico com difração $2\theta=12,4^\circ$ característico da celulose tipo II (NOVO et al., 2015; FLAUZINO NETO et al., 2013) indicando a ocorrência de conversão estrutural de celulose I em celulose II após a desfibrilação mecânica. Não foi observado nas fibras, rearranjo estrutural resultante do tratamento alcalino com NaOH 10%, e nem o pico cristalográfico característico da celulose II (SHARMA et al., 2015; RAMBABU et al., 2016; DIAS et al., 2019; BATISTA et al., 2024), e a ausência do pico cristalográfico característico da celulose II nas fibras decorre de sua estrutura mais compacta que limita a difusão do álcali. No entanto, a desfibrilação mecânica promoveu individualização das nanofibrilas e o cisalhamento do processo pode ter favorecido a conversão da celulose I em celulose II.

A desfibrilação mecânica promove a individualização das nanofibrilas de celulose por meio de intensa força de cisalhamento, conseqüentemente é possível que ocorra a ruptura dos domínios cristalinos da celulose (MENDES et al., 2025). Os valores de I.C. (Figura 5.11B) das CNFs são

discretamente menores quando comparados às fibras, indicando que o processo mecânico afetou a cristalinidade do material. O menor valor de I.C. é observado para a CNF mercerizada, que pode estar relacionado aos teores de constituintes não celulósicos presentes, além da fibrilação excessiva decorrente do número de ciclos de passagem no moinho (120 ciclos), enquanto a CNF branqueada (2) apresenta o maior I.C. dentre as CNFs, devido ao baixo teor de lignina residual, decorrente da efetiva remoção após as etapas de branqueamento, contribuindo para maior exposição das regiões cristalinas da celulose, reduzindo o número de ciclos (40 ciclos) necessários para uma desfibrilação efetiva.

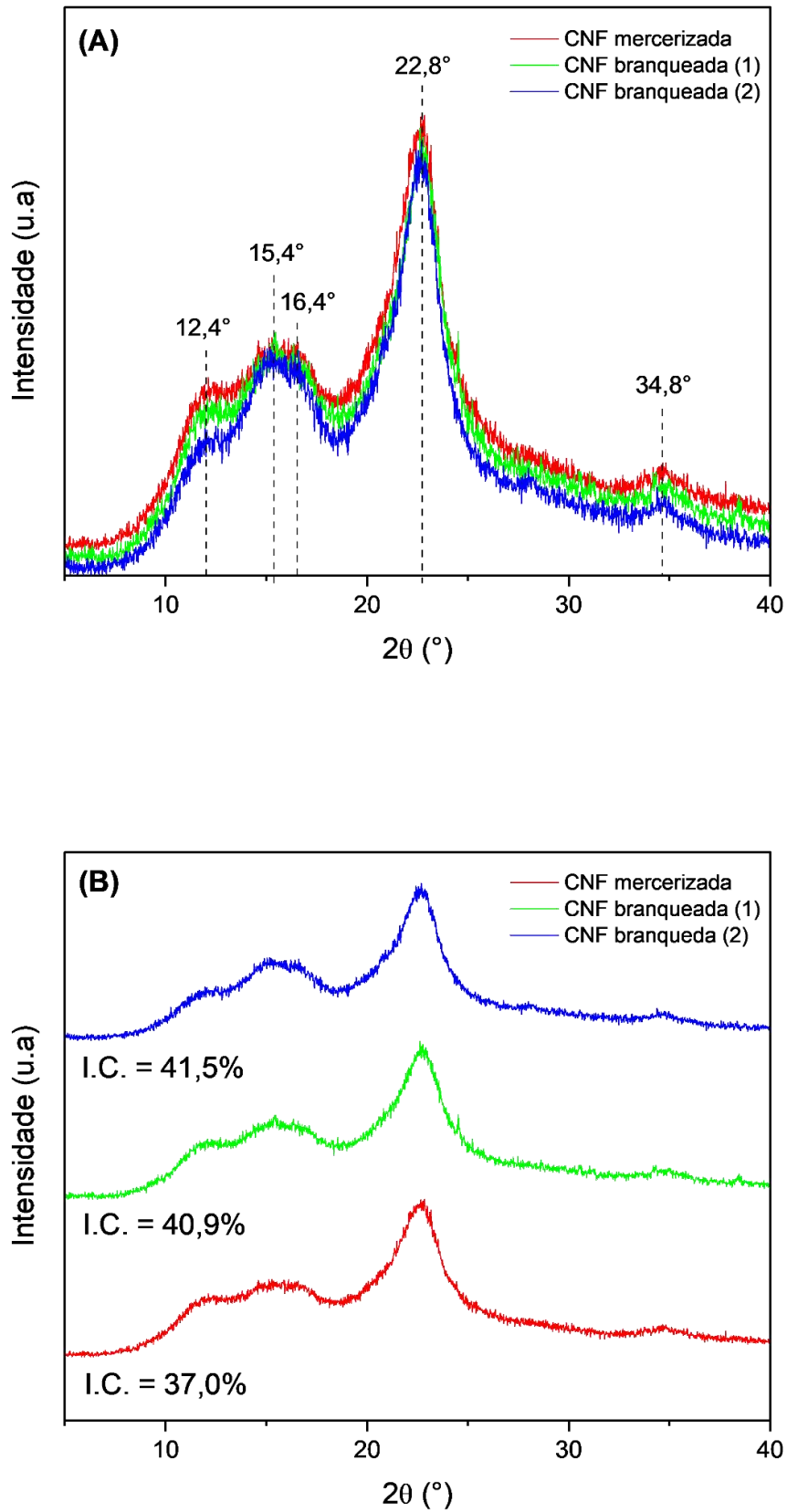


FIGURA 5.11 - Curvas de difração de raios X das CNFs. (A) Picos cristalográficos (B) Índices de cristalinidade.

A estabilidade térmica das CNFs obtidas por via mecânica a partir das fibras tratadas quimicamente foi avaliada em atmosferas inerte e oxidativa, por meio de curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas primeira (DTG) descritas na Figura 5.12.

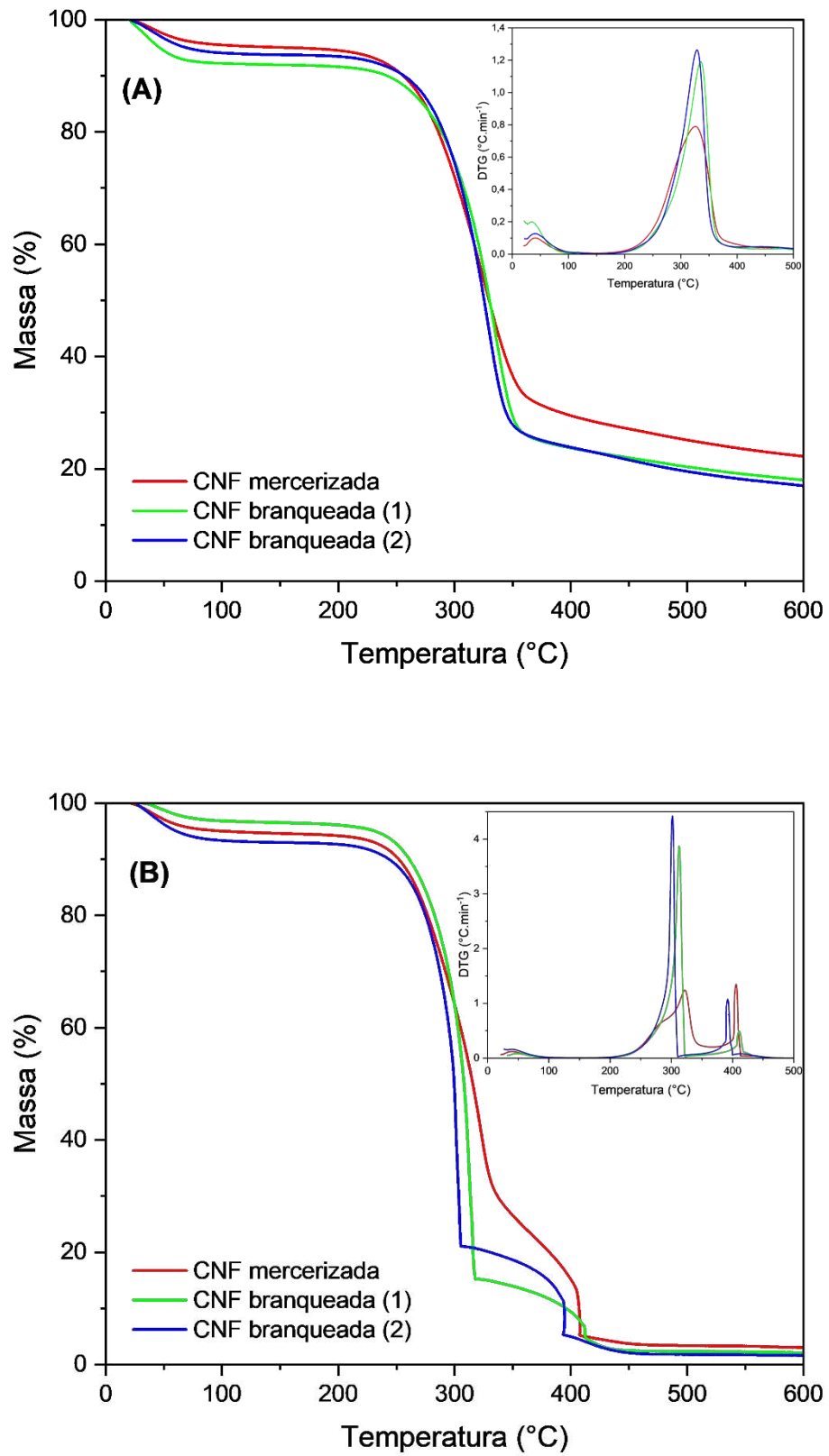


FIGURA 5.12 - Curvas TG/DTG das nanofibrilas de celulose. (A) Atmosfera inerte e (B) Atmosfera oxidativa.

As CNFs apresentaram algumas alterações no comportamento térmico (Tabela 5.3) quando comparadas às fibras. A temperatura de início de degradação em atmosfera inerte aumenta da CNF mercerizada para a CNF branqueada (2), indicando maior estabilidade térmica desta última, que pode ser atribuída ao menor teor de constituintes não celulósicos e maior cristalinidade (POLETTO et al., 2012), resultante dos tratamentos químicos e da fibrilação mecânica. Em atmosfera oxidativa, a ocorrência de reações de oxidação influencia na redução das temperaturas de início de degradação.

Em atmosfera inerte, a decomposição térmica da CNF mercerizada tem início em temperatura menor comparada à fibra mercerizada. A fibrilação mecânica pode ocasionar encurtamento das fibrilas e aumento da área superficial, além da fragmentação parcial da lignina, diminuindo seu efeito estabilizador (MENDES et al., 2025). Portanto, o maior número de ciclos de passagem no moinho para obtenção da CNF mercerizada pode justificar o início de sua degradação térmica em temperatura menor, assim como o maior teor de resíduo ao final do evento térmico comparado à fibra mercerizada. A CNF branqueada (2) em atmosfera inerte apresentou início de degradação em 243 °C, indicando maior estabilidade térmica em comparação à fibra branqueada (1) que apresentou início de degradação em 225 °C.

A análise da curva de DTG para a CNF mercerizada em atmosfera inerte indica que a decomposição térmica ocorreu de forma gradual sem apresentar “degraus” na medida. No entanto, em atmosfera oxidativa, observamos que a degradação independentemente da amostra apresentou “degraus” nas curvas TG que se reflete em picos nas curvas DTG, indicando possíveis interferências externas nas medidas.

TABELA 5.3 – Temperaturas que descrevem a estabilidade térmica das CNFs e o resíduo % (m/m) ao final do evento térmico.

Amostra	Atmosfera	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	Resíduo % (m/m)
CNF mercerizada	Inerte	228	325	18
	Oxidante	230	322	2,5
CNF branqueada (1)	Inerte	238	333	16
	Oxidante	225	312	1,8
CNF branqueada (2)	Inerte	243	329	15
	Oxidante	218	301	1,5

O comportamento térmico das CNFs indica a efetividade dos tratamentos químicos na remoção dos constituintes não celulósicos, além disso, as CNFs apresentam potencial para aplicação em materiais compósitos, preservando suas propriedades até em torno de 200 °C.

5.3 Terceira etapa

5.3.1 Tamanho de partícula e potencial Zeta

A Tabela 5.4 apresenta os valores de potencial Zeta e tamanho de partícula, referentes ao látex de borracha natural do clone de seringueira RRIM 600, utilizado no desenvolvimento do material poroso, objeto de estudo deste trabalho.

TABELA 5.4 – Potencial Zeta do látex e tamanho de partículas da borracha.

Amostra	Potencial Zeta (mV)	Tamanho de partícula (nm)
Látex (RRIM 600)	-76,6±1,1	295,9±5,6

O potencial Zeta é um parâmetro utilizado para avaliar a estabilidade coloidal de um sistema, e está relacionado à tendência das partículas de se repelirem ou agregarem, tal parâmetro é determinado por meio da diferença de potencial elétrico entre a superfície das partículas coloidal e o fluido em que elas encontram-se dispersas (SILVA, 2017). O valor de potencial Zeta obtido (-76,6 mV), indica que o látex do clone RRIM 600, apresenta-se como um sistema coloidal altamente estável a um pH em torno de 10 resultante da adição de NH_4OH (SILVA et al., 2021). O aumento do pH da suspensão assegura que os complexos fosfolipídeos-proteínas carregados negativamente mantenham suas cargas elétricas, aumentando a repulsão eletrostática e conseqüentemente diminuindo a agregação das partículas de borracha, mantendo-as dispersas e conferindo a estabilidade coloidal (RIPPEL et al., 2003).

O tamanho de partículas dispersas em uma suspensão coloidal pode ser determinado pela técnica de espalhamento dinâmico da luz (DLS). As partículas em suspensão movimentam-se aleatoriamente (movimento Browniano), provocando alterações na intensidade da luz espalhada (CANEVAROLO JR, 2004), tais alterações fornecem informações sobre a velocidade de difusão das partículas, o que permite determinar o diâmetro hidrodinâmico das mesmas. O tamanho de partícula descrito na Tabela 5.4 (295,9 nm) está de acordo com a faixa de tamanho de partículas descritas na literatura de

20 – 5000 nm para o látex de borracha natural (RIPPEL et al., 2003; SILVA et al., 2021).

5.3.2 Conteúdo de borracha Seca (DRC) e conteúdo de sólidos totais (TSC)

A determinação dos teores de borracha e de constituintes não-borracha presentes no látex constitui etapa importante para análise das propriedades físico-químicas da borracha natural produzida pelo clone estudado. O teor de sólidos totais inclui proteínas, fosfolipídeos, sais minerais e borracha, enquanto o DRC corresponde somente à fração borracha, componente responsável pelas propriedades elastoméricas do material. Como descrito por Silva (2017), a porcentagem estimada dos constituintes não-borracha que compõem o látex pode ser obtida a partir da diferença entre TSC e DRC.

A presença de fosfolipídeos contribui para a presença de cargas superficiais negativas que conferem estabilidade coloidal ao sistema. No entanto, a concentração desses componentes influencia nas propriedades finais de materiais à base de látex de borracha natural. Assim, a determinação de DRC e TSC (Figura 5.13) auxiliam na avaliação da qualidade do látex utilizado como matriz para obtenção do material compósito poroso.

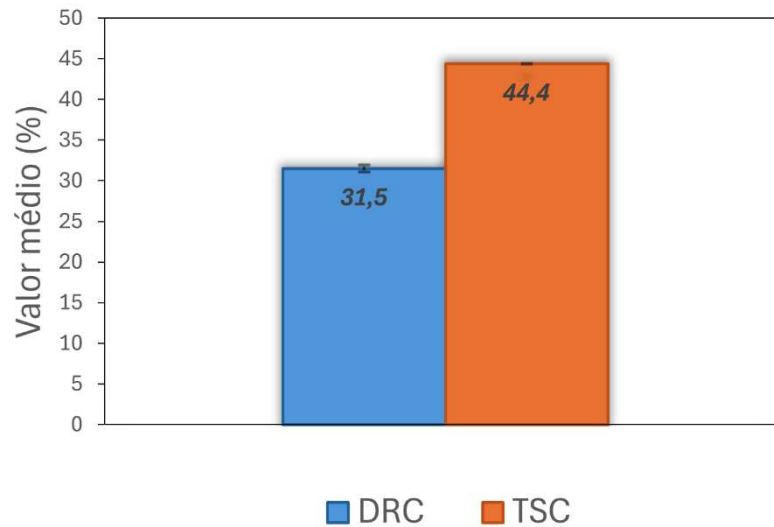


FIGURA 5.13 - Valores percentuais de DRC e TSC do látex de borracha natural do clone RRIM 600.

O valor de DRC do clone analisado está dentro da faixa de valores de 20 – 50% descritos na literatura, com classificação “acima da média” de acordo com os valores (Tabela 5.5) segundo as recomendações do Instituto de Pesquisa de Borracha da Malásia (RRIM) (YIP, 1990; SILVA et al., 2021). Valores abaixo da média podem estar associados às condições do solo de plantio, variações climáticas e idade da planta (MORENO et al., 2003), que influenciam na composição química do látex de borracha natural.

TABELA 5.5 – Classificação de valores de DRC segundo Instituto de Pesquisa de Borracha da Malásia.

Classificação	DRC (%)
Abaixo da média	31 – 34%
Dentro da média	34 – 38%
Acima da média	38%

5.3.3 Análise térmica da borracha natural

A curva do fluxo de calor em função da temperatura (Figura 5.14) obtida por DSC possibilitou determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) da borracha natural do clone RRIM 600. A T_g foi determinada usando o método da tangente, no ponto em que houve mudança na linha de base, sendo que o valor obtido para T_g foi de $-63\text{ }^\circ\text{C}$. Este valor está de acordo com a faixa de valores de $-73\text{ }^\circ\text{C}$ a $-61\text{ }^\circ\text{C}$ descritos na literatura (RIPPEL, 2005; SILVA et al., 2021).

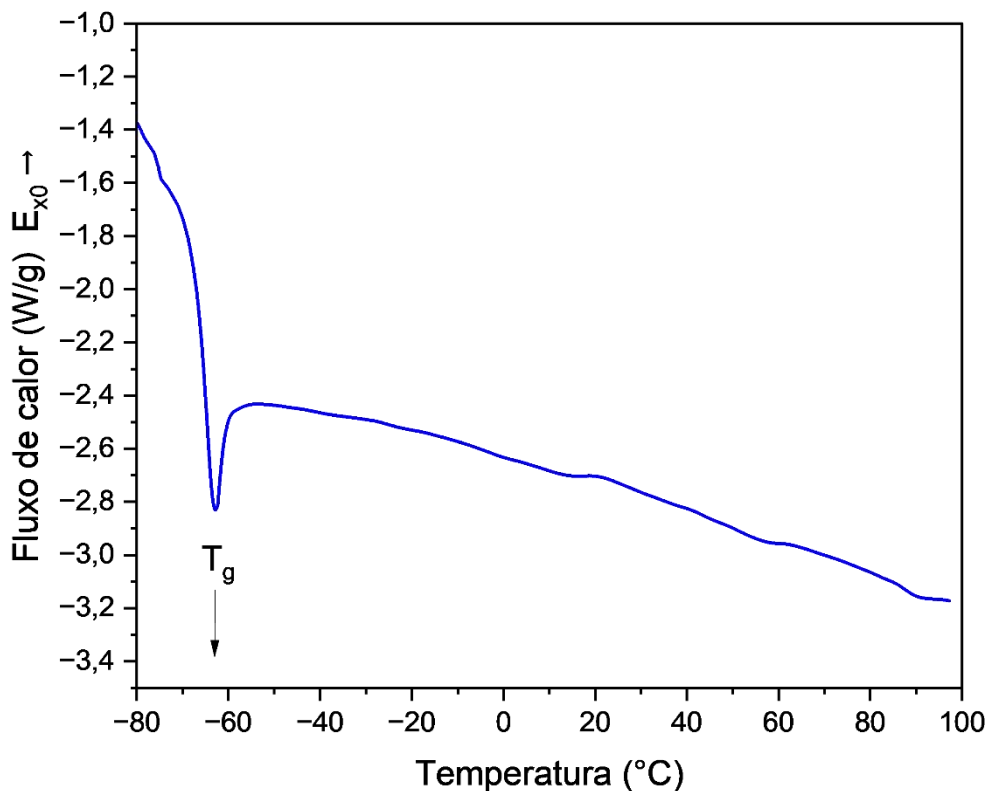


FIGURA 5.14 - Curva de calorimetria exploratória diferencial da borracha natural do clone RRIM 600.

A estabilidade térmica da borracha natural do clone RRIM 600 foi avaliada por meio do ensaio de termogravimetria, este foi realizado em duas condições: atmosfera inerte e atmosfera oxidativa. As curvas termogravimétricas

obtidas (Figura 5.15) apresentam a variação de massa da amostra em função da temperatura, possibilitando avaliar o processo de decomposição térmica do material (CANEVAROLO JR, 2004).

O processo de decomposição térmica da borracha natural ocorreu em apenas uma etapa em atmosfera inerte iniciando-se em torno de 285 °C, enquanto em atmosfera oxidativa ocorreu em mais de uma etapa, com início em torno de 260 °C (SILVA, 2017).

A temperatura em que a massa da amostra varia mais rapidamente é descrita pelo pico da DTG, com valores de 373 °C e 348 °C, em atmosfera inerte e oxidativa, respectivamente. Em atmosfera inerte entre 415 °C e 460 °C observa-se a presença de um ombro evidente na curva DTG, relacionado à lenta degradação de cadeias ou resíduos poliméricos altamente reticulados que degradam em temperaturas maiores (RIPPEL, 2005; GALIANI et al., 2013). Em atmosfera oxidativa, a DTG apresenta um segundo pico em torno de 508 °C, indicando a formação de produtos intermediários termicamente estáveis, podendo ser produtos de carbonização ou reticulação (RIPPEL, 2005; GALIANI et al., 2013; SILVA, 2017).

Ao final do processo de decomposição térmica, o teor de massa residual em ambas as atmosferas são baixos e estão em torno de 0,5%, indicando baixos teores de óxidos, carbonatos, fosfatos, silicatos metálicos e outras impurezas no látex do clone RRIM 600 (RIPPEL, 2005; SILVA, 2017).

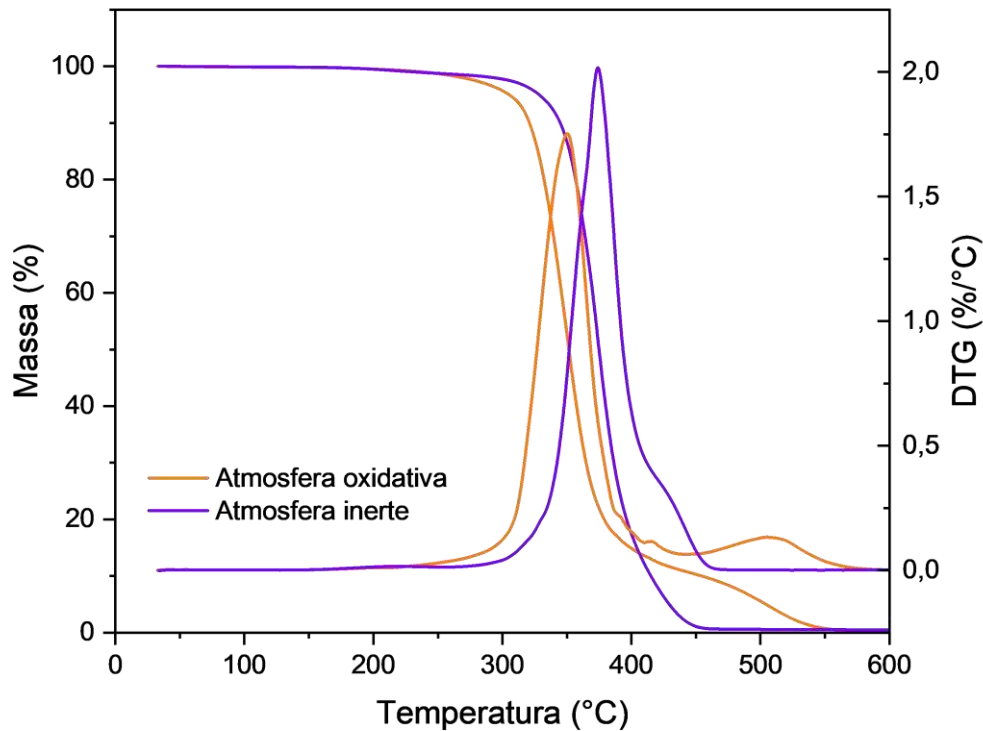


FIGURA 5.15 - Curvas TG/DTG da borracha natural do clone RRIM 600.

O início da degradação da borracha natural ocorre a uma temperatura menor quando em atmosfera oxidante, assim como a temperatura na qual a degradação ocorre mais rapidamente, evidenciando a diferença do comportamento térmico do material quando submetido a atmosferas reacionais distintas. A avaliação da estabilidade térmica da borracha sob atmosferas inerte e oxidativa é fundamental para a compreensão de seu desempenho em diferentes condições de processamento e aplicação.

5.4 Quarta etapa

5.4.1 Imagens de ressonância magnética nuclear

Os materiais porosos à base de látex de borracha natural, expandidos quimicamente por meio de bicarbonato de sódio apresentaram coloração característica de borracha natural e a presença de poros é nítida visualmente pelas

paredes externas, no entanto, a camada superficial apresenta aspecto liso característico de filme de borracha. As imagens obtidas por ressonância magnética nuclear (RMN) (Figura 5.16 – 5.19) possibilitou avaliar a estrutura interna dos materiais por diferentes planos de aquisições. Os cortes axial, coronal e sagital contribuíram de maneira complementar para a análise da estrutura interna dos materiais, permitindo avaliar a distribuição espacial dos poros e uniformidade das fases. A presença de poros interligados no interior da estrutura é resultante da formação de CO_2 gasoso liberado na decomposição térmica do NaHCO_3 quando este foi aquecido durante a mistura e durante a secagem em estufa de aquecimento.

A análise das imagens nos três planos de aquisição revela que os poros não se distribuem de forma uniforme na estrutura. Os diferentes contrastes permitiram observar a absorção de água pelos poros nos materiais com 1% de NaHCO_3 (Figura 5.16 e Figura 5.18). Nas amostras sem hidratação as partes brancas correspondem à matriz, enquanto os poros podem ser identificados pelos espaços intersticiais em preto. No entanto, quando as amostras foram analisadas imersas em água, a matriz passou a ser identificada pelas regiões em preto, e as regiões brancas demonstram a ocupação da água por entre os poros.

As imagens obtidas por RMN possibilitaram avaliar as variações estruturais dos materiais porosos, decorrentes da variação do teor de agente de expansão e da incorporação de CNF.

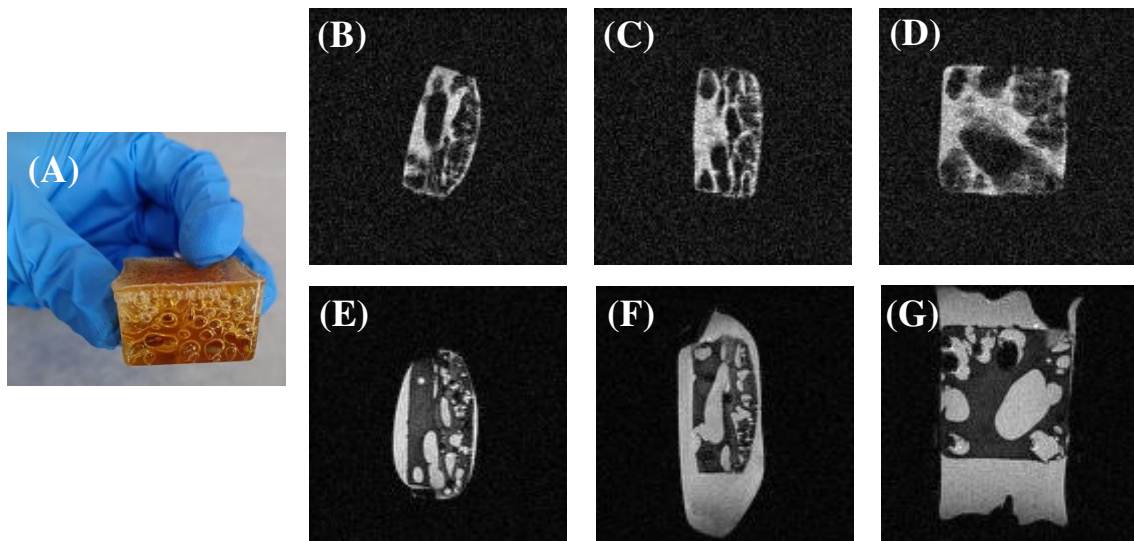


FIGURA 5.16 - Aspecto visual e RMN do material BN+1%NaHCO₃. (A) Fotografia do material; (B) Corte axial sem hidratação; (C) Corte coronal sem hidratação; (D) Corte sagital sem hidratação; (E) Corte axial com hidratação; (F) Corte coronal com hidratação e (G) Corte sagital com hidratação.

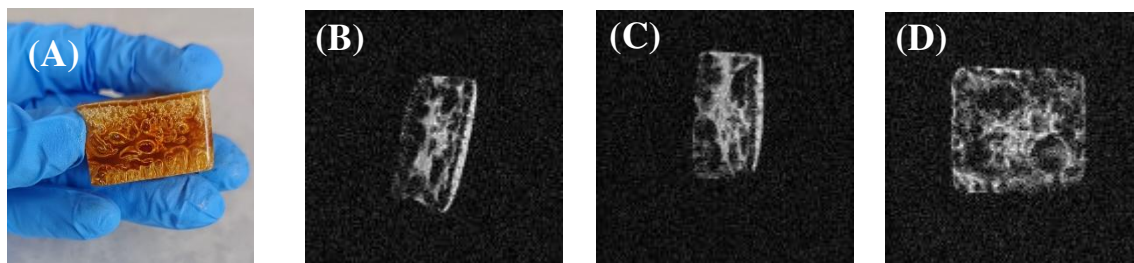


FIGURA 5.17 - Aspecto visual e ressonância magnética do material BN+3%NaHCO₃ (A) Fotografia do material; (B) Corte axial sem hidratação; (C) Corte coronal sem hidratação e (D) Corte sagital sem hidratação

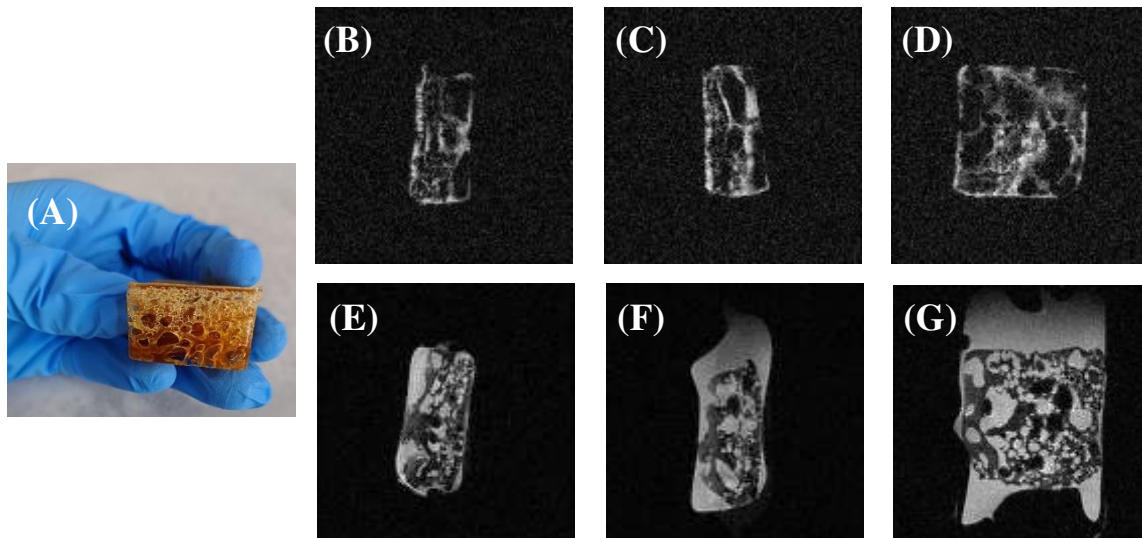


FIGURA 5.18 - Aspecto visual e RMN do material BN+1%NaHCO₃+1%CNF. (A) Fotografia do material; (B) Corte axial sem hidratação; (C) Corte coronal sem hidratação; (D) Corte sagital sem hidratação; (E) Corte axial com hidratação; (F) Corte coronal com hidratação e (G) Corte sagital com hidratação.

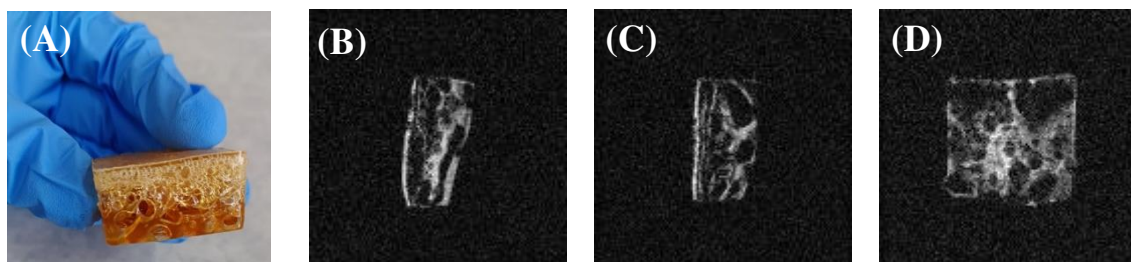


FIGURA 5.19 - Aspecto visual e ressonância magnética do material BN+3%NaHCO₃+1%CNF. (A) Fotografia do material; (B) Corte axial sem hidratação; (C) Corte coronal sem hidratação e (D) Corte sagital sem hidratação.

5.4.2 Compressão mecânica uniaxial

O efeito das concentrações de 1% e 3% de NaHCO₃, bem como da incorporação de CNF, nas propriedades mecânicas dos materiais porosos à base de látex de borracha natural foi avaliado por meio de ensaio mecânico de compressão uniaxial, cujos resultados estão descritos na Figura 5.20 e Tabela 5.6.

Observou-se que a interação entre NaHCO₃, CNF e o látex exerceu influência significativa ($p < 0,05$) sobre as propriedades analisadas, incluindo a

resistência a compressão (TS), o módulo de elasticidade (ME), a absorção de energia (e) e o coeficiente de amortecimento (C).

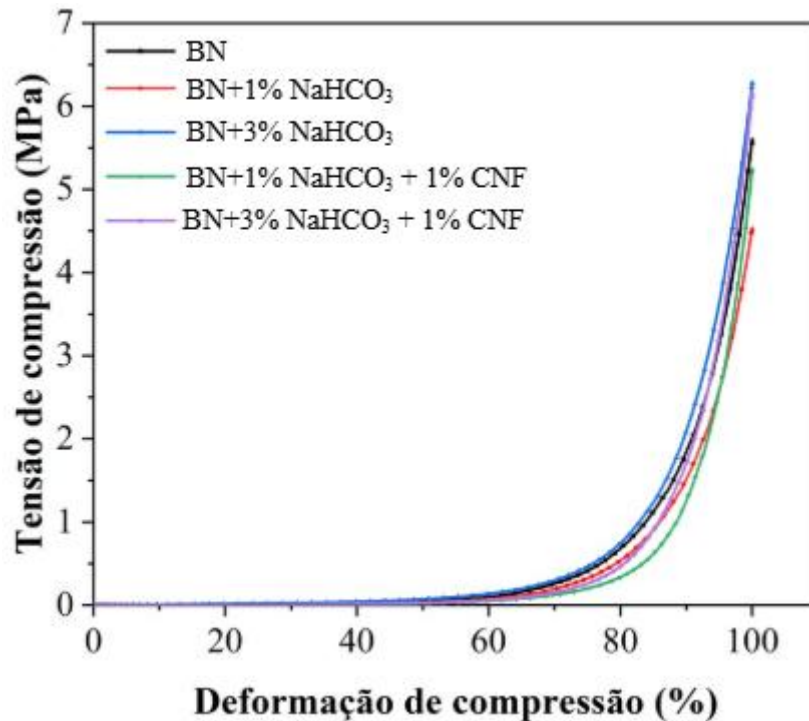


FIGURA 5.20 - Curvas de tensão-deformação à compressão de materiais compósitos porosos à base de látex de borracha natural.

TABELA 5.6 – Propriedades mecânicas, energia de absorção e coeficiente de amortecimento dos materiais porosos.

Amostras	TS (MPa)	[E] (%)	ME (MPa)			Energia de absorção ($e \times 10^{-3}$) (N.mm/mm ²)	Coeficiente de Amortecimento (C)
			20-30%	40-50%	60-70%		
Borracha	5,5±0,8 ^{ab}	100,04±0,03 ^a	0,0062±0,0110 ^a	0,008±0,001 ^a	0,09±0,01 ^{ab}	51,0±1,2 ^b	0,103±0,004 ^b
BN+1%NaHCO₃	4,6±0,2 ^b	100,01±0,03 ^a	0,0011±0,0003 ^a	0,0061±0,001 ^b	0,080±0,006 ^{bc}	42,3±1,1 ^c	0,105±0,003 ^b
BN+3%NaHCO₃	6,2±0,3 ^a	100,04±0,02 ^a	0,0012±0,0002 ^a	0,0080±0,0002 ^{ab}	0,100±0,007 ^a	37,4±1,0 ^d	0,106±0,002 ^b
BN+1%NaHCO₃+1%CNF	5,2±0,3 ^b	100,03±0,02 ^a	0,0003±0,0002 ^a	0,0042±0,0005 ^c	0,066±0,004 ^c	47,5±3,0 ^b	0,135±0,006 ^a
BN+3%NaHCO₃+1%CNF	6,2±0,6 ^a	100,03±0,03 ^a	0,0009±0,0003 ^a	0,0040±0,0009 ^c	0,080±0,01 ^{bc}	58,4±2,0 ^a	0,132±0,007 ^a

Nota: Letras sobrescritas diferentes (a, b, c, etc) na mesma coluna indicam diferenças estatisticamente significativas com $p < 0,05$ (Teste Tukey).

O desempenho em compressão é uma propriedade essencial em materiais destinados a aplicações que exigem amortecimento e absorção de impacto, pois reflete a capacidade do material de dissipar energia sob carga. Conforme apresentado na Figura 5.20, todas as amostras exibiram um comportamento tensão-deformação não linear típico de materiais elastoméricos, com uma região inicial de baixa tensão (região elástica). As formulações contendo 3% de NaHCO_3 e 3% de NaHCO_3 +1% de CNF foram as que apresentaram maior resistência à compressão (TS ~ 6,2 MPa), e inclinação mais acentuada nas regiões intermediárias de deformação, indicando uma estrutura celular mais eficiente e reforçada. Esse comportamento sugere que a combinação entre agente expensor (NaHCO_3) e reforço fibrilar (CNF) promove uma estrutura celular otimizada, com maior resistência mecânica sem perda significativa de elasticidade.

A alongação (E%) manteve valores semelhantes em todas as formulações, confirmando que a elasticidade intrínseca da borracha natural não foi comprometida, comportamento característico de elastômeros capazes de recuperar parcialmente sua forma após a remoção da carga compressiva. Dentre todos os materiais, aqueles contendo 3% de NaHCO_3 , com ou sem CNF, apresentaram as maiores TS (6,2 MPa) e absorções de energia (~60 e 48 N.mm/mm³, respectivamente), enquanto que as formulações com 1% de NaHCO_3 exibiram valores inferiores (4,6 – 5,2 MPa), coerentes com sua morfologia de células mais abertas e menor estabilidade estrutural. De acordo com Jitkokkrud et al. (2025) em espumas elastoméricas a absorção de energia é governada principalmente pela deformação elástica das paredes celulares até o limite de colapso plástico, o que explica as diferenças observadas.

O aumento ($p < 0,05$) na resistência dos materiais porosos com 1% de NaHCO_3 depois da incorporação de CNF, pode estar relacionado à alta rigidez intrínseca e elevada razão de aspecto das CNFs, que possibilitam a formação de uma rede fibrilar interconectada dentro da matriz de borracha, melhorando a transferência de tensões e fortalecendo as paredes celulares. A literatura descreve

efeitos semelhantes em espumas de látex reforçadas com nanocelulose (SAMYN, 2021; HAKIMI et al., 2021; LOW et al., 2021).

Esses resultados estão em concordância com estudos prévios que relatam o efeito reforçador da CNF em matrizes elastoméricas, como borracha natural ou poliuretanos, em função de suas elevadas relações de aspecto e forte interação interfacial por ligações de hidrogênio (HABIBI et al. 2010; LOW et al., 2021; HAKIMI et al., 2021). Segundo Habibi et al. (2010) e Siró & Plackett (2010), pequenas adições de CNF podem aumentar o módulo elástico e a resistência à tração sem comprometer a elasticidade do material.

O módulo de elasticidade (ME) variou entre 0,004 e 0,10 MPa, demonstrando a natureza altamente deformável dos materiais. Observou-se leve aumento do ME com a incorporação de CNF, principalmente nas maiores deformações (60 – 70%), refletindo maior resistência à compressão. O material BN + 1% NaHCO₃ +1% CNF apresentou menor ME (0,066 +- 0,004 MPa), enquanto BN + 3% NaHCO₃ obteve o maior (0,100 +- 0,007 MPa). Esse comportamento está associado não apenas à adição de CNF, mas também ao efeito do NaHCO₃, na microestrutura celular. Syahrin et al. (2020) observaram que o aumento da concentração de NaHCO₃ em espumas de látex de borracha natural reduz o diâmetro médio das células e aumenta a resistência à compressão devido à formação de estruturas mais densas e homogêneas. Desta forma, a elevação da concentração de 1% para 3% de NaHCO₃, combinada com CNF, contribuiu para a melhor distribuição de tensões e capacidade de suporte de carga.

Em concentrações moderadas, como 3%, o agente de expansão gera uma estrutura celular equilibrada, combinando menor densidade e resistência, enquanto teores excessivos podem causar heterogeneidade e perda de integridade estrutural (SAMPATH et al., 2021).

Os coeficientes de amortecimento (C) variaram entre $0,102 \pm 0,004$ e $0,135 \pm 0,006$ dentro da faixa típica para elastômeros (0,05-0,33) conforme o Mechanical Design Handbook – for Elastomers (Darlow, 1981). A borracha pura

apresentou menor C (0,103), enquanto as formulações com CNF exibiram valores mais elevados (até 0,135), indicando maior dissipação de energia. Esse aumento é atribuído à formação de microestruturas celulares e interfaces adicionais que favorecem a histerese mecânica durante a deformação, conforme reportado em espumas elastoméricas semelhantes. Yu et al. (2025) relataram valores semelhantes (0,10 – 0,20) em compósitos de borracha natural reforçados com CNF, associando o aumento do amortecimento à presença de redes fibrilares que restringem a mobilidade das cadeias poliméricas.

Vale ressaltar que o coeficiente de absorção das amostras, em geral, proporcionou um nível básico de absorção de impacto adequado para cenários típicos de manuseio. Por exemplo, em espumas de poliuretano modificadas com fibras, por exemplo, a razão de amortecimento (ζ) é geralmente inferior a 0,05 mas pode aumentar significativamente quando reforços fibrosos são incorporados devido à maior fricção interfacial e restrição de mobilidade das cadeias poliméricas (BUDDHACOSA et al., 2023).

Desta forma, os resultados deste estudo indicam que a combinação sinérgica de CNF e NaHCO_3 promoveu reforço estrutural e amortecimento adequado, resultando em espumas com alta resistência à compressão, boa recuperação elástica e capacidade de dissipação de energia, características desejáveis em materiais aplicados em isolamentos de vibrações, absorção de impacto, e em aplicações relacionadas à remoção de poluentes.

5.4.3 Teste de absorção de água

A análise da capacidade do material em reter água em sua estrutura é fundamental para avaliar seu potencial de aplicação em meios aquáticos para mitigação de contaminantes. A absorção de água por entre os poros foi determinada por meio da variação de massa dos materiais compósitos porosos durante um intervalo de tempo (Figura 5.22).

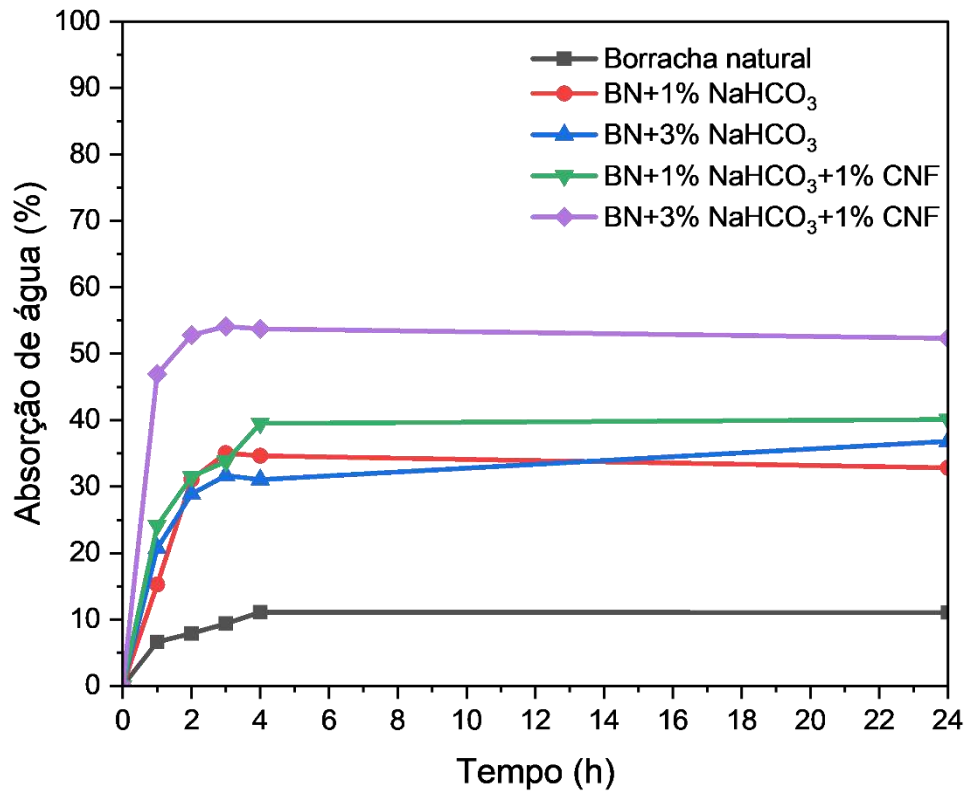


FIGURA 5.21 - Teor percentual de absorção de água em função do tempo para os materiais compósitos porosos.

Os resultados indicam que os materiais apresentaram aumento de massa no decorrer de 4h de imersão em água destilada, seguido de uma estabilização da variação de massa, indicando saturação dos poros acessíveis pela água.

Os materiais porosos contendo CNF apresentaram maiores teores de absorção de água, que podem ser atribuídos à presença de grupos hidroxilas superficiais das nanofibrilas que aumentam a interação com a água (LOREVICE et al., 2020). Dentre os materiais contendo CNFs, aquele obtido com maior concentração de agente de expansão (NaHCO₃) apresentou maior capacidade de absorção de água. Esse comportamento está associado ao aumento da porosidade

(PHOMRAK et al., 2020), resultante da formação de bolhas durante a liberação de dióxido de carbono (CO_2), proveniente da decomposição térmica do NaHCO_3 .

No entanto, os materiais com menores valores de absorção podem estar relacionados com a presença de poros fechados e menor interconectividade. A borracha natural é hidrofóbica, e, portanto, não apresenta afinidade com a água, o que justifica o baixo teor de absorção de água observado (LOREVICE et al., 2020) atribuído às cavidades externas formadas durante a secagem do material. Os resultados de absorção obtidos corroboram a análise morfológica, possibilitando avaliar a influência do agente de expansão e das nanofibrilas de celulose na formação da estrutura porosa.

6 CONCLUSÕES

O presente estudo apresentou resultados promissores quanto ao reaproveitamento dos resíduos madeireiros de seringueira para obtenção de CNFs por via mecânica, e a sua aplicação em látex de borracha natural para obtenção de nanocompósitos porosos.

Os tratamentos químicos de mercerização e branqueamentos, aos quais o resíduo de madeira de seringueira foi submetido, mostraram-se eficazes na remoção de componentes não celulósicos, tornando a celulose mais exposta e viabilizando a obtenção de nanofibrilas por via mecânica.

A suspensão de celulose obtida a partir da fibra com menor teor de lignina apresentou alta estabilidade coloidal e um rendimento de 85 % (m/m), além disso um menor número de ciclos (40 ciclos) de passagem no moinho desfibrilador foi suficiente para obtenção de CNF, indicando a contribuição dos pré-tratamentos na redução do consumo energético durante o processamento mecânico.

Os materiais porosos obtidos a partir da incorporação de nanofibrilas de celulose em látex de borracha natural, utilizando NaHCO_3 como agente de expansão, apresentaram maior capacidade de absorção de água em função do tempo. Isto se deve à maior interconectividade entre os poros e à presença de grupos hidroxilas superficiais nas CNFs que aumentam a interação com a água. Além disso, a incorporação de CNF promoveu aumento na resistência mecânica à compressão e reduziu possíveis colapsos estruturais do material, o que é importante para possíveis aplicações futuras em filtração.

Os resultados apresentados neste trabalho foram um primeiro estudo exploratório promissor, que indicam que mais estudos devem ser realizados para obter materiais porosos com melhor controle e distribuição do tamanho de poros, assim como para otimização das condições estudadas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOU-ZEID, R. E.; KHIARI, R.; EL-WAKIL, N.; DUFRESNE, A. Current State and New Trends in the Use of Cellulose Nanomaterials for Wastewater Treatment. **BioMacromolecules**, v. 20, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR ISO 126: Látex concentrado de borracha natural - Determinação do teor de borracha seca. Rio de Janeiro, 2011a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR ISO 124: Látex, borracha - Determinação do teor de sólidos totais. Rio de Janeiro, 2011b.

ASTM D695-23: Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics, (ASTM International), 2023.

ASTM D1056-20: Standard Specification for Flexible Cellular Materials – Sponge or Expanded Rubber, (ASTM International), 2020.

ARUNACHALAM, S. J.; SARAVANAN, R.; ANBUCHIZHIYAN, G. An overview on Chemical treatment in natural fiber composites. **Materials Today: Proceedings**, 2024.

BATISTA, F. G.; DE MEDEIROS, D. T.; SILVA, D. W.; MASCARENHAS, A. R. P.; SCATOLINO, M. V.; MARTINS, M. A.; JUNIOR, F. T. A.; THYGESEN, L. G.; TONOLI, G. H. D.; MENDES, L. M. The potential of nanofibrillated cellulose from *Hevea brasiliensis* to produce films for bio-based packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, 279, 2024.

BILATTO, S.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; FARINAS, C. S. Lignocellulose nanocrystals from sugarcane straw. **Industrial Crops & Products**, v. 157, 2020.

BONDANCIA, T. S. Rotas verdes para obtenção de nanocelulose em biorrefinarias: Desenvolvimento de estratégias via hidrólise enzimática e com ácidos orgânicos, 2020. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos.

BUDDHACOSA, N.; KHATIBI, A.; DAS, R.; GIUSTOZZI, F.; GALOS, J.; KANDARE, E. Crush behaviour and vibration damping properties of syntactic foam incorporating waste tyre-derived Crumb rubber. **Journal of Materials Research and Technology**, 26, p. 3214-3233, 2023.

BUFALINO, L. Filme de nanocelulose a partir de resíduos de madeireiros da Amazônia, 2014. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras.

CALLISTER JR, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. LTC, 9ª ed, 2016.

CALVO, V.; MARTINEZ-BARÓN, C.; FUENTES, L.; MASER, W. K.; BENITO, A. M.; GONZALEZ-DOMINGUEZ, J. M. Nanocellulose: The Ultimate Green Aqueous Dispersant for Nanomaterials. **Polymers**, 16, 2024.

CANEVAROLO JR, S. V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. **Artliber editora**, 2ª ed, 2006.

CANEVAROLO JR, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. **Artliber editora**, São Paulo, 2003.

CHEN, Y.; ZHANG, H.; FENG, X.; MA, L.; ZHANG, Y. DAI, H. Lignocellulose nanocrystals from pineapple peel: Preparation, characterization and application as eficiente Pickering emulsion stabilizers. **Food Research International**, 150, 2021.

CHUAYPLOD, P.; AHT-ONG, D. A study of microcrystalline cellulose prepared from parawood (*Hevea brasiliensis*) sawdust waste using diferente acid types. **Journal of Metals, Materials and Minerals**, v. 28, n. 2, p. 106-114, 2018.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). Análise mensal: Borracha natural, março 2019.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). Nota técnica: O papel do governo e da CONAB diante da crise que se instalou no setor da borracha natural de cultivo desde 2023. Brasília, DF: CONAB, 2024. Disponível em: https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/camaras-setoriais-tematicas/documentos/camaras-setoriais/borracha-natural/2024/58a-ro/nota_tecnica_gt_conab-1.pdf. Acesso em: 01 out. 2025.

CORRÊA, L. T. D. S. P.; OLIVEIRA, M. D. M.; BENESI, J. F. C.; ESPERANTE, D. Cartilha simplificada de gestão de custos em seringais. Sebrae/GO, p. 5-7, 2018.

CUNHA, A. R.; FERNANDES, C. P. Materiais porosos e imagens: uma introdução. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 41, n. 3, 2019.

DEBNATH, B.; HALDAR, D.; PURKAIT, M. K. A critical review on the techniques used for the synthesis and applications of crystalline cellulose derived from agricultural wastes and forest residues. **Carbohydrate Polymers**, 273, 2021.

DIAS, M. C.; MENDONÇA, M. C.; DAMASIO, R. A. P.; ZIDANES, U. L.; MORI, F. A.; FERREIRA, S. R.; TONOLI, G. H. D. Influence of hemicelullose content of Eucalyptus and Pinus fibers on the grinding process for obtaining cellulose micro/nanofibrils, **Holzforschung**, 2019.

DUFRESNE, A. Nanocellulose Processing Properties and Potential Applications. **Current Forestry Reports**, 2019.

DULLIEN, F. A. L. Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure. **Academic Press**, 2^a ed, New York, 1979.

EMENIKE, E. C.; IWUOZOR, K. O.; SALIU, O. D.; RAMONTJA, J.; ADENIYI, A. G. Advances in the extraction, classification, modification emerging and advanced applications of crystalline cellulose: A review. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, 6, 2023.

FARIA, D. L.; MENDES, L. M.; JUNIOR, J. B. G. Estudo do comportamento mecânico de madeira laminada colada de *Hevea brasiliensis* produzida com adesivo poliuretano. **Scientia Forestalis**, 48(126), 2020.

FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L. Ecomateriais: Desenvolvimento e Aplicação de Materiais Porosos Funcionais Para Proteção Ambiental. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 464-467, 2007.

FLAUZINO NETO, W. P.; SILVERIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. **Industrial Crops & Products**, v. 42, p. 480-488, 2013.

FONSECA, A. D. S.; PANTHAPULAKKAL, S.; KONAR, S. K.; SAIN, M.; BUFALINO, L.; RAABE, J.; MIRANDA, I. P. D. A.; MARTINS, M. A.; TONOLI, G. H. D. Improving cellulose nanofibrillation of non-wood fiber using alkaline bleaching pre-treatments. **Industrial Crops & Products**, 131, p. 203-212, 2019.

FOSTER, E. J.; MOON, R. J.; AGARWAL, U. P.; BORTNER, M. J.; BRAS, J.; CAMARERO-ESPINOSA, S.; CHAN, K. J.; CLIFT, M. J. D.; CRANSTON, E. D.; EICHHORN, S. J.; FOX, D. M.; HAMAD, W. Y.; HEUX, L.; JEAN, B.; KOREY, M.; NIEH, W.; ONG, K. J.; REID, M. S.; RENNECKAR, S.; ROBERTS, R.; SHATKIN, J. A.; SIMONSEN, J.; BAGBY, K. S.;

WANASEKARA, N.; YOUNGBLOOD, J. “Current characterization methods for cellulose nanomaterials”. **Chemical Society Reviews**, 47, 2018.

GALIANI, P. D.; MALMONGE, J. A.; SOARES, B. G.; MATTOSO, L. H. C. Studies on thermal-oxidative degradation behaviours of raw natural rubber: PRI and thermogravimetry analysis. **Plastics, Rubber and Composites**, 42:8, p. 334-339, 2013.

GALVÃO, J. R.; VIEGAS, I. D. J. M.; OLIVEIRA, J. P. D.; SILVA, D. R. D.; YAKUWA, T. K. M.; RIBEIRO, F. O. Crescimento de porta-enxertos de seringueira e teores de macronutrientes em um latossolo amarelo da Amazônia. **Revista Inova Ciência & Tecnologia**, n. 3, p. 14-21, 2016.

GAO, Y.; GUO, M.; WANG, D.; ZHAO, D.; WANG, M. Advances in extraction, purification, structural characteristics and biological activities of hemicelluloses: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, 225, p. 467-483, 2023.

GONÇALVES, P. D. S.; DE SOUZA, S. R.; BRIOSCHI, A.P.; FILHO, A. D. C. V.; MAY, A.; ALARCON, R. S. C. Efeito da frequência de sangria e estimulação no desempenho produtivo e econômico de clones de seringueira. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 35, n. 6, p. 1081-1091, 2000.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**, 110, 6, p. 3479-3500, 2010.

HAKIMI, N. M. F.; LEE, S. H.; LUM, W. C.; MOHAMAD, S. F.; EDRUS, S. S. O. A.; PARK, B. D.; AZMI, A. Surface Modified Nanocellulose and Its Reinforcement in Natural Rubber Matrix Nanocomposites: A Review. **Polymers**, 13(19), 2021.

HERRERA, M.; THITIWUTTHISAKUL, K.; YANG, X.; RUJITANAROJ, P. O.; ROJAS, R.; BERLUNG, L. Preparation and evaluation of high-lignin content cellulose nanofibrils from Eucalyptus Pulp. **Cellulose**, 25, p. 3121-3133, 2018.

HUBBE, M. A.; FERRER, A.; TYAGI, P.; YIN, Y.; SALAS, C.; PAL, L.; ROJAS, O. J. Nanocellulose in Thin Films, Coatings, and Plies for Packaging Applications: A Review. **BioResources**, 12(1), p. 2143-2233, 2017.

HYTÖNEN, J.; NURMI, J.; KAAKKURIVAARA, N.; KAAKKURIVAARA, T. Rubber Tree (*Hevea brasiliensis*) Biomass, Nutrient Content, and Heating Values in Southern Thailand. **Forests**, 10, 638, 2019.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Nano-fibrillation of Pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A – Materials Science & Processing**, 89, p. 461-466, 2007.

JAZI, M. E.; NARAYANAN, G.; AGHABOZORGI, F.; FARAJIDIZAJI, B.; AGHAEI, A.; KAMYABI, M. A.; NAVARATHNA, C. M.; MLSNA, T. E. Structure, chemistry and physicochemistry of lignina for material functionaization. **SN Applied Sciences**, 2019.

JITKOKKRUAD, K.; RUKSAKULPIWAT, C.; CHAIWONG, S.; NAING, K. K.; JAYAWARDENA, R. S.; PRAHSARN, C.; LERSLERWONG, L.; LUENGWILAI, K.; MAHAJAN, P.; DI, W.; TRONGSATITKUL, T. Reduced loadings of nano – and micro-ZnO in natural rubber látex foam: Effects on cushioning and antifungal Properties for fresh mango packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, 52, 2025.

JOHNSTON, L. J. Cellulose nanomaterial metrology: microscopy measurements. **Nanoscale**, 16, p. 18767-18787, 2024.

KAIMA, J.; PREECHAWUTTIPONG, I.; PEYROUX, R.; JONGCHANSITTO, P.; KAIMA, T. Experimental investigation of alcaline treatment processes (NaOH, KOH and ash₀ on tensile strength of the bamboo fiber bundle. **Results in Engineering**, v. 18, 2023.

KARGARZADEH, H.; AHMAD, I.; ABDULLAH, I.; DUFRESNE, A.; ZAINUDIN, S. Y.; SHELTAMI, R. M. Effects of hidrolisis conditions on the morphology, cristallinity, and termal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. **Cellulose**, 19, p. 855-866, 2012.

KARGARZADEH, H.; IOELOVICH, M.; AHMAD, I.; THOMAS, S.; DUFRESNE, A. Methods for Extraction of Nanocellulose from Various Sources. Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites, 1^a ed., **Wiley – VCH Verlag GmbH &Co**, 2017.

KHALIL, H. P. S. A.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, M. N.; MUSTAPHA, A.; SUDEH, K.; DUNGANI, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, 99, p. 649-665, 2014.

KIM, J. S.; LEE, Y. Y.; KIM, T. H. A review on alcaline pretreatment tchnology for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 42-48, 2016.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**, 44, p. 3358-3393, 2005.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose – Its barrier Properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, 90, p. 735-764, 2012.

LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, K. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process. **The Scientific World Journal**, v. 2014, 2014.

LEONELLO, E. C.; BALLARIN, A. W.; OHTO, J. M.; PALMA, H. A. L.; ESCOBAR, J. F. Classificação estrutural e qualidade da madeira do clone GT 1 de *Hevea brasiliensis* Muell. Arg. **Floresta e Ambiente**, 19(2), p. 229-235, 2012.

LIMA, I. L. D.; BERGAMO, R.; BERMUDEZ, K. R.; MORAES, M. L. T. D.; GARCIA, J. N. Caracterização das propriedades mecânicas da madeira de clones de *Hevea brasiliensis* (Willd. Ex ADR.). **Scientia Forestalis**, 48(125), 2020.

LI, J.; QIANG, D.; ZHANG, M.; XIU, H.; ZHANG, X. Joint action of ultrasonic and Fe^{3+} to improve selectivity of acid hydrolysis for microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers**, 129, p. 44-49, 2015.

LIU, Q.; XIONG, J.; LIN, W.; LIU, J.; WAN, Y.; GUO, C. F.; WANG, Q.; LIU, Z. Porous polymers: structure, fabrication and application. **Materials Horizons**, 2025.

LIU, Z.; LI, X.; XIE, W.; DENG, H. Extraction, isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from industrial kelp (*Laminaria japonica*) waste. **Carbohydrate Polymers**, 173, p. 353-359, 2017.

LOREVICE, M. V.; MENDONÇA, E. O.; ORRA, N. M.; BORGES, A. C.; GOUVEIA, R. F. Porous Cellulose Nanofibril-Natural Rubber Latex Composite Foams for Oil and Organic Solvent Absorption. **ACS Applied Nano Materials**, 3, p. 10954-10965, 2020.

LOW, D. Y. S.; SUPRAMANIAM, J.; SOOTTITANTAWAT, A.; CHARINPANITKUL, T.; TANTHAPANICHAKOON, W.; TAN, K. W.; TANG, S. Y. Recent Developments in Nanocellulose-Reinforced Rubber Matrix Composites: A Review. **Polymers**, 13(4), 2021.

MA, Z.; WANG, J.; YANG, Y.; ZHANG, Y.; ZHAO, C.; YU, Y.; WANG, S. Comparison nitrogen and air atmosphere in TGA-FTIR with a complementary use

of model-free and model-fitting approaches. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 134, p. 12-24, 2018.

MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; PESSOAS, J. D. C. Comportamento térmico e caracterização morfológica das fibras de mesocarpo e caroço do açaí (*Euterpe oleracea* Mart.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 31, n. 4, p. 1150-1157, 2009.

MENDES, J. F.; SILVA, M. J.; EVANGELISTA, N. C.; LOPES, L. D. P.; MARTINS, M. A.; MENDES, R. F.; MATTOSO, L. H. C. Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) fruit fibers valorization as cellulose and lignocellulose nanofibers source for nanopaper production. **International Journal of Biological Macromolecules**, 311, 2025.

MISHRA, R. K.; SABU, A.; TIWARI, S. K. Materials chemistry and the futuristic eco-friendly applications of nanocellulose: Status and prospect. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 22, p. 949-978, 2018.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, Properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, 40, p. 3941-3994, 2011.

MOON, R.; JOHNSTON, L.; HENSDAL, C. L.; BATCHELOR, W. Perspectives on cellulose nanofibril size measurement using scanning electron microscopy. **Cellulose**, 32, p. 2793-2810, 2025.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. D. F.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para Análise Lignocelulósica. **Embrapa Algodão**, ISSN 0103 – 0205, 2010.

MORENO, R. M. B.; FERREIRA, M.; GONÇALVES, P. D. S.; MATTOSO, L. H. C. Avaliação do látex e da borracha natural de clones de seringueira no estado de São Paulo. **Pesquisa Agropecuária brasileira**, v. 38, n. 5, p. 583-590, 2003.

NAJIB, N. N.; ARIFF, Z. M.; MANAN, N. A.; BAKAR, A. A.; SIPAUT, C. S. Effect of blowing agente concentration on cell morphology and impact Properties of natural rubber foam. **Journal of Physical Science**, v. 20, p. 13-25, 2009.

NASCIMENTO, D. M. D.; ALMEIDA, J. S.; VALE, M. D. S.; LEITÃO, R. C.; MUNIZ, C. R.; FIGUEIRÊDO, M. C. B. D.; MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. D. F. A comprehensive approach for obtaining cellulose nanocrystal from coconut fiber. Part I: Proposition of technological pathways. **Industrial Crops and Products**, 93, p. 66-75, 2016.

NOVO, L. P.; BRAS, J.; GARCIA, A.; BELGACEM, M. N.; CURVELO, A. A. S. Subcritical water: A method for green production of cellulose nanocrystals. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2015.

OU, Z.; ZHOU, Q.; RAO, X.; YANG, H.; HUO, C.; DU, X. Cellulose Isolated From Waste Rubber Wood and Its Application in PLA Based Composite Films. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 9, 2021.

PADHI, S.; SINGH, A.; ORSAT, V.; ROUTRAY, W. Isolation and characterization of nanocellulose from jackfruit peel: A comparative analysis of organic and inorganic acid hydrolysis on structural, thermal, and rheological Properties. **Biomass and Bioenergy**, 196, 2025.

PARK, S.; BAKER, J. O.; HIMMEL, M. E.; PARILLA, P. A.; JOHNSON, D. K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for Biofuels**, 3:10, 2010.

PARVATHI, P.; SETHULEKSHMI, A. S.; PONNAMMA, D.; SARITHA, A. A comprehensive review on revalorization of natural rubber latex based foams: Enhancing Properties through filler incorporation and surface modifications for multifaceted applications. **Journal of Molecular Liquids**, 414, 2024.

PEH, S. B.; WANG, Y.; ZHAO, D. Scalable and Sustainable Synthesis of Advanced Porous Materials. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2019.

PHANTHONG, P.; REUBROYCHAROEN, P.; HAO, X.; XU, G.; ABUDULA, A.; GUAN, G. Nanocellulose: Extraction and application. **Carbon Resources Conversion**, v. 1, p. 32-43, 2018.

PHOMRAK, S.; NIMPAIBOON, A.; NEWBY, B. M. Z.; PHISALAPHONG, M. Natural Rubber Latex Foam Reinforced with Micro and Nanofibrillated Cellulose via Dunlop Method. **Polymers**, 12, 2020.

POLETO, M.; ZATTERA, A. J.; FORTE, M. M. C.; SANTANA, R. M. C. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, 109, p. 148-153, 2012.

QUEIROGA, V. D. P.; GOMES, J. P.; MENDES, N. V. B.; LIMA, D. D. C.; MELO, B. A. D.; QUEIROZ, A. J. D. M.; ALBUQUERQUE, E. M. B. D. Seringueira (*Hevea brasiliensis* [Willd. Ex A. de Juss.] Muell. Arg.): Sistema produtivo em escala comercial e utilização. **A barriguda: Revista Científica**, 1ª ed, 2024.

RAIA, R. Z.; IWAKIRI, S.; TRIANOSKI, R.; ANDRADE, A. S. D.; KOWALSKI, E. L. Effects of álcali treatment on modification of the *Pinus* fibers. **Revista Matéria**, v. 26, n. 1, 2021.

RAMBABU, N.; PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M.; DALAI, A. K. Production of nanocellulose fibers from pinecone biomass: Evaluation and optimization of Chemical and mechanical treatment conditions on mechanical Properties of nanocellulose films. **Industrial Crops and Products**, 83, p. 746-754, 2016.

RIO, J. C. D.; RENCORET, J.; GUTIERREZ, A.; ELDER, T.; KIM, H.; RALPH, J. Lignin monomers from beyond the canonical monolignol biosynthetic pathway: another brick in the wall. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2020.

RIPPEL, M. M.; LEE, L. T.; LEITE, C. A.P.; GALEMBECK, F. Skim and cream natural rubber particles: colloidal Properties, coalescence and film formation. **Journal of Colloid and Interface Science**, 268, p. 330-340, 2003.

RIPPEL, M. M.; Caracterização microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha natural, 2005. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade estadual de Campinas, Instituto de química.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, 81, p. 83-92, 2010.

RUVOLO-FILHO, A.; MARCONCINI, J. M. Selection Criteria for Recycled Polyolefins from Urban Wastes by Using TG Analysis. **Materials Research**, v. 10, n. 4, p. 341-345, 2007.

SAMPATH, U. G. T. M.; CHING, Y. C.; CHUAH, C. H.; SABARIAH, J. J.; LIN, P. C. Fabrication of Porous Materials from Natural/Synthetic Biopolymers and Their Composites. **Materials**, 9, 991, 2016.

SAMPATH, W. D. M.; WEERASINGHE, U. A.; WICKRAMAACHCHI, W. P. P. T. Effect of blowing agente type and blowing agente loading levels on mechanical and cell morphological Properties of dry natural rubber cellular compounds. **Journal of the Rubber Research Institute of Sri Lanka**, 101, p. 11-25, 2021.

SAMYN, P. Natural rubber nanocomposites with cellulose nanofiber reinforcements produced by látex mixing: effects of fiber morphology and modification. **Krispon Advancing Science**, 2021.

SANTOS, A. V.; VIANA, M. M.; MEDEIROS, F. H. A.; MOHALLEM, N. D. S. O incrível mundo dos materiais porosos – Características, Propriedades e Aplicações. **Química Nova na Escola**, v. 38, n. 1, p. 4-11, 2016.

SHARMA, S.; NAIR, S. S.; ZHANG, Z.; RAGAUSKAS, A. J.; DENG, Y. Characterization of micro fibrillation processo of cellulose and mercerized celulose pulp. **RSC Advances**, 5(77), 2015

SHEBANI, A. N.; VAN REENEN, A. J.; MEINCKEN, M. The effect of wood extractives on the termal stability of diferente wood species. **Thermochimica Acta**, 471, p. 43-50, 2008.

SHEN, D.; YE, J.; XIAO, R.; ZHANG, H. TG-MS analysis for termal decomposition of cellulose under diferente atmospheres. **Carbohydrate Polymers**, 98, p. 514-521, 2013.

SILVA, M. J.; CLARO, P. I. C.; SILVA, J. C. D.; ERIVALDO, J. S. J.; GONÇALVES, P. D. S.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C. Evaluation of the physicochemical Properties of natural rubber from *Hevea brasiliensis* clones. **Industrial Crops and Products**, v. 171, 2021.

SILVA, M. J. Estudo da influência da composição química nas propriedades da borracha natural dos novos clones de seringueira RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937. Dissertação (Mestrado em Química, área de concentração: Química) – Universidade Federal de São Carlos, 2017.

SILVA, M. J. Obtenção de nanomateriais de celulose contendo lignina residual a partir da madeira de seringueira e sua aplicação em filmes nanocompósitos com caseína. Tese (Doutorado em Ciências, área de concentração: Química) – Universidade Federal de São Carlos, 2023.

SILVA, J. Q. Sazonalidade da produção e características da borracha natural de clones de seringueira (*Hevea brasiliensis*) em diferentes estádios fenológicos, 2012. Tese (Doutorado em Ciências, área de concentração: Fitotecnia) – Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agrigultura “Luiz de Queiroz”.

SILVA, J. Q. Sistemas de exploração em clones de seringueira, 2008. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical, área de concentração: Tecnologia da Produção Agrícola) – Instituto Agronômico.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-667, 2009.

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

SKEELY, J. K. The theory and practice of sodium chlorite bleaching. **The Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 76, n. 8, 1960.

SOARES, N. S.; SILVA, M. L. D.; VALVERDE, S. R.; ALVES, R. R.; SANTOS, F. L. D. Análise econométrica da demanda brasileira de importação de borracha natural de 1964 a 2005. **Revista Árvore**, v. 32, n. 6, p. 1133-1142, 2008.

SYAHRIN, S. M.; ZUNAIDA, Z.; HAKIMAH, O.; NURAQMAR, S. M. S. Effect of blowing agente on compresssion and morphological Properties of natural rubber látex foam. **AIP Conference Proceedings**, 2267, 2020.

TANG, N.; TAN, X.; CAI, Y.; HE, M. Y.; XIANG, Z. Y.; YE, H.; MA, J. L. Characterizations and application potentials of the hemiceluloses in waste oil-tea camellia fruit shells from Southern China. **Industrial Crops & Products**, 178, 2022.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). TAPPI. T 222 om-02: Acid-insoluble lignin in wood and pulp. 2002.

TRACHE, D.; TARCHOUN, A. F.; DERRADJI, M.; HAMIDON, T. S.; MASRUCHIN, N.; BROSSE, N.; HUSSIN, M. H. Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, 2020.

TRAVALINI, A. P.; PRESTES, E.; PINHEIRO, L. A.; DEMIATE, I. M.; Nanocelulose de elevada cristalinidade extraída da fibra do bagaço de mandioca. **O papel**, v. 77, n. 1, p. 73-80, 2016.

TROVAGUNTA, R.; ZOU, T.; OSTERBERG, M.; KELLEY, S. S.; LAVOINE, N. Design strategies, Properties and application of cellulose nanomaterials-enhanced products with residual, technical or nanoscale lignina – A review. **Carbohydrate Polymers**, 254, 2021.

TUERXUN, D.; PULINGAM, T.; NORDIN, N. I.; CHEN, Y. W.; KAMALDIN, J. B.; JULKAPLI, N. B. M.; LEE, H. V.; LEO, B. F.; JOHAN, M. R. B. Synthesis, characterization and cytotoxicity studies of nanocrystalline cellulose from the production waste of rubber-wood and kenaf-bast fibers. **European Polymer Journal**, v. 116, p. 352-360, 2019.

VEBER, A.; ZANCAJO, V. M. R.; PUSKAR, L.; SCHADE, U.; KNEIPP, J. In situ infrared Imaging of the local orientation of cellulose fibrils in plant secondary cell walss. **Analyst**, 148, p. 4138-4147, 2023.

VIJAY, R.; SINGARAVELU, D. L.; VINOD, A.; SANJAY, M. R.; SIENGCHIN, S.; JAWAID, M.; KHAN, A.; PARAMESWARANPILLAI, J. Characterization of raw and alkali treated new natural cellulosic fibers from *Tridax procumbens*. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 125, p. 99-108, 2019.

WANG, P.; YIN, B.; DONG, H.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; CHEN, R.; YANG, Z.; HUANG, C.; JIANG, Q. Coupling Biocompatible Au Nanoclusters and Cellulose Nanofibrils to Prepare the Antibacterial Nanocomposite Films. **Frontier in Bioengineering and Biotechnology**, v. 8, 2020.

WU, L. M.; LIAO, S. Q.; QU, P.; ZHOU, R. J.; WANG, B. X. Structural Characterization of Natural Rubber Recent Research Advancements. **Advanced Materials Research**, v. 1052, p. 231-241, 2014.

YU, J.; XU, C.; LIU, T.; LIU, L.; WU, B.; WANG, Z.; FAN, Y.; CHU, F. Sustainable reinforcement of natural rubber with redispersed cellulose nanofibers assisted by lignosulfonate: Enhancing mechanical, anti-swelling, and self-healing properties. **Industrial Crops & Products**, 230, 2025.