

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

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO DE POLIURETANO REFORÇADO  
COM NANOFIBRILAS DE CELULOSE ISOLADAS DE CANDEIA (*Eremanthus*  
*erythropappus*)

Fábio Feresin

São Carlos  
2016



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

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO DE POLIURETANO REFORÇADO  
COM NANOFIBRILAS DE CELULOSE ISOLADAS DE CANDEIA (*Eremanthus  
erythropappus*)

Fábio Feresin

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

Orientadora: Dra. Alessandra de Almeida Lucas

Co-orientador: Dr. José Donato Ambrosio

São Carlos  
2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F349d Feresin, Fábio  
Desenvolvimento de compósito de poliuretano  
reforçado com nanofibrilas de celulose isoladas de  
candeia (*Eremanthus erythropappus*) / Fábio Feresin.  
-- São Carlos : UFSCar, 2016.  
144 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2016.

1. Poliuretano. 2. Nanofibrilas de celulose. 3.  
Compósito. 4. Candeia. 5. *Eremanthus erythropappus*.  
I. Título.

## **DEDICATÓRIA**

A minha esposa Valéria e minha filha Júlia pelo grande e permanente incentivo e colaboração durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2005), Químico Industrial pela Escola Superior de Química “Oswaldo Cruz” (1990).





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Fábio Feresin, realizada em 26/02/2016:

  
Prof. Dra. Alessandra de Almeida Lucas  
UFSCar



Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan  
UFSCar



Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes  
UFSCar

  
Dra. Elenice Pereira Maia  
Suzano Papel e Celulose

  
Dra. Maria Alice Martins  
Embrapa





## AGRADECIMENTOS

A Profa. Dra. Alessandra de Almeida Lucas pela colaboração direta na realização deste trabalho.

Ao Dr. Donato Ambrósio pela co-orientação e pela inestimável ajuda para realização deste trabalho.

A Savana R. Schiavon e Clayton Barucci (Prysmian Group Brasil), Elenice Pereira Maia e Luciana Mosconi Pinheiro (Suzano Papel e Celulose), Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves e Liliane Cristina Battirola (Instituto de Química da UNICAMP) e Jean Eric Ribeiro Pauletto (Chemtura) pela colaboração e suporte técnico durante todo o desenvolvimento do trabalho.

A Chemtura e Atina pelo fornecimento das matérias-primas.

A Mexichem que me suportou e viabilizou a realização deste trabalho.



## RESUMO

A Candeia (*Eremanthus erythropappus*) é uma importante matéria-prima devido ao óleo essencial que pode ser extraído de toda parte da árvore. O óleo essencial contém (-)- $\alpha$ -bisabolol, substância com propriedades farmacológicas de uso nas indústrias farmacêuticas e de cosméticos. O processo de extração do óleo essencial produz uma grande quantidade de resíduo de madeira da qual somente uma pequena fração é reutilizada como fonte de energia no próprio processo produtivo. Novos desenvolvimentos para viabilizar aplicações alternativas da fração remanescente deste resíduo tornam o processo de exploração da candeia mais rentável e sustentável. A celulose usada neste estudo foi isolada do resíduo de candeia por processo químico via úmida. Posteriormente, por refino em moinho de alto cisalhamento, a polpa de celulose, com e sem tratamento com reagente 2,2,6,6-tetrametilpiperidino-1-oxilo (TEMPO), foi desfibrilada para obtenção de nanofibrilas. Neste estudo as nanofibrilas de celulose isoladas do resíduo de candeia foram utilizadas como aditivos em poliuretano disperso em água, que é utilizado comercialmente como base em formulações de vernizes e tintas com o objetivo de melhoria da resistência mecânica do verniz. Dispersões da resina contendo até 12% em massa de nanofibrilas na película seca foram preparadas por mistura mecânica. A adição de nanofibrilas de celulose na resina de poliuretano a base de água demonstrou melhoras em suas propriedades mecânicas (tensão e alongamento na ruptura e módulo elástico). Os melhores desempenhos mecânicos foram atingidos com o conteúdo de 8% e 12% em massa de nanofibrilas. De forma geral, as propriedades mecânicas foram aumentadas no mínimo 40% em relação à resina base. Adicionalmente, a nanofibrila de celulose agiu como modificador reológico na dispersão aquosa. A viscosidade cinemática aumentou em função do aumento da concentração de nanofibrilas de celulose. Como verificado no comportamento mecânico, o efeito da concentração de nanofibrilas na viscosidade também foi mais eficiente com níveis de 8% e 12% em massa da película seca.



## DEVELOPMENT OF POLYURETHANE COMPOSITE REINFORCED WITH ISOLATED CANDEIA PULP NANOFIBRILS

### ABSTRACT

Candeia (*Eremanthus erythropappus*) is an important raw material due to the essential oil that can be extracted from the whole tree. The essential oil contains (-)- $\alpha$ -bisabolol that has an active principle with pharmacological properties with wide range of use in pharmaceutical and cosmetic industries. The extraction process of essential oil produces a large quantity of wood residue that only a small portion is reused. New Developments to provide feasible alternative applications for the remaining portion of wood residue make exploration process of candeia more rentable and sustainable. Cellulose was isolated from that wood residue of candeia by wet chemistry. Further processing with an ultrafine high shear grinder the bleached cellulose pulps, with and without 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) treatment, were led to the disruption of cell walls into nanofibrils. In the present study cellulose nanofibrils (NFC) isolated from wood residue of candeia were applied as additive for a waterborne polyurethane-based wood coating in order to improve the mechanical resistance. Coating suspensions containing up to 12 wt% were prepared by mechanical mixing. The addition of cellulose nanofibers to waterborne polyurethane demonstrated the enhancement of mechanical properties. The better mechanical performances were achieved for composites with a nanofibrils amount of 8 wt% and 12 wt%. Overall the mechanical properties were increased over 40%. Additionally, the nanofibrils have acted as a rheological modifier at the waterborne coating. Cinematic viscosity increased as increased the amount of NFC. As noticed on mechanical properties behavior the effect of nanofibrils content on the viscosity is more efficient with values of 8 wt% and 12 wt%.



## PUBLICAÇÕES

Feresin, F.; Lucas, A.A.; Ambrosio, J.D. Isolation of cellulose nanofibers from candeia (*Eremanthus erythropappus*) using ultrafine high shear grinder. **Cellulose**. Artigo submetido.

Feresin, F.; Lucas, A.A.; Ambrosio, J.D. Cellulose nanofibers from candeia (*Eremanthus erythropappus*) and their reinforcement capability on waterborne polyurethane. **Industrial Crops and Products**. Artigo submetido.





## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOSE E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Celulose.....	5
2.2 Fontes de Celulose.....	9
2.3 Fibras Lignocelulósicas.....	12
2.4 Candeia.....	17
2.5 Nanoestruturas.....	21
2.5.1 Isolamento de Nanoestruturas de Celulose (NEC).....	23
2.5.2 Processo de Purificação e Pré-tratamento de Homogeneização....	27
2.5.3 Processo de Isolamento de Nanofibrilas de Celulose (NFC).....	30
2.6 Vernizes e Tintas.....	38
2.6.1 Poliuretano.....	42
2.7 Compósitos.....	50
2.7.1 Nanocompósitos.....	55
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	65
3.1 Materiais.....	65
3.1.1 Resíduo da Madeira Candeia (RMC).....	65
3.1.2 Resina Poluretano/Acrilato a Base de Água (WPU).....	65
3.1.3 Reagente para Tratamento Superficial da Celulose.....	66
3.1.4 Reagentes para Isolamento da Celulose e Caracterização.....	66

3.2	Metodologia.....	66
3.2.1	Caracterização do Resíduo da Madeira de Candeia.....	66
3.2.1.1	Perda de Massa a 105°C.....	66
3.2.1.2	Distribuição Granulométrica.....	67
3.2.1.3	Teor de Cinzas.....	68
3.2.1.4	Determinação da Alfa-Celulose.....	68
3.2.1.5	Determinação do Teor de Extrativos.....	68
3.2.2	Processo de Isolamento.....	71
3.2.3	Processo de oxidação mediada por TEMPO.....	73
3.2.4	Processo de obtenção de nanofibrilas.....	74
3.2.5	Caracterização das Nanofibrilas de Celulose.....	75
3.2.6	Preparação Nanocompósitos.....	76
3.2.7	Caracterização dos Nanocompósitos.....	77
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81
4.1	Caracterização do Resíduo da Madeira de Candeia (RMC) .....	81
4.2	Isolamento da Polpa de Celulose do RMC.....	89
4.3	Isolamento e caracterização das nanofibrilas de celulose.....	92
4.4	Preparação e caracterização do compósito de PU/NFC.....	98
4.5	Avaliação de Desempenho do Compósito PU/NFC como Verniz... ..	108
5	CONCLUSÃO.....	114
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115

**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 2.1 - Grau de cristalinidade da celulose em função da sua origem	7
Tabela 2.2 - Propriedades de fibras naturais e sintéticas [64].....	12
Tabela 2.3 - Propriedades físicas e químicas da madeira de candeia[103]	19
Tabela 2.4 - Terminologia adotada para as partículas de celulose.....	22
Tabela 2.5 - Principais aditivos e respectivas funcionalidades [43].....	40
Tabela 2.6 - Estabilidade de PU a base de água iônica e não iônica [152]	48
Tabela 3.1 - Propriedades típicas de PU da linha Witcobond [190].....	65
Tabela 3.2 - Planejamento experimental Inicial para os nanocompósitos..	77
Tabela 4.1 – Distribuição granulométrica de resíduo de madeira de Candeia.....	82
Tabela 4.2 - Teor de extrativos do RMC.....	86
Tabela 4.3 - Parâmetros de processo de refino da polpa de celulose.....	92
Tabela 4.4 - Características de degradação do RMC, polpa e NFC.....	95
Tabela 4.5 - Formulações das dispersões aquosas de PU/NFC.....	98
Tabela 4.6 - Teor total de sólidos das dispersões aquosas de PU/NFC....	99
Tabela 4.7 - Resultados de viscosidade cinemática (Copo Ford).....	101
Tabela 4.8 - Resultados dos ensaios mecânicos dos nanocompósitos.....	105
Tabela 4.9 - Resultados de colorimetria dos compósitos PU/NFC.....	109
Tabela 4.10 - Relação aproximada entre a avaliação visual e $\Delta E$ [205].....	110
Tabela 4.11 - Resultados de aderência conforme ASTM D3359.....	111



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Anômeros da D-glicose [40].....	5
Figura 2.2 - Isômeros conformacionais para UAG na Celulose [40].....	6
Figura 2.3 - Estrutura molecular da celulose [40].....	6
Figura 2.4 - Estruturas da celulose I: I <sub>α</sub> (triclínica) e I <sub>β</sub> (monoclínica).....	8
Figura 2.5 - Resumo das principais propriedades da celulose.....	9
Figura 2.6 - Classificação da fibras lignocelulósicas [64].....	10
Figura 2.7 - Estrutura hierárquica de fibra lignocelulósica [100].....	13
Figura 2.8 - Polissacarídeos constituintes da hemicelulose [11].....	14
Figura 2.9 - Álcoois precursores da lignina [11].....	15
Figura 2.10 - Estrutura da lignina [11].....	16
Figura 2.11 - Propriedades: α-celulose, hemicelulose e lignina [11].....	16
Figura 2.12 - Exemplar da espécie <i>Eremanthus erythropappus</i> .....	17
Figura 2.13 - Estrutura química da substância (-)-β-bisabolol [25].....	20
Figura 2.14 - Esquema de produção do óleo essencial de candeia [22].....	21
Figura 2.15 - Morfologia: a) NCC - rami [105]; b) NFC - palha de trigo [46]	22
Figura 2.16 - Resumo dos tratamentos químicos da superfície das NEC...	24
Figura 2.17 - Reação com periodato e sulfonação da celulose [110].....	24
Figura 2.18 - Reação de acetilação com anidrido acético [49].....	25
Figura 2.19 - Reação do isopropildimetilclorossilano e celulose [49].....	26
Figura 2.20 - Reações de oxidação da celulose mediada por TEMPO[114]	26
Figura 2.21 - Esquema de isolamento da celulose de fonte genérica.....	28
Figura 2.22 - Processos mecânicos utilizados na produção de NFC.....	31
Figura 2.23 - Moinho Masuko Supermasscolloider MKCA6-2 [133].....	33

Figura 2.24 - Reação química de formação do grupo uretano.....	42
Figura 2.25 – Reação de obtenção de PU linear a partir de diol/diisocianato.....	43
Figura 2.26 - Modelo estrutural de poliuretano segmentado [153].....	44
Figura 2.27 - Reação química de isocianato com amina e água [154].....	45
Figura 2.28 - Estruturas de isocianatos e nomenclaturas IUPAC.....	46
Figura 2.29 - Gráfico tensão-diâmetro de fibra de carbono [166].....	51
Figura 2.30 - Aumento do contato do reforço/matriz em função do $\ell/d$ [166].....	52
Figura 2.31– Relação diâmetro (d)/módulo (E) de fibras com mesma flexibilidade [166].....	53
Figura 2.32- Classificação das fibras baseadas na origem (referencia).....	54
Figura 2.33 - Fração volumétrica em função de $\ell/d$ (limite percolação) [171].....	59
Figura 3.1 - Desenho esquemático de determinação do teor de extrativo..	70
Figura 3.2 - Desenho esquemático de isolamento de NFC.....	73
Figura 3.3 - Moinho Super Masscolloider MKCA6-2 Masuko Sangyo.....	74
Figura 3.4 - Desenho esquemático do tratamento com reagente TEMPO..	75
Figura 3.5 - Ilustração esquemática do sistema $L^*a^*b^*$ .....	80
Figura 4.1 - Visual do resíduo de madeira da candeia.....	81
Figura 4.2 - Distribuição granulométrica acumulativa do RMC.....	82
Figura 4.3 - Valores de perda de massa a 105°C do resíduo de candeia..	83
Figura 4.4 - Resultado do teor de cinzas a 800°C do RMC.....	84
Figura 4.5 - Contaminação existente na matéria-prima de partida (RMC)..	85

Figura 4.6 – Caracterização da contaminação via MEV/EDS.....	86
Figura 4.7 - Resultado de teor extrativos do resíduo de candeia.....	87
Figura 4.8 – Curva TG do RMC.....	88
Figura 4.9 - Aspecto visual das fibras durante tratamento químico.....	89
Figura 4.10 - Espectro de FTIR polpa de celulose obtida do RMC.....	90
Figura 4.11 – Curva TG da polpa de celulose isolada do RMC.....	91
Figura 4.12 - Micrografia de NFC não tratada com TEMPO (MET 5000x)..	93
Figura 4.13 - Micrografia de NFC tratada com TEMPO (MET 10000x).....	94
Figura 4.14 – Curva TG da NFC não tratada com TEMPO.....	96
Figura 4.15 – Curva TG da NFC tratada com TEMPO.....	96
Figura 4.16 - Espectro FTIR das NFC com e sem tratamento com TEMPO	97
Figura 4.17 - Resultados de teor de sólidos das dispersões aquosas.....	99
Figura 4.18 – Fração volumétrica das dispersões versus razão de aspecto	100
Figura 4.19 - Viscosidade cinemática dos compósitos de PU/NFC.....	102
Figura 4.20 - Estabilidade das dispersões de PU/NFC.....	104
Figura 4.21 - Tensão na ruptura em função do teor de NFC.....	106
Figura 4.22 - Módulo elástico em função do teor de NFC.....	106
Figura 4.23 - Alongamento na ruptura em função do teor de NFC.....	107
Figura 4.24 - Variação de cor em função da concentração de NFC.....	109
Figura 4.25 - Fotos das folhas de madeira revestidas com PU/NFC.....	110
Figura 4.26 - Valores de aderência em função da concentração de NFC...	112
Figura 4.27 - Tempo em aberto PU/NFC em função do teor de NFC.....	113





**SÍMBOLOS E ABREVIACÕES**

A	- Tratamento com água 85°C/1h
APTES	- 3-aminopropiltriétoxissilano
ATR	- Refletância total atenuada
B	- Tratamento com NaOH; 1N; 85°C/4 h
C	- Tratamento com NaClO <sub>2</sub> ; 1,7%; 85°C/3 h
C0	- Dispersão aquosa de poliuretano/acrilato
CH <sub>2</sub> OH	- Grupo metoxila
CMC	- Celulose microcristalina
CN12	- Dispersão aquosa de poliuretano/acrilato com 12% de nanofibrilas de celulose em massa
CN2	- Dispersão aquosa de poliuretano/acrilato com 2% de nanofibrilas de celulose em massa
CN4	- Dispersão aquosa de poliuretano/acrilato com 4% de nanofibrilas de celulose em massa
CN8	- Dispersão aquosa de poliuretano/acrilato com 8% de nanofibrilas de celulose em massa
CT12	- Dispersão aquosa de poliuretano/acrilato com 12% de nanofibrilas de celulose em peso tratada com TEMPO
CT2	- Dispersão aquosa de poliuretano/acrilato com 2% de nanofibrilas de celulose em massa tratada com TEMPO
CT4	- Dispersão aquosa de poliuretano/acrilato com 4% de nanofibrilas de celulose em massa tratada com TEMPO
CT8	- Dispersão aquosa de poliuretano/acrilato com 8% de nanofibrilas de celulose em massa tratada com TEMPO
d	- Diâmetro

D <sub>50</sub>	- 50% das partículas apresentam diâmetros iguais ou inferiores
D <sub>98</sub>	- 98% das partículas apresentam diâmetros iguais ou inferiores
DMA	- Análise dinâmico mecânica
DMF	- N,N-dimetilformamida
E	- Módulo de elasticidade
EVOH	- Poli(etileno-co-álcool vinílico)
F	- Secagem em estufa com circulação de ar 70°C/24h
FTIR	- Infravermelho por transformada de Fourier
G	- Guaiacila
GPTMS	- 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano
H	- p-Hidroxifenila
H12MDI	- Dicicloexametileno diisocianato
H <sub>2</sub> O	- Água
HDI	- Hexametileno diisocianato
HPH	- Homogeneização em alta pressão
HPH	- Homogeneização de Alta Pressão (HPH)
IPDI	- Diisocianato de isoforona
KBr	- Brometo de potássio
KOH	- Hidróxido de potássio
L	- Litros
$\ell$	- Comprimento
$\ell/d$	- Razão de aspecto

m/m	- Massa/massa
$M_a$	- Massa da amostra após extração com água
MA-PP	- Polipropileno modificado com anidrido maleico
$M_d$	- Massa da amostra após extração com diclorometano
MDI	- diisocianato de 4,4'-difenilmetano
$M_e$	- Massa da amostra após extração com etanol/cicloexano
MET	- Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
$M_f$	- Massa final da amostra
MFC	- Microfibrilas de celulose
$M_i$	- Massa inicial
$M_r$	- Massa retida
N	- Tratamento com solução tampão; pH 4,9; 85°C/1h
NaBrO	- Hipobromito de sódio
NaClO	- Hipoclorito de sódio
NaClO <sub>2</sub>	- Clorito de sódio
NaHSO <sub>3</sub>	- Bissulfito de sódio
NaIO <sub>3</sub>	- Iodato de sódio
NaIO <sub>4</sub>	- Periodato de sódio
NaOH	- Hidróxido de sódio
NCC	- Nanocristais de celulose
NEC	- Nanoestruturas de celulose
NFC	- Nanofibrilas de celulose
OH	- Grupo hidroxila

PCL	- Policaprolactona
PE	- Polietileno
PEG	- Polietileno Glicol
PHBV	- Poli (3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)
PLA	- Poli(ácido láctico)
PP	- Polipropileno
PU	- Poliuretano
PVA	- Polivinil acetato
RMC	- Resíduo da madeira candeia
S	- Siringila
SBPM	- Segmento de baixo peso molecular
SF	- Segmento flexível
SR	- Segmento rígido
TDI	- Diisocianato de tolueno
TEMPO	- 2,2,6,6-tetrametilpiperidino-1-oxilo
TG	- Análise termogravimétrica
T <sub>g</sub>	- Temperatura de transição vítrea
UAG	- Unidade anidra de glicose
UV	- Ultravioleta
v/v	- Volume/volume
V <sub>f</sub>	- Fração volumétrica
VOC	- Conteúdo de composto orgânico volátil
WPU	- Resina poliuretano/acrilato a base de água
XDR	- Difração de raios-X

## 1 INTRODUÇÃO

A consolidação do desenvolvimento sustentável e a sua introdução ao longo dos anos de modo a conciliar as reivindicações dos defensores do desenvolvimento econômico como as preocupações de setores interessados na conservação dos ecossistemas e da biodiversidade, proporcionam um desdobramento da política ambiental mundial e tem influenciado e impulsionado o desenvolvimento das próximas gerações de materiais, produtos e processos. Os plásticos biodegradáveis e produtos a base de biopolímeros produzidos com matérias-primas renováveis anualmente e biomassa agrícola podem formar a base para uma carteira de desenvolvimento sustentável, eco-eficiente e gerar produtos que podem competir e conquistar os mercados atualmente dominados por produtos produzidos exclusivamente com matérias-primas derivadas do petróleo [1-3].

Nos últimos anos, na área de compósitos, existe um interesse e um esforço crescente no desenvolvimento de soluções com materiais biodegradáveis e/ou de fontes renováveis em alternativas aos materiais oriundos de fontes não renováveis e que podem causar impactos indesejáveis ao meio ambiente. Nesta linha de desenvolvimento várias fibras naturais têm sido utilizadas como reforço em compósitos com matrizes de polímeros biodegradáveis e/ou de fontes renováveis [2,4-7].

A celulose, com uma quantidade total entre  $10^{11}$  –  $10^{12}$  toneladas no planeta é o mais abundante polímero natural disponível, renovável, biodegradável e com um elevado potencial para suprir as necessidades futuras de desenvolvimento de novos compósitos [5,8,9]. A madeira é a fonte mais importante de celulose, entre 90% a 95% da produção mundial, obtida de várias espécies de madeira e somente 5% a 10% de outras fontes como folhas, sementes e resíduos agrícolas [10]. O conteúdo de celulose que pode ser encontrada em todas as plantas varia, entre as diversas espécies existentes, na faixa de 20% a 99%.

A celulose atua como elemento estrutural nas fibras lignocelulósicas, que apresentam diâmetros na ordem de micrometros e comprimento na ordem de milímetros, e é organizada como agregado de fibrilas envoltas em uma

matriz de lignina. Uma única fibrila de celulose tem aproximadamente 2 nm a 4 nm de espessura e vários décimos de micrometros de comprimento e consiste de partes cristalinas ligadas a domínios amorfos [5,8,11,12].

As nanofibrilas de celulose ganharam importância devido a algumas de suas características como: elevado módulo de Young, alta resistência à tração, baixo coeficiente de expansão térmico, área superficial elevada [4,6,12,13] e alta porosidade [14] em comparação com outras fibras comerciais. No entanto, apesar das suas propriedades atraentes, estas fibras estão sendo utilizadas industrialmente de forma limitada, devido às dificuldades associadas com as interações superficiais geradas pela inerente natureza polar e hidrofílica destas fibras e o caráter apolar da maioria dos materiais termoplásticos e da sua disponibilidade no mercado [15-18].

A candeia, *Eremanthus erythropappus*, é uma espécie arbórea pertencente ao grupo ecológico das pioneiras com grande potencial para reflorestamento, pois se desenvolve rapidamente em campos abertos ou mesmo dentro de floresta com perturbação, devido a ser uma espécie heliófila e se beneficiar da entrada de luz [19,20]. E são as árvores pioneiras de ciclos rápidos, como a candeia, que podem ser plantadas de maneira a fornecer sombra para as espécies não pioneiras e posteriormente serem extraídas. Este processo pode gerar uma solução adicional de abastecimento para a indústria gerando menor impacto ambiental [21].

Todavia, o principal interesse comercial da candeia está relacionado ao óleo essencial que pode ser extraído de toda parte da árvore. O óleo essencial contém (-)- $\alpha$ -bisabolol, o qual é um princípio ativo com propriedades farmacológicas e importante matéria-prima para as indústrias farmacêuticas e de cosméticos [22-27].

O processo de extração do óleo essencial produz uma grande quantidade de resíduo de madeira e somente uma pequena porção é reintroduzida no processo como fonte de energia. Novos desenvolvimentos para fornecer aplicações viáveis para a maior fração residual de madeira são importantes do ponto de vista sustentável, como já relatados por Santos et al. [22] e Mendes et al. [28].

Pesquisas recentes têm direcionado, particularmente, a incorporação de nanofibrilas de celulose em matrizes de polímeros termoplásticos devido a suas propriedades previamente mencionadas e adicionalmente pela baixa densidade e custo, potencial reciclabilidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade, fonte renovável e abundante, e apresentar reduzidos efeitos nocivos à saúde e ao meio ambiente em comparação com outras fibras comerciais, principalmente sintéticas [2,5,12,14,15,29-33].

Recentemente na área de revestimentos e vernizes vários estudos vêm sendo realizados relativos à melhoria de desempenho de algumas propriedades importantes como resistência do revestimento, ação antimicrobiana, resistência à propagação de chamas, resistência aos raios ultravioletas (UV), conteúdo de composto orgânico volátil (VOC), resistência química, permeabilidade, toxicidade, custos e características de processamento. Esta tendência tem conduzido ao crescente substituição dos revestimentos e vernizes a base de solventes convencionais pelos a base de água. Atualmente, poliacrilatos e poliuretanos são as principais bases poliméricas empregadas nas formulações de revestimentos e resinas a base de água para aplicações em madeira [34-36].

O presente trabalho foi direcionado a investigar a viabilidade do uso de nanofibrilas de celulose isoladas de resíduo de candeia, oriundo do processo de extração do óleo essencial, como aditivo funcional em verniz poliuretano/poliacrilato a base de água visando à melhoria de propriedades específicas da camada do revestimento, como tensão na ruptura, alongamento na ruptura, módulo elástico, aderência ao substrato, estabilidade da dispersão, variação de cor e reverter benéficamente ao sistema à característica altamente polar desta nanoestrutura. Desta forma, foram seguidas e realizadas as etapas descritas a seguir:

1. Isolamento de nanofibrilas de celulose de resíduos processados de candeia (*Eremanthus erythropappus*), árvore pioneira da mata atlântica;
2. Caracterização e comparação das nanofibrilas em função do tratamento superficial;

3. Preparação de filmes de nanocompósitos a base de poliuretano dispersa em água;
4. Caracterização, comparação e avaliação de desempenho em função do teor e tratamento superficial das nanofibrilas na matriz a base de poliuretano disperso em meio aquoso.



## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Celulose

A celulose, estruturalmente definida como um polissacarídeo  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , é o principal componente da parede celular dos vegetais e é um polímero linear de massa molecular elevada, constituído por unidades do anômero  $\beta$  do monossacarídeo D-glicopiranosose (Figura 2.1) ligadas entre si através de ligações glicosídicas entre os carbonos 1 e 4 [1,2,5,37-39]. Para cada unidade anidra de glicose, UAG, existem três grupos de hidroxilas (OH), duas secundárias ligadas nos carbonos C2 e C3 e uma primária ligada ao carbono C6, que funcionam como locais de ligações.

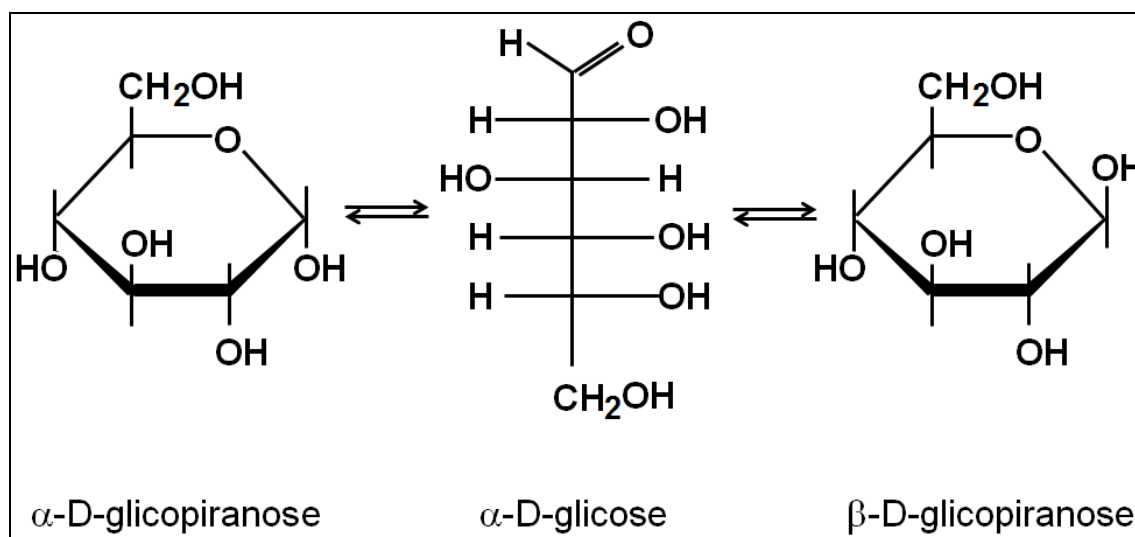


Figura 2.1 - Anômeros da D-glicose [40].

A D-glicopiranosose pode apresentar várias possibilidades conformacionais, especificamente no caso da celulose, duas possibilidades são prováveis: a conformação  ${}^1C_4$  e a  ${}^4C_1$  (Figura 2.2). A conformação  ${}^4C_1$  é a mais provável e estável para a celulose, devido aos grupos volumosos ( $-CH_2OH$  e  $-OH$ ) se encontrarem na posição equatorial. Na conformação  ${}^1C_4$ , os grupos volumosos se localizam na posição axial e conseqüentemente se apresenta menos estável [2,4,5,11,12]. A reação de condensação de duas moléculas de  $\beta$ -D-glicopiranosose por ligações glicosídicas  $\beta(1-4)$  forma a celobiose. A repetição das moléculas de celobiose, também ligadas entre elas por ligações glicosídicas  $\beta(1-4)$ , forma a celulose, como apresentado na Figura 2.3. As

moléculas de  $\beta$ -D-glicopiranosose são alternadamente invertidas para permitir ângulos de ligações plausíveis no átomo de oxigênio glicosídico.

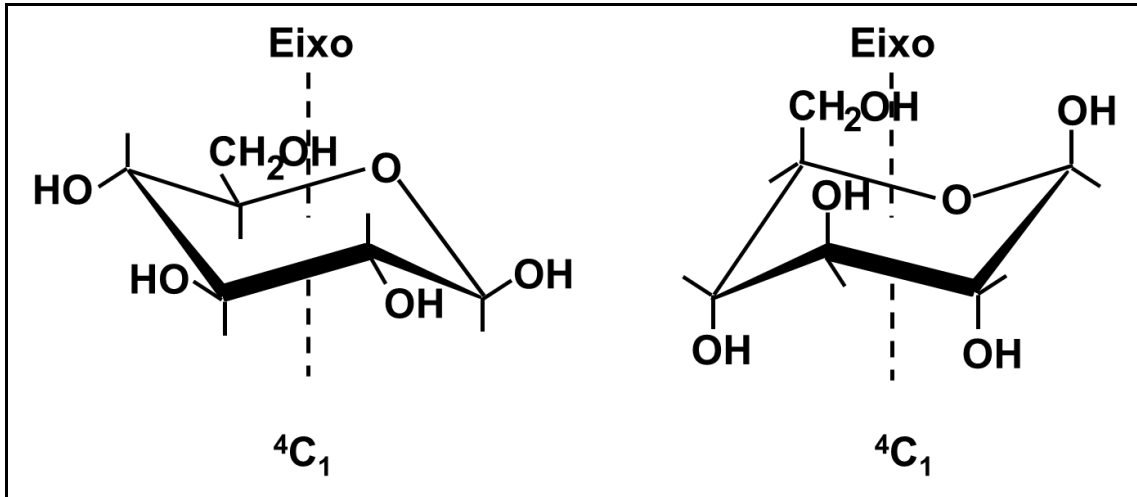


Figura 2.2 - Isômeros conformacionais para UAG na Celulose [40].

Devido a esta estrutura linear e as ligações glicosídicas  $\beta$ (1-4) entre as unidades de D-glicopiranosose que conferem à molécula de celulose algumas das suas propriedades mais importantes como a elevada rigidez e resistência a tração. A presença de grupos hidroxilas na UAG gera fortes ligações de hidrogênio, entre as moléculas de glicose dentro de cada cadeia (ligações intramoleculares) e entre as cadeias de celulose (ligações intermoleculares), resultando em uma associação lateral forte entre moléculas de celulose, a formação de uma estrutura cristalina tridimensional altamente ordenada e um polímero relativamente estável [4,5,11,12,32].

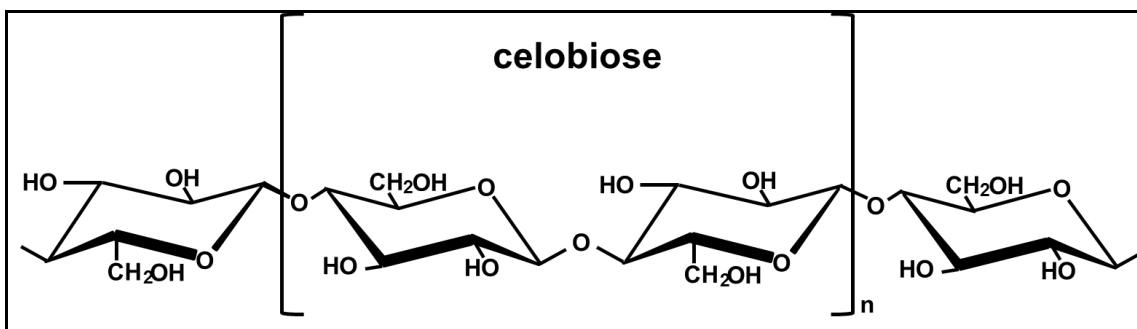


Figura 2.3 - Estrutura molecular da celulose [40].

Devido às interações de van der Waals e ligações de hidrogênio intermoleculares entre os grupos hidroxilas (-OH) e de oxigênios de moléculas adjacentes ocorrem o empilhamento paralelo de várias moléculas de celulose e a formação da fibrila elementar que posteriormente se agrupam em microfibrilas. É nesta forma de agregação que a fibrila de celulose integra a parede celular de árvores, plantas, algumas espécies marinhas (tunicados), algas e algumas bactérias e é o principal elemento de reforço [4]. O comprimento da cadeia de celulose, grau de polimerização, varia de acordo com a origem e o tratamento da matéria-prima e pode atingir valores de até 15.000 UAG [4,5,37,38]. O grau de cristalinidade da celulose também varia segundo a sua origem (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 - Grau de cristalinidade da celulose em função da sua origem.

<b>Fonte de Celulose</b>	<b>Grau de Cristalinidade, %</b>	<b>Referência</b>
Alga	>80	[5]
Algodão	56-65	[5]
Bactéria	65-79	[5]
Bagaço de mandioca	43 -54	[41]
Bagaço de cana-de-açúcar	64-66	[42]
Cânhamo, linho e rami	44-47	[5]
Casca de soja	60	[42]
Celulose microcristalina	80-85	[4]
Celulose microfibrilada	51-78	[4,35,37,38]
Fibra de bambu	54	[44]
Fibra de curauá	73-76	[42]
Fibra de madeira	43-65	[4]
Folha de palmeira	49-50	[45]
Nanocristais de celulose	54-88	[4]
Palha de trigo	54-58	[15,43,46,47]
Palha de arroz	51	[48]

A celulose apresenta vários tipos de arranjos cristalinos e cada um apresenta um padrão de difração característico. Estes polimorfos da celulose foram amplamente estudados e são denominados: celulose I, II, III<sub>I</sub>, III<sub>II</sub>, IV<sub>I</sub> e IV<sub>II</sub>. A celulose I é a celulose cristalina produzida naturalmente por uma variedade de organismos (árvores, plantas, etc.) e sua estrutura é termodinamicamente metaestável e podem ser convertida para celulose II ou III em função do tratamento químico e térmico [4]. O material utilizado para obtenção das nanoestruturas é a celulose nativa (celulose I), extraída com tratamentos de branqueamento tradicionais de fibras lignocelulósicas, e é a responsável pelas propriedades mecânicas devido ao seu elevado módulo e cristalinidade. A celulose I pode se apresentar em duas estruturas cristalinas (Figura 2.4), triclínica (celulose I<sub>α</sub>) e monoclínica (celulose I<sub>β</sub>) e coexistem com proporções variáveis em função da fonte de celulose [4,5,12]. Segundo Moon et al [4] e Klemm et al [5] a celulose de bactéria e de alga contém larga quantidade da célula unitária I<sub>α</sub>, enquanto na celulose de madeira e fibras lignocelulósicas predominam a célula unitária I<sub>β</sub>. A estrutura I<sub>α</sub> é metaestável e pode ser convertida na estrutura I<sub>β</sub> através de tratamento em solução alcalina a temperaturas em 260°C ou tratamento em elevada temperaturas em solventes orgânicos e gás Hélio [4,5].

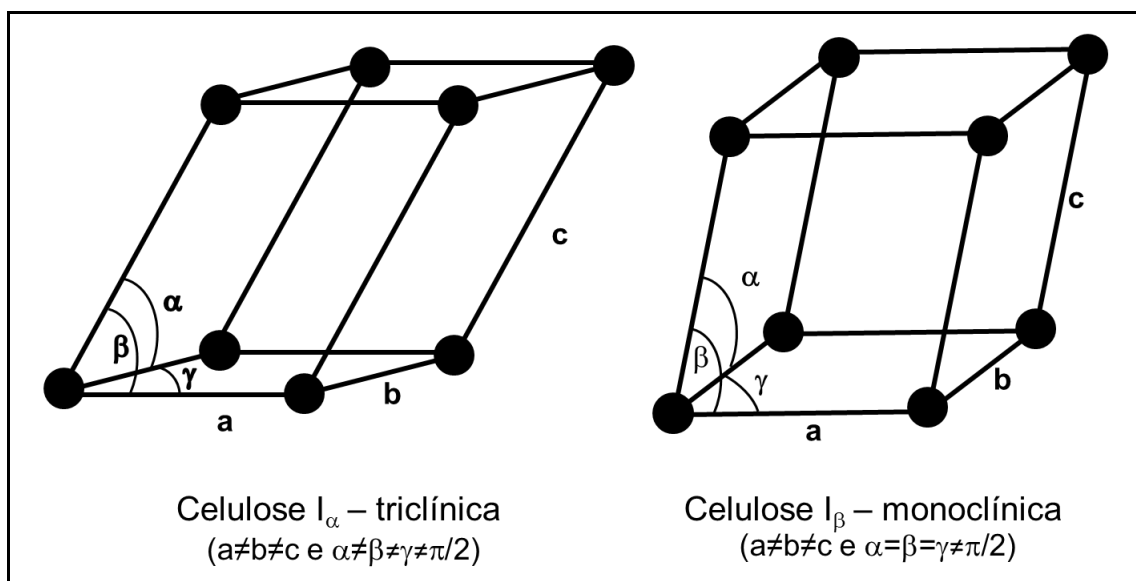


Figura 2.4 - Estruturas da celulose I: I<sub>α</sub> (triclínica) e I<sub>β</sub> (monoclínica).

O conjunto de propriedades que a celulose reúne, esquematicamente apresentado na Figura 2.5 a torna uma matéria-prima de grande interesse e importância comercial, industrial e de sustentabilidade. É um material que vem sendo intensivamente estudado em âmbito científico e também industrialmente para novas áreas de aplicações e com relatos promissores tanto em nível de desempenho funcional como viabilidade econômica.

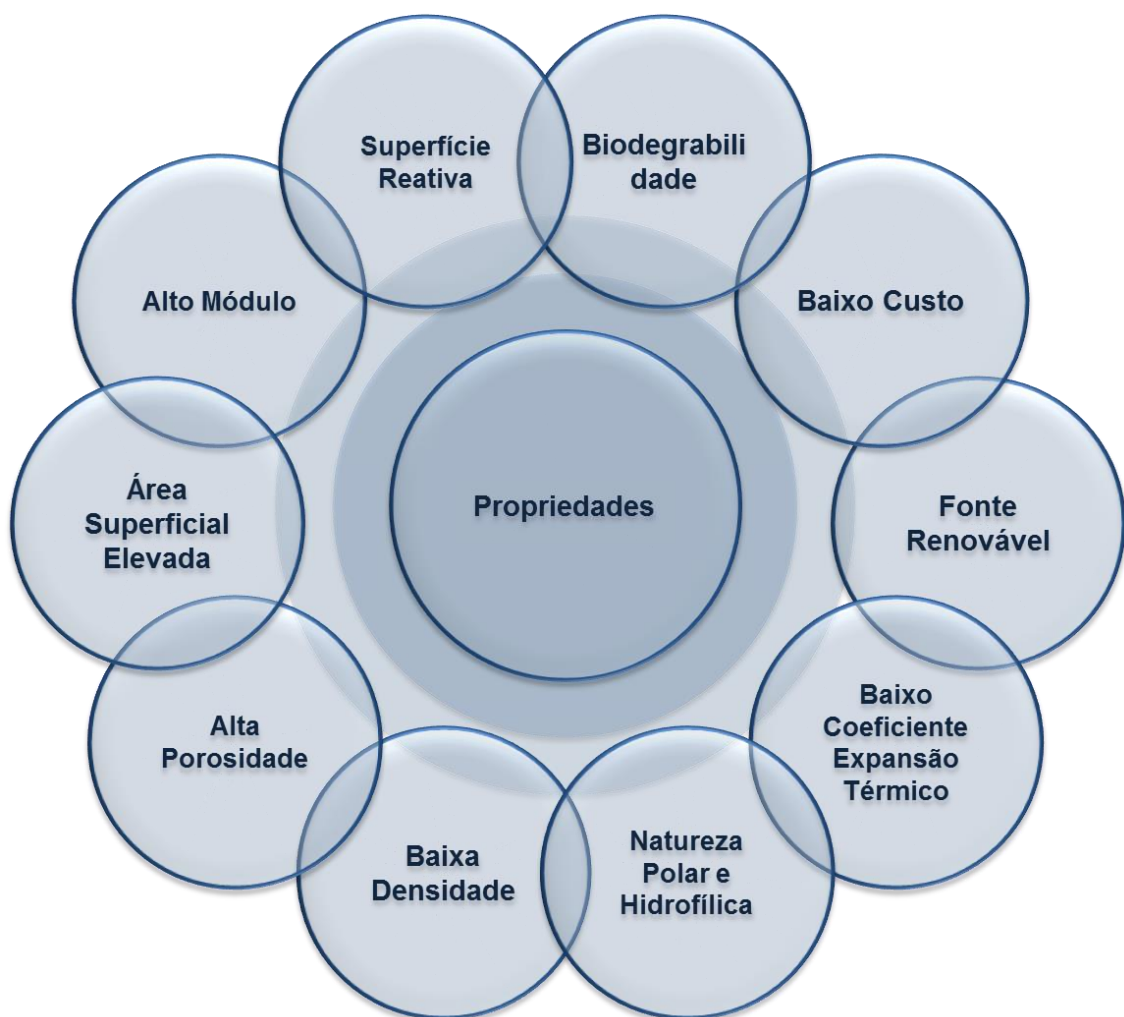


Figura 2.5 - Resumo das principais propriedades da celulose.

## 2.2 Fontes de Celulose

A celulose é o mais abundante polímero natural disponível, renovável, biodegradável na terra e a madeira é a matéria-prima mais abundante e significativa para a sua obtenção [4,6,49]. A participação mundial da madeira

como matéria-prima na produção de celulose supera os 90% e, adicionalmente à sua abundância na natureza, outras vantagens industriais e comerciais na sua exploração são agregadas devido à existência de uma infraestrutura consolidada para colheita, processamento e manuseio, visando às indústrias de celulose e papel, embalagens e farmacêutica [4].

O conteúdo médio em peso de celulose na madeira se apresenta na faixa de 40% a 50% [8,11,50-52]. No Brasil, praticamente, 100% da produção de celulose tem como fonte de matéria-prima o eucalipto e o pinus, oriunda de florestas plantadas. Aproximadamente 80% desta produção de celulose tem como matéria-prima base o eucalipto [53]. Várias espécies de madeiras vêm sendo estudada como fonte para isolamento de celulose e seus derivados como abeto [44,54,55], pinus [56-60], eucalipto [58,60,61], álamo [62] e cedro [63]. Na Figura 2.6 está representada de forma esquemática a classificação da origem das fibras lignocelulósicas.

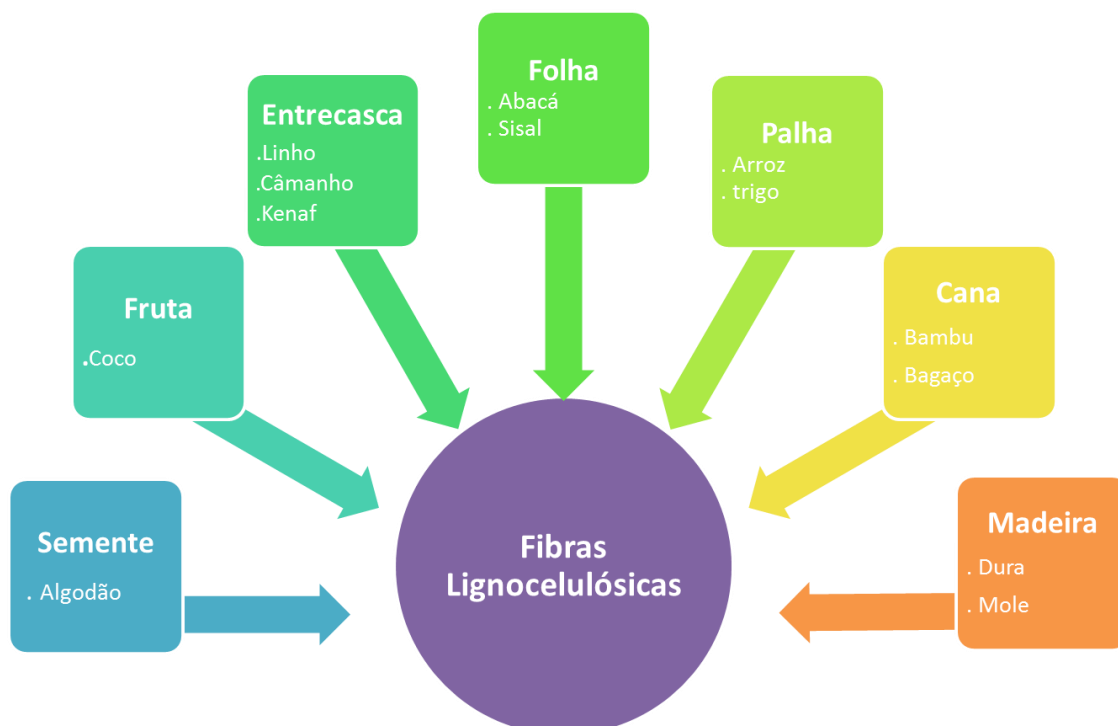


Figura 2.6 - Classificação da fibras lignocelulósicas [64].

As plantas são uma fonte de celulose também atraente principalmente porque elas são abundantes e a infraestrutura e processo de obtenção da

celulose são semelhantes aos utilizados para a madeira. As fibras de uma grande variedade de plantas e alguns resíduos agrícolas têm sido estudados tanto como reforços em compósitos/nanocompósitos verdes como na obtenção/caracterização de nanoestruturas de celulose (NEC), incluindo o algodão [6,65,66-67], beterraba açucareira [6,29,68-70], palha de trigo [8,15,43,46,47,50,71,72] e de milho [10], bagaço de cana-de-açúcar [18,42,73], cânhamo [30], abacá [30], linho [30,71,72,74], sisal [30,75,76-77], mandioca [41,78], curauá [42], soja [43,79], bambu [44,80,81], folhas de palmeira [45], tabaco [50], bananeira [82], casca de banana [83], batata [84], folhas de abacaxi [85-87], rami [88] e casca de aveia [89-91].

Outra fonte estudada para obtenção de celulose é oriunda de várias espécies de algas que produzem microfibrilas de celulose na parede celular, como: *Micrasterias denticulata*, *Micrasterias rotata*, *Valonia*, *Caldophora* e *Boergesenia* [2,4,5,64].

A celulose também pode ser isolada de tunicados (*Ascidacea*), animais marinhos invertebrados conhecidos por produzir microfibrilas de celulose envolta em uma matriz de proteína. Esta substância, tunicina, forma uma túnica resistente que reveste o corpo do animal e confere proteção. Algumas das espécies estudadas foram: *Halocynthia roretzi*, *Halocynthia papillosa*, e *Metandrocarpa uedai* [4,65,66,92-95].

A celulose também pode ser obtida através de algumas espécies de bactérias que, submetidas a certas condições, segregam uma substância gelatinosa composta de nanofibrilas de celulose e água, chamada de película. Esta película é composta de aproximadamente 97% de água. A espécie mais estudada é a *Gluconacetobacter xylinus* (reclassificada da *Acetobacter xylinum*) [4,64,65,96-99].

Na Tabela 2.2 estão apresentados valores comparativos de algumas propriedades entre fibras naturais e sintéticas. Os principais pontos a serem destacados são: a baixa densidade destas fibras naturais na ordem de 1,20 g/cm<sup>3</sup> a 1,60 g/cm<sup>3</sup>, elevados valores de módulo elástico e resistência à tração.

Tabela 2.2 - Propriedades de fibras naturais e sintéticas [64].

Fibra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Diâmetro (μm)	Tensão na Ruptura (MPa)	Módulo Elástico (GPa)	Alongamento na Ruptura (%)
Palma	0,7-1,55	15-50	248	3.2	25
Cânhamo	1,47	25-50	690	70	1.6
kenaf	1,49	20-60	930	53	1,6
Sisal	1,50	30-50	467-700	9,4-22	3-7
Algodão	1,5-1,6	12-38	287-800	5,5-12,6	7-8
Madeira Mole	1,50	-	1000	40	-
Coco	1,20	-	175	4-6	-
Celulose Iα	1,5-1,6	-	-	128-150	-
Vidro (E)	2,55	<17	3400	73	2.5
Aramida (kevlar)	1,44	-	3000	60	2.5-3.7
Carbono	1,78	5-7	3400-4800	240	1.4-1.8

### 2.3 Fibras Lignocelulósicas

As fibras lignocelulósicas apresentam uma estrutura hierárquica (Figura 2.7) constituída por uma parede primária fina que reveste uma parede secundária. Esta parede secundária é constituída por três camadas, S1, S2 e S3. A camada S2 é onde se encontra a maior quantidade de celulose e que consiste em uma série de nanofibrilas posicionadas helicoidalmente no sentido da fibra. Tais nanofibrilas apresentam diâmetros na ordem de 10 nm a 30 nm.

As fibras lignocelulósicas apresentam como principais constituintes a



celulose, hemicelulose e lignina. Outros constituintes, orgânicos e inorgânicos, em quantidades significativamente inferiores também são encontrados nestas fibras como: carboidratos simples, pectinas, terpenos, alcaloides, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras, entre outros. As regiões amorfas da parede da fibra são constituídas basicamente de hemicelulose e lignina [5,37]. A participação da celulose na composição da fibra está na faixa de 40% a 50%, a hemicelulose participa com 20% a 30% e a lignina com 20% a 28%.

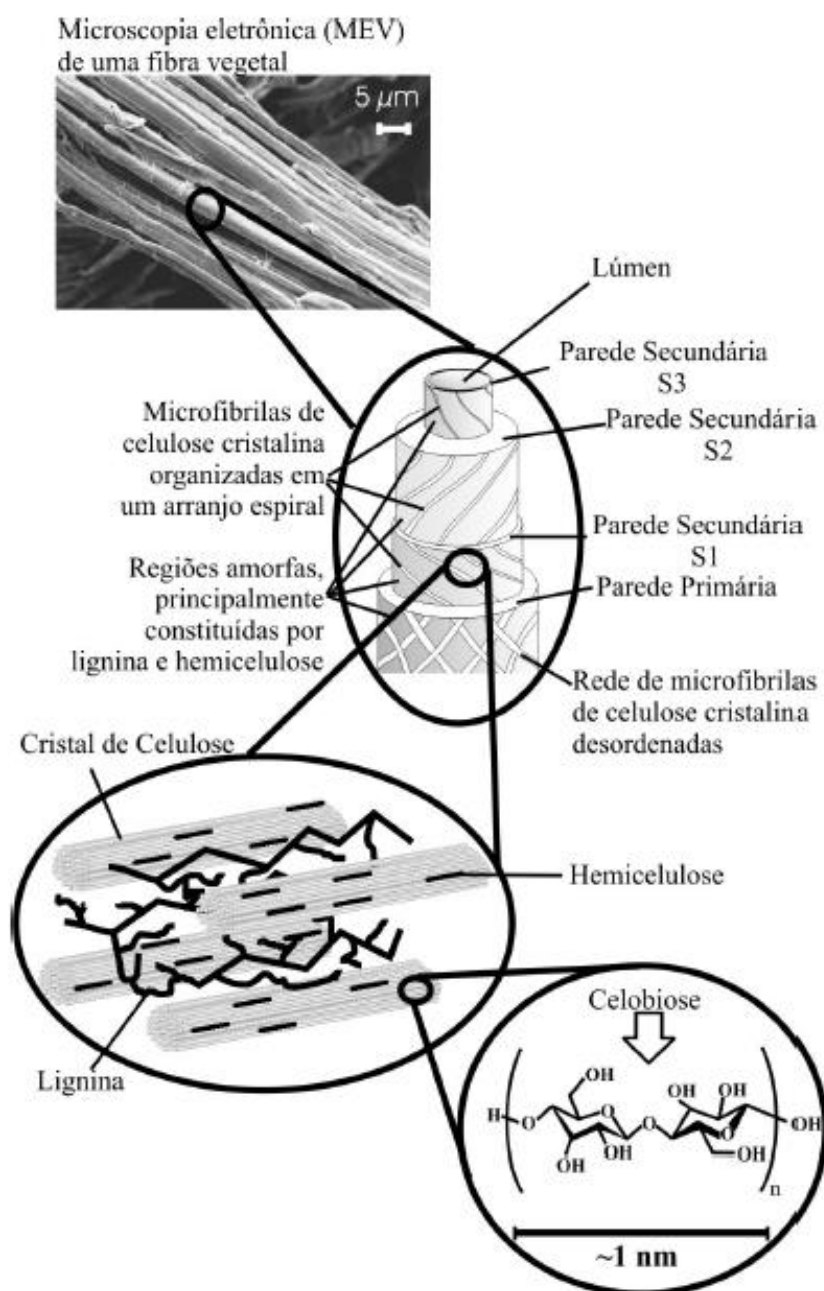


Figura 2.7 - Estrutura hierárquica de fibra lignocelulósica [100].

As moléculas de hemicelulose são ligadas a celulose por ligações de hidrogênio e agem como ligantes entre as microfibrilas de celulose formando uma rede celulose-hemicelulose (componente estrutural principal da fibra). A lignina, substância hidrofóbica, tem a função de agente de acoplamento entre as redes celulose-hemicelulose e promove um aumento da rigidez do compósito (celulose-hemicelulose) [37]. A hemicelulose é constituída de uma mistura de polissacarídeos de baixo peso molecular (pentoses, hexoses, deoxiexoses e ácidos heurônicos) como  $\alpha$ -D-arabinopirranose,  $\beta$ -D-glicopirranose,  $\alpha$ -L-ramnose e ácido  $\alpha$ -D-galacturônico (Figura 2.8). Como consequência da ausência de cristalinidade, o baixo peso molecular e configuração irregular e ramificada ela contribui para o intumescimento relacionado à facilidade de absorção de água das polioes, mobilidade interna, aumento de flexibilidade e área específica das fibras. A combinação de celulose e hemicelulose (holocelulose) corresponde a 65% a 70% em massa seca da planta [4,5,11].

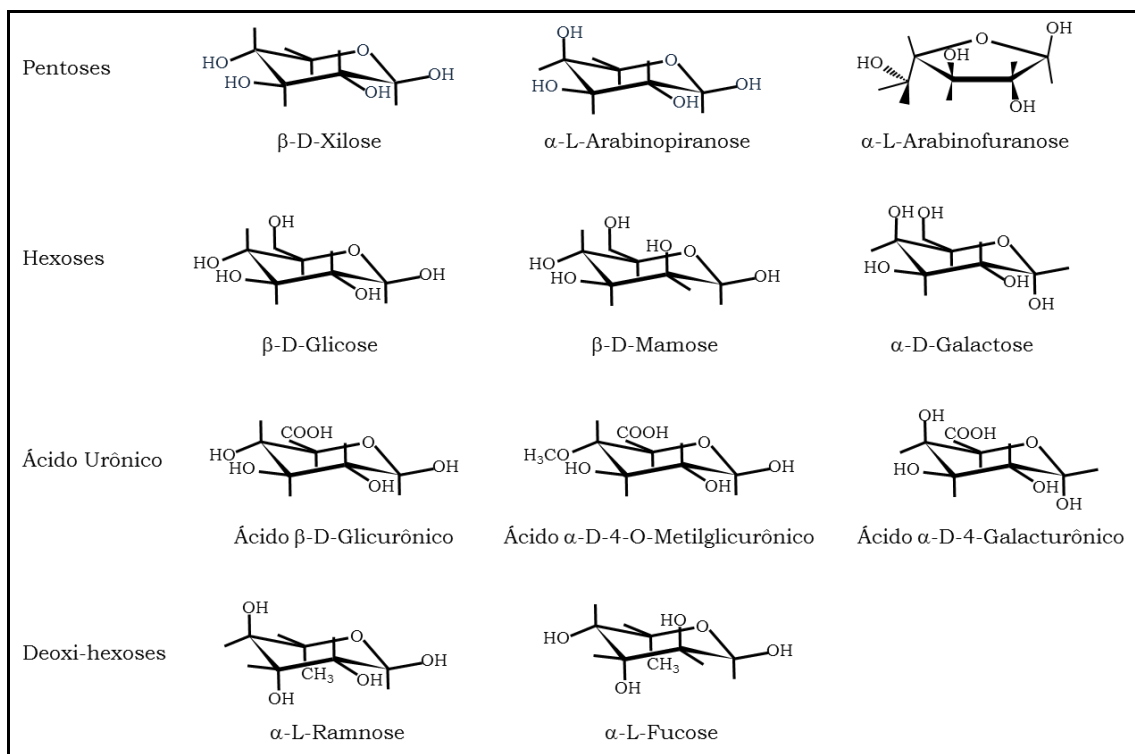


Figura 2.8 - Polissacarídeos constituintes da hemicelulose [11].

A lignina é constituída de várias unidades de fenilpropano, ligados a grupos hidroxila (-OH) ou metoxila (-CH<sub>2</sub>OH) com arranjo estrutural complexo, irregular, amorfa, isotrópica e com caráter hidrofóbico. A lignina é formada pela reação de oxidação e subseqüentes reações de polimerização de três álcoois (Figura 2.9): coniferílico, sinapílico e p-cumarílico. Os anéis aromáticos destes álcoois são denominados respectivamente por guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H) [11].

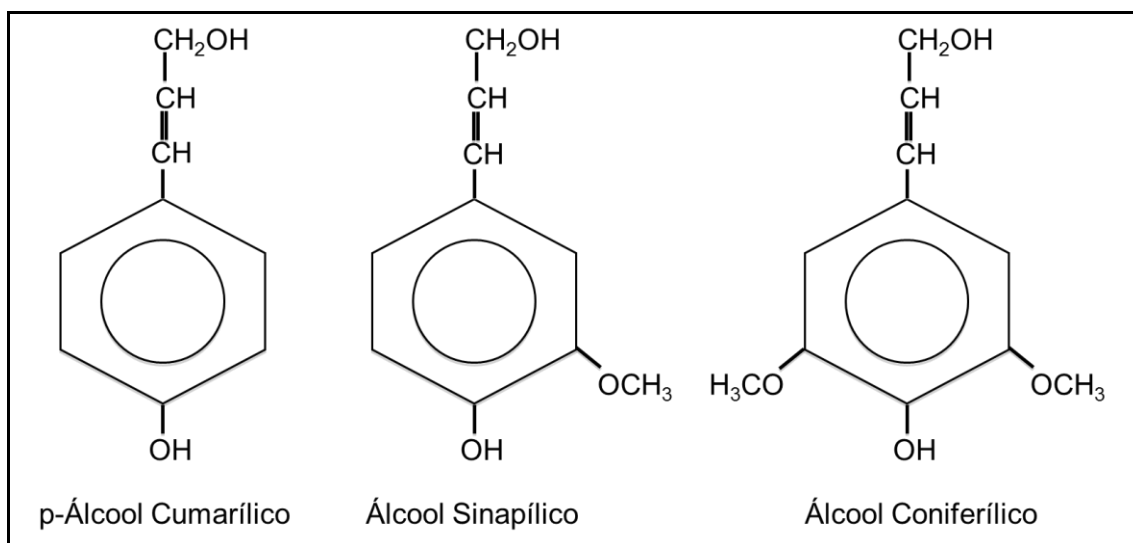


Figura 2.9 - Álcoois precursores da lignina [11].

Em função da espécie vegetal a composição da lignina é alterada e está relacionada com o padrão de substituição dos três precursores primários (G, S,H) e podem ser classificadas em três formas distintas: variação do tipo G tendo como constituinte predominante guaiacilas; o tipo G-S constituído por conteúdos iguais de guaiacilas e siringila e em menor quantidade a p-hidroxifenila; o tipo H-G-S que a p-hidroxifenila se encontra em maior quantidade em relação aos dois tipos anteriores. Todavia seu conteúdo ainda é inferior ao da guaiacila e siringila [11].

Na Figura 2.10 está representada uma estrutura da lignina e na Figura 2.11 está apresentado o comparativo de propriedades entre  $\alpha$ -celulose, hemicelulose e lignina [11].

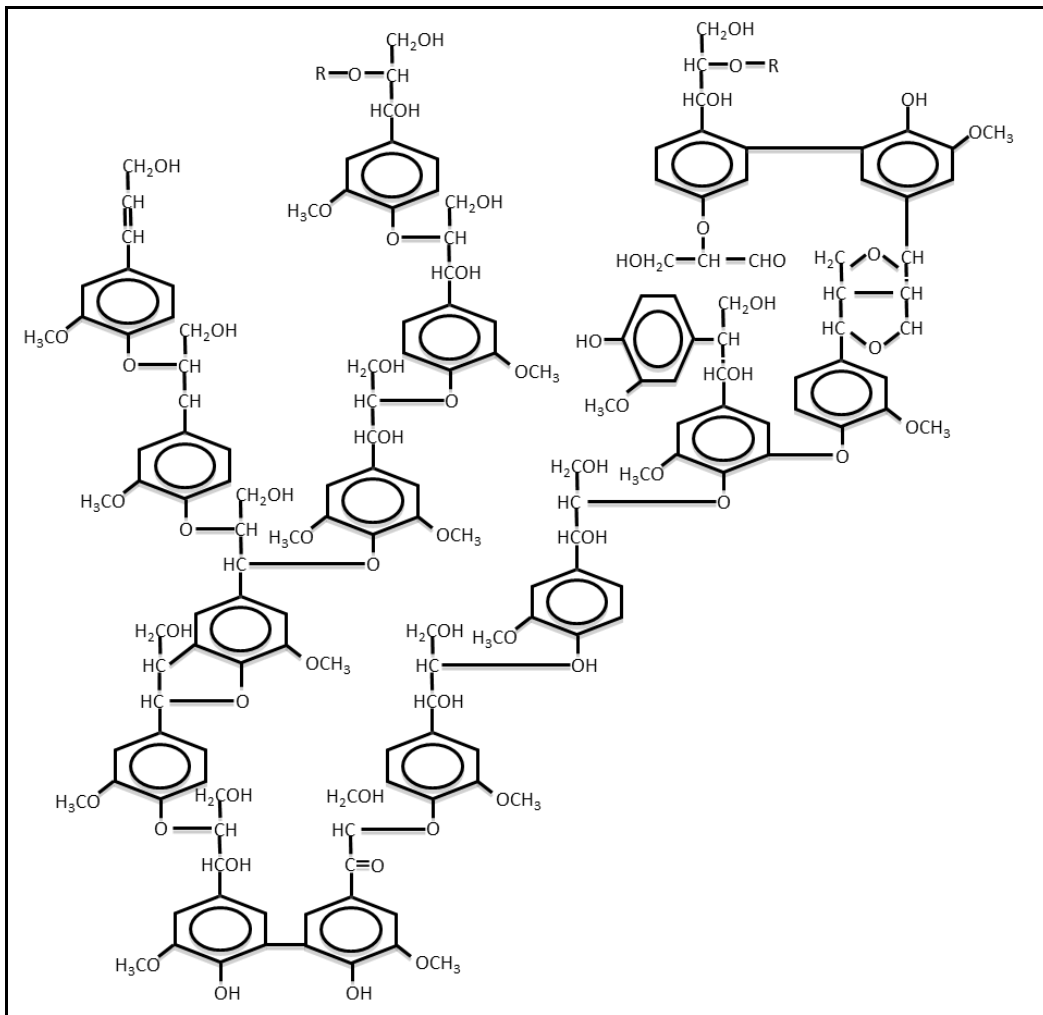


Figura 2.10 - Estrutura da lignina [11].



### $\alpha$ -celulose

- Unidades de Glicose
- Homopolissacarídeo
- Alto grau de polimerização (100 a 15.000)
- Forma arranjo fibroso
- Regiões cristalinas e amorfas
- É atacada lentamente por ácido inorgânico diluído a quente
- É insolúvel em álcalis



### Hemicelulose

- unidades de pentoses e hexoses
- Heteropolissacarídeo
- Baixo grau de polimerização (50 a 300)
- Não formam arranjo fibroso
- Regiões amorfas
- São atacadas rapidamente por ácido inorgânico diluído a quente
- São solúveis em álcalis



### Lignina

- Unidades fenilpropano
- Estrutura tridimensional
- baixo grau de polimerização (5-60)
- Não formam arranjo fibroso
- Regiões amorfas
- É atacada com ácidos inorgânicos concentrados a quente
- É atacada com álcalis concentrados a quente
- É atacada por halogênios

Figura 2.11 - Propriedades:  $\alpha$ -celulose, hemicelulose e lignina [11].

## 2.4 Candeia

A candeia (Figura 2.12), *Eremanthus erythropappus*, é uma espécie arbórea que pertence à família *Asteraceae* e ao grupo ecológico das pioneiras, que atinge 10 m de altura com fuste irregular e curto e copa muito ampla. Ela ocorre nas vastas áreas montano-campestres do Brasil (desde o estado da Bahia até o do Rio de Janeiro, em altitudes que variam de 1000 m a 1700 m). A sua maior incidência é no estado de Minas Gerais em locais montanhosos, pedregosos e de solo pobre [22-24,101,102].



Figura 2.12 - Exemplar da espécie *Eremanthus erythropappus*.

A candeia pode ser considerada uma precursora na invasão de campos, pois se desenvolve de forma eficaz em áreas abertas e mesmo dentro de florestas quando ocorre alguma perturbação, devido esta ser uma espécie que se beneficia com a luminosidade direta (heliófila) [19,20].

Este fator é importante para ser considerado: o reflorestamento de áreas de floresta que sofrem distúrbios como abertura natural de uma clareira, um desmatamento ou incêndio, a regeneração pode ser realizada através da

sucessão secundária, onde grupos de espécies adaptadas a condições de maior luminosidade colonizam as áreas abertas, e crescem rapidamente, fornecendo o sombreamento necessário para o estabelecimento de espécies mais tardias na sucessão. E são as árvores pioneiras de ciclos rápidos, como a candeia, que podem ser plantadas de maneira a fornecer sombra para as espécies não pioneiras e posteriormente extraídas.

Este processo pode gerar uma solução adicional de abastecimento para a indústria gerando menos impacto ambiental [21]. Complementarmente o seu lenho pode ser utilizado como moirões de cerca, esteios, lenha de ótima qualidade, caibros, carvão vegetal, postes, tacos, dormentes, vigas, entre outras utilizações [22,103].

Na Tabela 2.3 estão apresentados algumas características da candeia reportadas por Mori et al. [103]. A madeira de candeia, devido a sua densidade, é classificada como moderadamente pesada. Ela é mais densa que o cedro (*Cedrela sp*) que apresenta uma densidade aparente de  $0,53\text{g/cm}^3$  e que o mogno (*Swietenia macrophylla*) com densidade aparente de  $0,63\text{ g/cm}^3$  e menos densa quando comparada ao cumaru (*Diptery odorata*) que apresenta uma densidade aparente de  $1,09\text{ g/cm}^3$ . Valores de densidade aparente similar também foram verificados na caracterização da cadeia no estudo realizado por Chagas et al. [104].

Outra característica interessante da candeia é o seu coeficiente de anisotropia superior a um, indicando uma madeira de boa qualidade. Este coeficiente indica o equilíbrio entre as contrações lineares nas direções tangencial e radial. Complementarmente apresenta um coeficiente de retrabilidade volumétrica também baixo, 0,28. Estes valores estão próximos aos verificados para as madeiras de mogno (*Swietenia macrophylla*) e cedro (*Cedrela sp*).

A composição química da madeira é similar às encontradas para as madeiras de folhosas, exceto pelo teor de extrativos totais que é muito superior ao obtido neste tipo de madeira (faixa de 1% a 10%). Este valor superior de extrativos totais está correlacionado com a presença de óleo essencial na madeira de candeia [103].

Tabela 2.3 - Propriedades físicas e químicas da madeira de candeia [103].

Propriedade	Unidade	Valor Médio
Densidade Básica	g/cm <sup>3</sup>	0,79
Densidade Aparente (12%)	g/cm <sup>3</sup>	0,89
Teor de Holocelulose	%	50,5
Coeficiente de Anisotropia	–	1,91
Coeficiente de Retrabilidade Volumétrico Total	-	0,28
Teor de Lignina	%	28,6
Teor de Extrativos Totais	%	20,9
Teor de Cinza	%	0,4

O principal interesse comercial da candeia, como já mencionado, está relacionado ao óleo essencial que pode ser extraído de toda parte da árvore (aproximadamente 0,3% em massa). O óleo essencial contém (-)- $\alpha$ -bisabolol, (2S)-6-metil-2[(1S)4-metilciclohex-3-en-1-il]hept-5-en-2-ol (Figura 2.13), que é um princípio ativo com propriedades farmacológicas como anti-inflamatório, bactericida, antimicótico, antisséptico, cicatrizante e dermatologicamente inócuo e espasmódico. O (-)- $\alpha$ -bisabolol é uma importante matéria-prima para as indústrias farmacêuticas e de cosméticos [22-27].

O conteúdo de (-)- $\alpha$ -bisabolol no óleo essencial varia entre os valores de 66% a 78% em massa [23,27]. O valor médio de mercado para óleo essencial é superior a 80 US\$/kg e para o  $\alpha$ -bisabolol este valor supera 120 US\$/kg. Os principais produtores de no Brasil são Citróleo Óleos Essenciais (Torrinha, SP), a Atina (Pouso Alegre, MG), Purita (Torrinha, SP), Destilaria Maripá (Maripá, PR) e Atlântica (Caeté, MG). Entre os distribuidores, a Symrise e Basf são os

principais. Natura, Água de Cheiro, O Boticário, L'Óreal, Avon e Unilever são algumas das principais empresas nacionais ou transnacionais que utilizam como matéria-prima o (-)- $\alpha$ -bisabolol na produção de alguns de seus produtos comercializados.

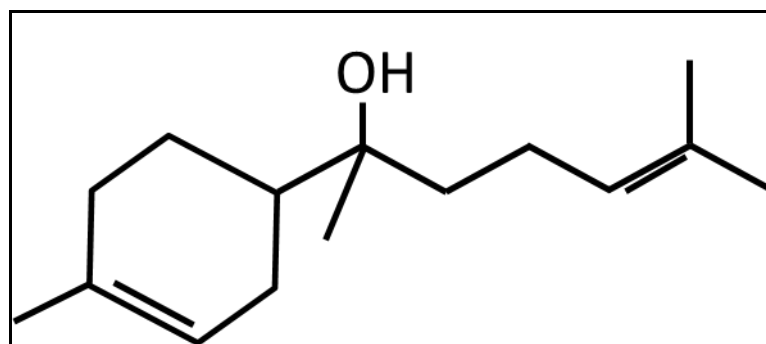


Figura 2.13 - Estrutura química da substância (-)- $\alpha$ -bisabolol [25].

O processo produtivo para extração do óleo essencial da candeia pode ser resumidamente descrito em 4 fases: o plantio da candeia, a colheita, a moagem da madeira e o processo de extração (Figura 2.14). O processo de extração do óleo essencial produz um grande quantidade de resíduo de madeira e somente uma pequena porção é reintroduzida no processo para geração de energia nas caldeiras e o restante é acumulado nos pátios que pode gera problemas de armazenamento, saúde e ambiental [22].

Para cada 100.000 kg de madeira processada são produzidos aproximadamente 300 kg de óleo essencial. Desta forma, existe uma necessidade de estudar e desenvolver um mercado viável e sustentável para o aproveitamento do resíduo da madeira de candeia. Como apresentado por Santos et al. [22], que estudou o uso do resíduo para produção de painéis cimento-madeira indicando a viabilidade do projeto e Mendes et al. [28] que estudou diferentes tipos de resíduos de fibras lignocelulósicas, incluindo a candeia, para produção de painéis de forma viável e sustentável.

Além da possibilidade de uso deste resíduo como aditivo de reforço em compósitos e/ou biocompósitos, a avaliação da potencialidade e viabilidade técnica do isolamento de nanoestruturas de celulose e seu respectivo uso em nanocompósitos poliméricos é o objetivo base deste trabalho.



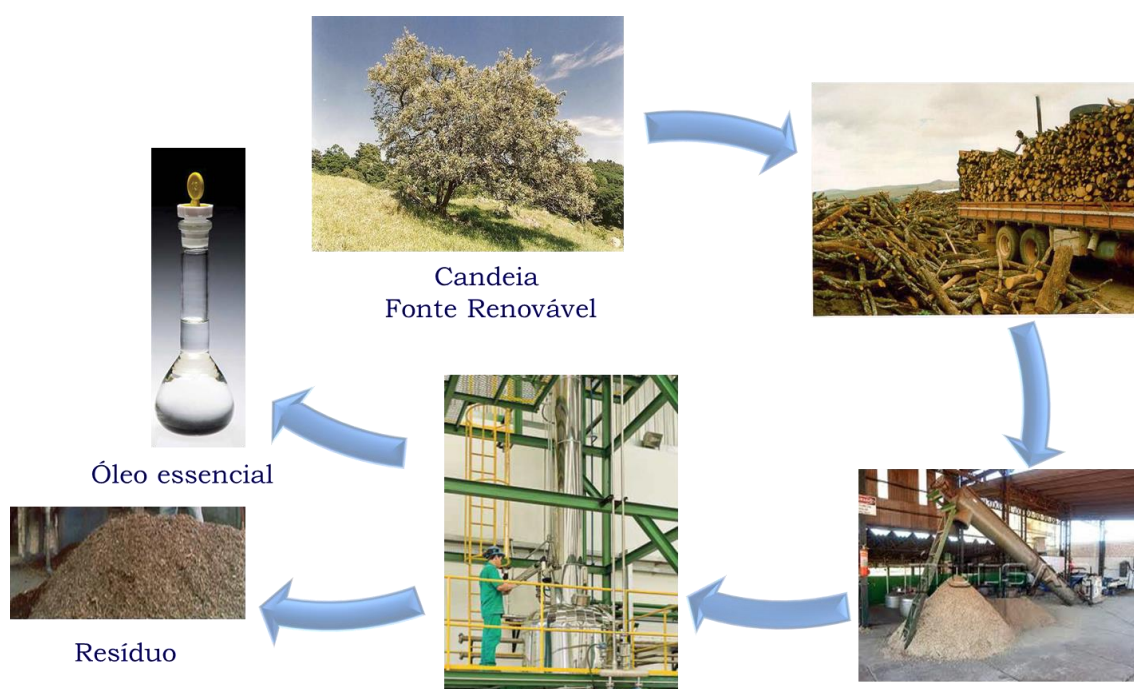


Figura 2.14 - Esquema de produção do óleo essencial de candeia [22].

## 2.5 Nanoestruturas

Conforme Moon et al. [4] a nomenclatura adotada na literatura para os tipos de partículas de celulose não é padronizada e em consequência ocorre um uso de termos inconsistente para descrevê-las. Neste trabalho eles propuseram e adotaram uma nomenclatura considerando as tendências atuais em terminologia e descrevendo as principais partículas a base de celulose e as diferenças entre elas, tendo como referência a sua origem e método de extração. Cada tipo de estrutura apresenta dimensões, razão de aspecto, morfologia (Figura 2.15), cristalinidade e propriedades características distintas.

Siqueira et al. [12] também mencionam que diferentes terminologias são utilizadas e podem causar, em alguns casos, interpretações errôneas e ambiguidades.

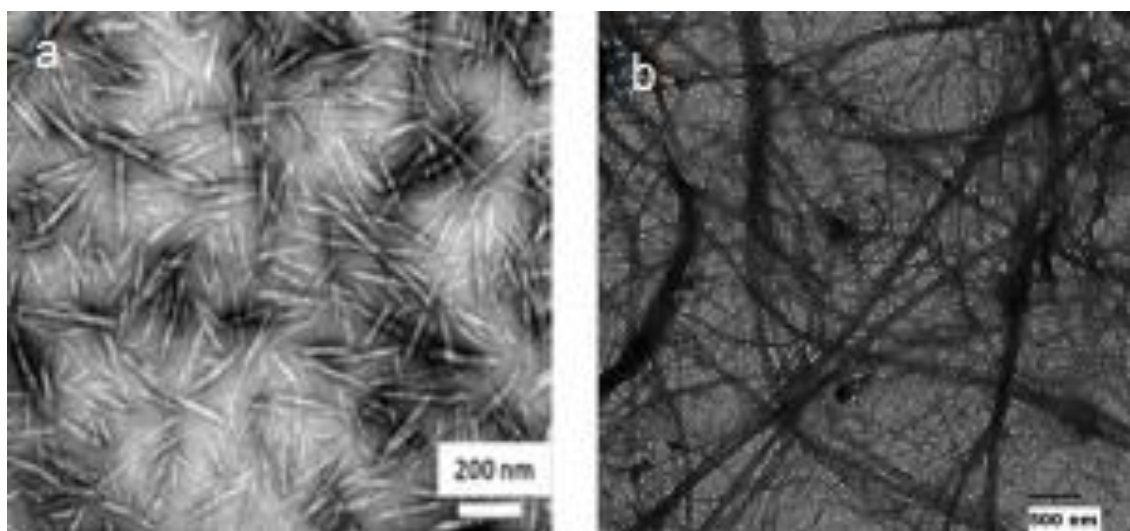


Figura 2.15 - Morfologia: a) NCC - rami [105]; b) NFC - palha de trigo [46].

A terminologia que será adotada neste trabalho para as nanoestruturas de celulose (NEC), partículas que têm pelo menos uma dimensão com escala nanométrica, estão resumidas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Terminologia adotada para as partículas de celulose.

Sigla	Tipo	Dimensões Médias, nm		Razão de Aspecto	Ref.
		Comprimento	Diâmetro		
CMC	Celulose Microcristalina	>1000	>1000	~1	[11,106]
NFC	Nanofibrila de celulose	>1000	10-100	>100	[11,106]
NCC	Nanocristais de celulose	50-1000	3-50	1-300	[11,106]

Pode ser verificado, conforme apresentado na Tabela 2.4, que para cada tipo de nanoestrutura existe uma distribuição de comprimento, largura e razão de aspecto, provavelmente, resultante de vários fatores como: a variabilidade inerente do processo biológico, o tipo e severidade do processo de isolamento das NEC, e as diferenças existentes nas técnicas de medição usadas e a qualidade da análise dos dados.

As nanoestruturas de celulose (NEC) são materiais ideais para consolidar a indústria de compósitos a base de biopolímeros. A celulose microcristalina (CMC) apresenta um módulo de elasticidade axial superior ao da fibra de aramida e suas propriedades mecânicas estão dentro da faixa de outros materiais de reforço utilizados [4]. Além do elevado valor de razão de aspecto e baixa densidade, a superfície das NEC são reativas, devido à presença dos grupos hidroxilas, facilitando a sua funcionalização.

### **2.5.1 Isolamento de Nanoestruturas de Celulose (NEC)**

O isolamento de NEC de fontes de celulose, conforme descrito no item 2.2, pode ser realizado basicamente em duas fases. A primeira fase consiste na purificação e pré-tratamento de homogeneização da matéria-prima com o intuito de deixar eficiente e consistente os tratamentos subsequentes. Nesta fase a matéria-prima é moída e submetida a tratamentos alcalino e branqueamento para eliminação da lignina e hemicelulose segunda sem comprometer a integridade da fração de celulose [2,4,6,38,12]. A fase envolve o isolamento das NEC do material celulósico purificado (polpa branqueada). Existem vários processos para realizar esta separação previamente já abordados pela literatura [2,4,6,12,38,107] e segundo Moon et al. [4] pode ser resumido em três processos: a separação mecânica, a hidrólise ácida e a hidrólise enzimática. Estes processos podem ser usados separadamente, embora na prática, para obter a morfologia da NEC desejada, são utilizados em sequência ou em combinação conforme pode ser verificado na literatura [14,15,43,44,52,89,108,109].

Siqueira et al. [12] descreve que em função do tratamento a ser empregado na polpa de celulose purificada, obtida na primeira fase, direciona o tipo de nanoestrutura a ser obtida: hidrólise ácida para obtenção de nanocristais de celulose (NCC) ou tratamento mecânico para obtenção de nanofibrilas de celulose (NFC). A hidrólise ácida e o tratamento mecânico são os dois processos comumente empregados.

Como processo complementar, e não menos importante, realizado durante o isolamento das nanoestruturas de celulose, a funcionalização e/ou

tratamento químico da superfície da NEC influencia diretamente nas propriedades da dispersão das NEC, os processos de fabricação dos compósitos e as suas propriedades resultantes (Figura 2.16). As superfícies celulósicas podem ser tratadas por várias reações diretas envolvendo os grupos hidroxílicos, como: sulfonação, acetilação, carboxilação, silanização. Outro método utilizado para modificação da superfície é pela adsorção de surfactantes [4].

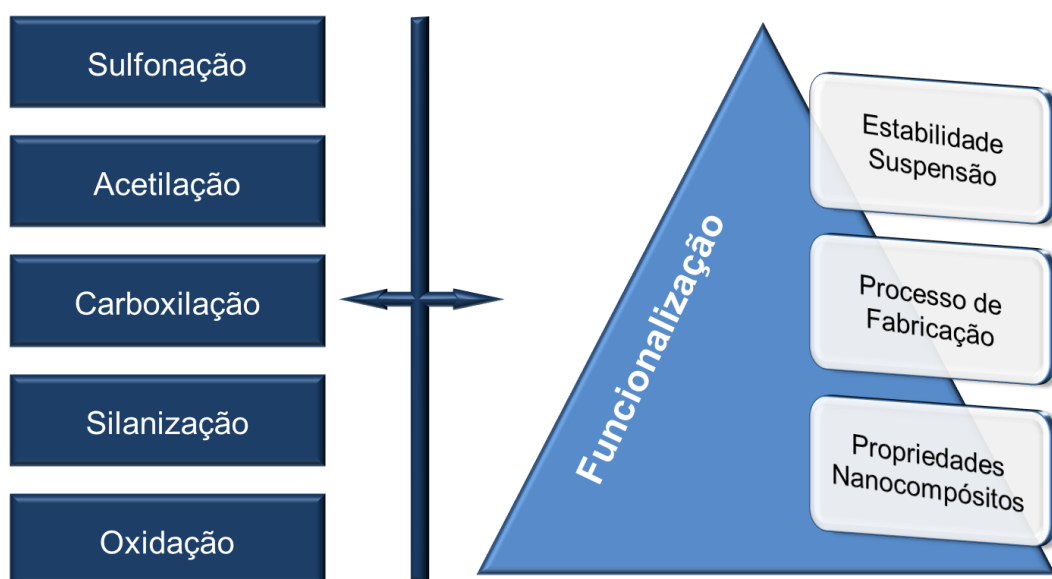


Figura 2.16 - Resumo dos tratamentos químicos da superfície das NEC.

A sulfonação é um método de tratamento químico que promove a indução de carga aniônica na superfície da NFC. Liimatainen et al. [110] utilizaram periodato e bissulfito (Figura 2.17) para promover a fibrilação e obter a NFC sulfonada com diâmetros entre 10 nm a 60 nm de polpa de celulose extraída de madeira dura. A utilização de apenas 0,18 mmol/g de grupos sulfonados foi suficiente para realizar a fibrilação e obter alta transparência e gel viscoso.

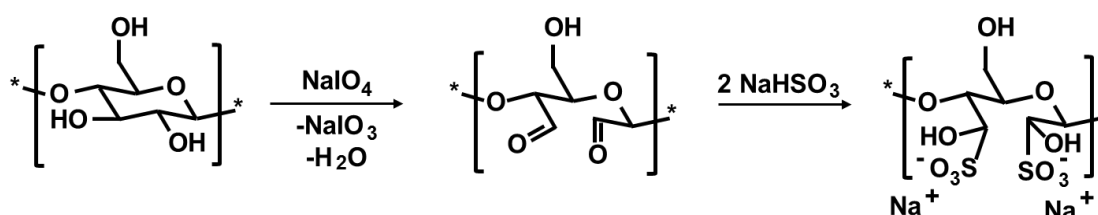


Figura 2.17 - Reação com periodato e sulfonação da celulose [110].

A carboxilação é outro processo que pode ser utilizado para modificar a superfície das fibras celulósicas. Este processo promove o carregamento negativo da superfície da fibra, formando uma suspensão estável de fibras carboxiladas e facilita o processo de fibrilação da fibra para produção de nanofibrilas. Nanofibrilas com diâmetros entre 5 nm a 15 nm podem ser produzidas passando fibras carboxiladas através de homogeneizadores conforme relatado nos trabalhos de Hube et al. [6] e Wagberg et al. [111]. Adicionalmente relataram que o controle da concentração do sal e do pH são fundamentais neste processo de tratamento superficial e que o mesmo não promove alterações significativas na morfologia da celulose.

Outro procedimento para tornar a superfície da NFC mais hidrofóbicas é o processo de acetilação, que basicamente se resume na reação do grupo hidroxila (-OH) da celulose com grupos acetila com a formação de celulose acetilada (Figura 2.18).

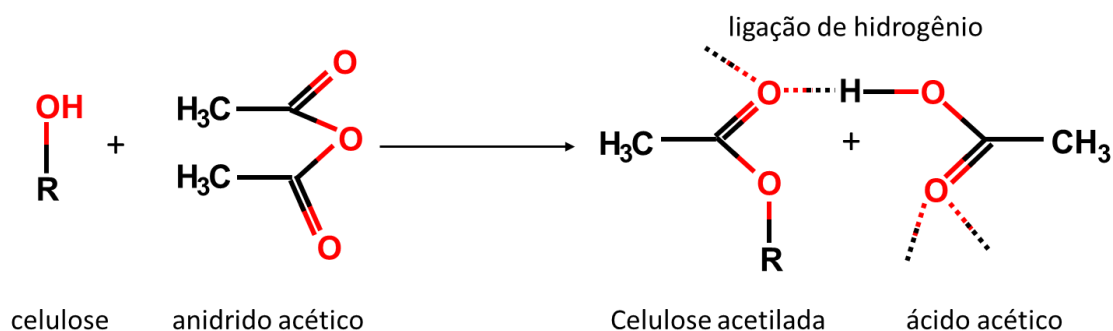


Figura 2.18 - Reação de acetilação com anidrido acético [49].

Jonoobi et al. [112] tratou as fibras de celulose branqueadas via acetilação com anidrido acético antes do processo de desfibrilação por homogeneizador de alta pressão. O ângulo de contato das nanofibrilas aumentou de 33° para 115° após acetilação confirmando que a superfície se tornou mais hidrofóbica. Adicionalmente, verificou que a cristalinidade diminuiu atribuída a possível degradação da região cristalina durante o processo.

A silanização, modificação da superfície com composto a base silano, é um tratamento comum para alterar a característica de uma superfície hidrófila para hidrófoba. A reação ocorre entre os grupos silanos (Si-OR ou Si-Cl) e os grupos hidroxilas (-OH) da celulose (Figura 2.19) que é iniciada com a adição

de água. Qua et al. [113] compararam o efeito de três tratamentos diferentes, o tratamento ácido, o alcalino e o via silano em combinação com a homogeneização de alta pressão utilizando fibras de linho. Neste estudo verificaram que o tratamento via silano impediu a aglomeração e produziu fibras mais finas em relação aos tratamentos ácidos e alcalinos [113].



Figura 2.19 - Reação do isopropildimetilclorossilano e celulose [49].

O tratamento via oxidação da superfície da celulose utilizando 2,2,6,6-tetrametilpiperidino-1-oxilo (TEMPO) como catalisador e hipoclorito de sódio ou brometo de sódio, como oxidante primário, é um dos processos de tratamento superficial que está sendo adotado no processo de isolamento de NEC (Figura 2.20). Resumidamente, a superfície da celulose se torna negativamente carregada e proporciona a repulsão das nanofibrilas.

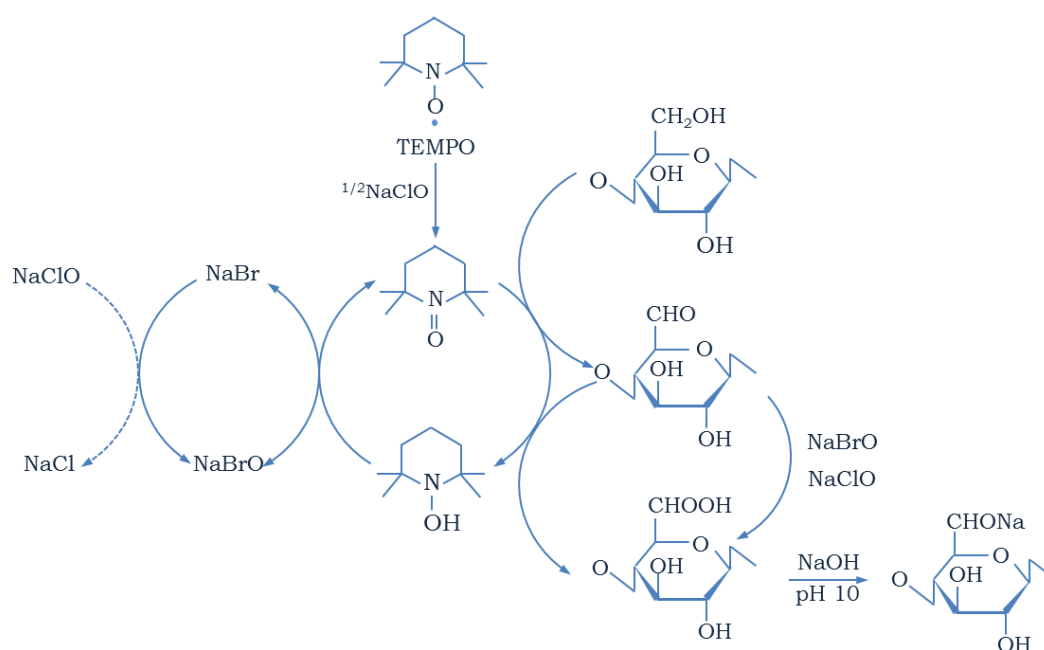


Figura 2.20 - Reações de oxidação da celulose mediada por TEMPO [114].

Bebes et al. [61] investigaram a influência do conteúdo de carboxila na homogeneização de fibras de eucalipto oxidada via mediação por TEMPO. Como resultado, a oxidação mediada por TEMPO reduz o número de ciclos de passes para desfibrilação e previne o bloqueio do homogeneizador. Este efeito se tornou significativo com teores de carboxila superiores a 300  $\mu\text{.mol/g}$ . Este comportamento também foi evidenciado em outros estudos como Hube et al. [6], Sbiai et al. [45], Johnson et al. [64], Saito et al. [65], Okita et al. [94], Siro e Plackett [107] e Isogai et al. [114]. Informações específicas e adicionais sobre oxidação mediada por TEMPO de NEC estão disponíveis na literatura [2,4,9,22,61,115-119].

### **2.5.2 Processo de purificação e pré-tratamento de homogeneização**

A purificação e o pré-tratamento de homogeneização para obtenção da NEC depende da matéria-prima e, em menor grau, da morfologia da partícula de celulose de partida. Resumidamente, a primeira fase para matérias-primas oriundas de madeira e plantas envolvem a remoção parcial da matriz (hemicelulose, lignina, etc.) e separação da fibra de celulose. O processo de isolamento da celulose se base na solubilidade das principais substâncias que compõe a fibra lignocelulósica:  $\alpha$ -celulose, a hemicelulose e a lignina conforme apresentado no item 2.3.

Na Figura 2.21 está apresentado de forma esquemática e resumida o processo de purificação e pré-tratamento de homogeneização da celulose e respectivos parâmetros e faixas utilizadas neste processo. De forma geral, os processos descritos na literatura são similares com diferenças nas temperaturas adotadas (entre 45°C a 205°C para o tratamento alcalino e 25°C a 80°C para o branqueamento), reagentes empregados (hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hipoclorito de sódio e clorito de sódio), concentrações dos reagentes (entre 0,5N a 8N), tempo de tratamento (de 0,5 horas até 18 horas) e relação de massa do material a ser tratado pelo volume de reagente empregado.

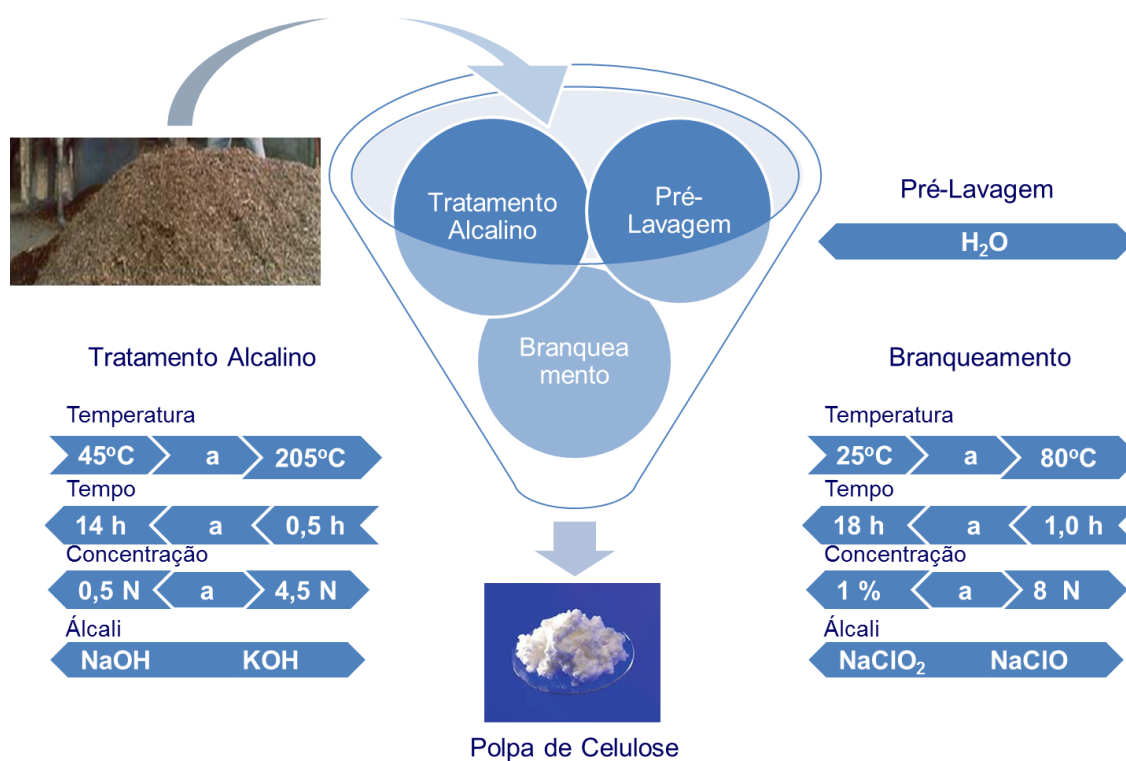


Figura 2.21 - Esquema de isolamento da celulose de fonte genérica.

Leitner et al. [29] para obter a celulose purificada da beterraba açucareira, utilizou tratamento alcalino com solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,5N a 80°C durante 2 horas e branqueamento com solução de clorito de sódio (NaClO<sub>2</sub>) tamponada com ácido acético/acetato de sódio para manter o pH ao redor de 4,9 por 2 horas a 70°C.

Kaushik e Singh [15] submeteram a palha de trigo ao tratamento alcalino em duas etapas. Na primeira etapa com uma solução de NaOH 0,5N por uma noite. Na segunda etapa, as fibras tratadas anteriormente foram imersas em solução de NaOH, entre 2,5 N a 3 N, na razão sólido:líquido de 1:8, por 4 horas a (200±5)°C em uma autoclave a 20 bar de pressão. O branqueamento foi realizado com uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (v/v) para remover qualquer resíduo de lignina e hemicelulose ainda presente.

Alemdar e Sain [43] submeteram a palha de trigo e a casca de soja, “in natura”, ao tratamento alcalino com uma solução de NaOH 4,4 N por 2 horas. A polpa resultante foi hidrolisada com uma solução de HCl a 1N a (80±5)°C durante 2 horas. Para finalizar, um novo tratamento alcalino foi realizado com uma solução de NaOH 0,5N.



Sonia e Dasan [120] submeteram as fibras de Hibiscus (*Hibiscus sabdariffa*), ao tratamento alcalino com uma solução de NaOH a 2% em autoclave a 15 lb de pressão e 120°C por 1 hora. O branqueamento foi realizado com uma mistura de solução de hipoclorito de sódio com solução tamponante de NaOH/ácido acético na proporção 3:1 em volume. O processo foi mantido durante 1 hora e repetido seis vezes.

Pelissari et al. [83] realizaram um pré-tratamento da casca da banana com metabissulfito de potássio para evitar a oxidação do material, secagem do mesmo em estufa a 60°C por 24 horas e moagem e separação com peneiras de 200 mesh. Este material obtido foi submetido ao tratamento alcalino com solução de KOH a 5% em uma proporção de 1:20 por 14 horas a temperatura ambiente e sob agitação constante. O resíduo insolúvel foi branqueado com solução de NaClO<sub>2</sub> a 1% massa/volume em um pH em torno de 5 (ajustado com solução a 10% de ácido acético) por 1 hora a 70°C. O branqueamento foi realizado duas vezes. Após o segundo branqueamento, o resíduo insolúvel foi novamente submetido a um novo tratamento alcalino utilizando as condições descritas anteriormente. Para finalizar, o material resultante foi submetido a uma hidrólise ácida utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 1% V/V por 1 hora a 80°C.

Campos et al. [42] submeteram fibras de curauá e bagaço de cana ao tratamento alcalino com solução de NaOH a 5% em massa a 90°C por 60 minutos sob agitação constante. Este processo foi repetido duas vezes. O material foi branqueado utilizando uma solução contendo 3,3% em volume de clorito de sódio e 0,7% em volume de ácido acético. O tempo empregado para o branqueamento foi de 4 horas a 75°C sob agitação constante.

Behin e Zeyghami [10] para isolamento da celulose da haste do milho utilizaram uma pré-hidrólise em um mini digestor com os seguintes parâmetros: razão líquido:sólido de 10:1, temperatura de 170°C, duração de 30 minutos e 90 minutos, pressão de 8,5 atm, solução alcalina com níveis de sulfito entre 14% a 20% e entre 10% a 25% em relação a polpa seca. O branqueamento foi realizado no material pré-hidrolisado seguindo duas sequências: HEH e HEHP. O tratamento com hipoclorito (H) consiste em tratar um suspensão de polpa a 10% em peso por 60 minutos a 60°C com uma solução de hipoclorito de sódio

a 5% (NaClO) a pH 10. A extração com hidróxido de sódio, tratamento E, também é feito com uma suspensão de polpa a 10% em massa por 90 minutos a 60°C com uma solução de hidróxido de sódio a 5% em relação a polpa. No segundo tratamento com hipoclorito de sódio, tratamento H, a temperatura é aumentada de 60°C para 70°C e o tempo de 60 minutos para 70 minutos, finalizando o tratamento HEH. Para o tratamento HEHP, o material é submetido a um ultimo tratamento com peróxido de hidrogênio, P, utilizando uma suspensão de 10% em massa por 60 minutos a 60°C, pH entre 9 a 11 e uma solução de peróxido de hidrogênio a 2,2% em relação ao peso da polpa.

Outras informações mais específicas podem ser obtidas nas revisões bibliográficas de Abdul Khalil et al. [2,49], Moon et al. [4], Hube et al. [6], Uetani e Yano [63], Ramires e Dusfrene [121], Wang et al [122], além da literatura específica sobre madeira de Fengel e Wegener [11].

### **2.5.3 Processo de Isolamento de Nanofibrilas de Celulose (NFC)**

Os processos mecânicos (Figura 2.22) como homogeneizadores de alta pressão [8,14,29,43,49,85], moedores/refinadores [49,59,80,81,123,124], esmagamento criogênico [49,67,96], tratamentos ultrassônico de alta intensidade [41,44,48,49,62] e microfluidização [8,15,47,49,125,126], produzem alto cisalhamento que provoca a clivagem transversal ao longo do eixo longitudinal da estrutura microfibrilar da celulose, resultando na extração de longas fibrilas, denominadas de nanofibrilas de celulose [4].

Dos métodos citados, o mais comum é a desfibrilação mecânica da fibra de celulose, que consiste em um tratamento mecânico composto pelo refinamento e processo de homogeneização de alta pressão. A suspensão de fibras de celulose diluída, previamente tratada por refinamento, é bombeada a alta pressão e alimentada através de um conjunto de válvulas de alta pressão. Como esta válvula abre e fecha repetida e sucessivamente, as fibras são submetidas a uma queda de pressão elevada com elevado cisalhamento e forças de impacto. Esta combinação de forças promove um alto grau de desfibrilação das fibras de celulose, resultando nas nanofibrilas [49,127].

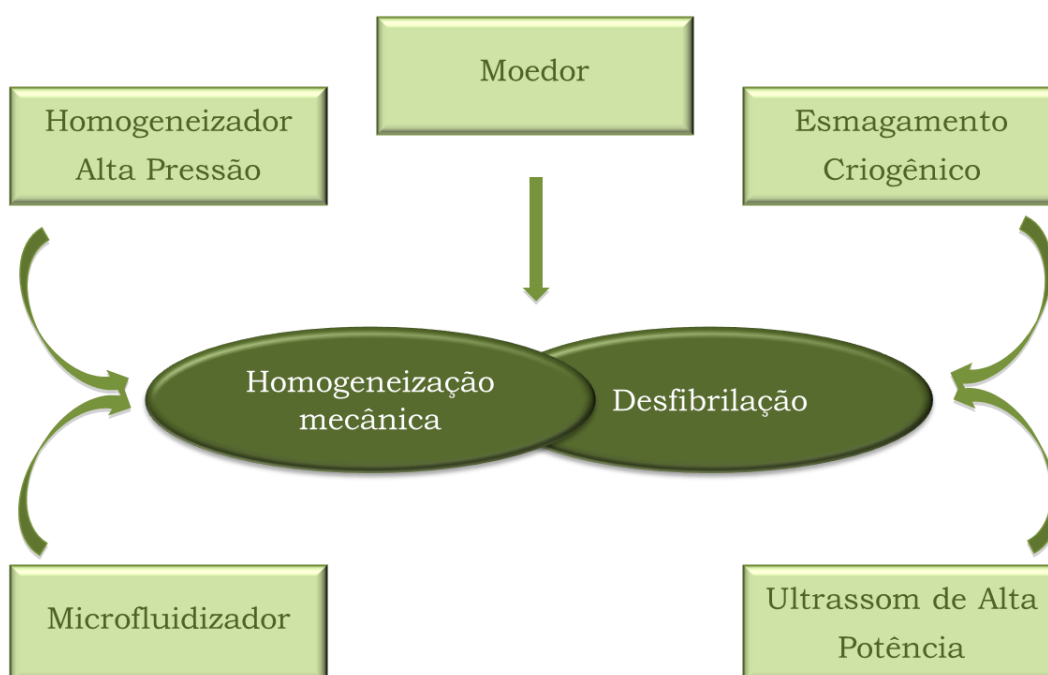


Figura 2.22 - Processos mecânicos utilizados na produção de NFC.

O processo de refinamento é realizado através de um equipamento chamado refinador. Nele a suspensão de fibras diluída, a ser tratada, é forçada através de uma fenda entre os discos de rotor e estator, que têm superfícies equipadas com barras e ranhuras, contra a qual as fibras são submetidas a esforços cíclicos repetidos. Este tratamento mecânico traz alterações irreversíveis nas fibras [127].

O processo homogeneização em alta pressão (HPH) é um processo rápido e eficiente, contínuo que pode ser reproduzido em escala industrial e facilmente pode ser aumentada a sua capacidade produtiva. A variação de pressão é um ótimo parâmetro para ser usado na definição do grau correto de desfibrilação da célula. Todavia é um processo que consome alta energia, necessita número elevado de ciclos e ocorre aumento de temperatura da suspensão durante o processamento [49,128].

Leitner et al. [29] obtiveram a NFC da beterraba açucareira desintegrando a celulose branqueada através de um misturador Ultra-Turrax operando a 24000 rpm. A suspensão obtida foi submetida a 10-15 passagens em um homogeneizador de alta pressão, APV Gaulin, a uma pressão de 300 bar. Como produto final, obtiveram uma suspensão aquosa com um conteúdo

de 0,5% NCF. As nanofibrilas apresentaram diâmetros entre 30 nm a 100 nm e comprimentos de alguns micrometros.

Com processo similar, Zimmermann et al. [8] obtiveram NFC partindo de várias matérias-primas: celulose sulfito de madeira mole de abeto-falso e abeto-branco; celulose de palha de trigo; suspensão de celulose de fibra refinada de palha de trigo; celulose refinada em pó de madeira de faia; e suspensão de celulose de fibra refinada de madeira de faia. Nenhuma pré-tratamento químico foi realizado. Eles submeteram as matérias-primas a um pré-tratamento mecânico em um reator termostático para produção de suspensão de celulose em água. O processo foi realizado a 15°C com uma rotação de 20000 rpm por um tempo que variou de 60 minutos a 320 minutos em função da matéria-prima. O tratamento mecânico foi realizado em um homogeneizador de alta pressão e cisalhamento, modelo M-110Y, com pressões até 1500 bar, variando as passagens de 4 a 6, também, em função da matéria-prima. Os diâmetros da NFC obtidas, predominantemente, estavam abaixo de 100 nm.

Veigel et al. [129], para a preparação de dispersões NFC, utilizaram como matéria-prima uma suspensão de celulose branqueada de faia, com um teor inicial de sólidos de cerca de 50%. Metade deste material foi submetido a 20 passagens em homogeneizador de alta pressão, APV 1000, a uma pressão de até 850 bar. Após homogeneização o conteúdo de sólido foi ajustado para 4% em massa através de evaporação por ar seco a 60°C. A outra metade do material, previamente ao processo de homogeneização descrito, sofreu um tratamento adicional com o objetivo de facilitar o processo de individualização da nanofibrilas durante homogeneização. O tratamento é uma modificação química por oxidação utilizando reagente TEMPO como catalisador e clorito de sódio como oxidante primário em pH neutro. Como resultado, verificaram diferenças entra as NFC obtidas com e sem tratamento por TEMPO. As NFC obtidas simplesmente pelo processo de homogeneização apresentaram uma rede de fibrilas soltas após secagem a vácuo. As NFC que sofreram previamente o tratamento TEMPO, antes da homogeneização, apresentaram um filme muito compacto, indicando uma alteração na superfície das fibrilas.

Em relação às dimensões, as fibrilas sem tratamento TEMPO apresentaram diâmetro de  $(96 \pm 48)$  nm e as com tratamento TEMPO diâmetro de  $(61 \pm 21)$  nm.

O uso de homogeneizador de alta pressão para obtenção de NFC foi adotado por vários pesquisadores como Yuosefi et al. [14], Alemdar et al. [43], Dufresne et al. [68], Wang e Sain [79], Ho et al. [90], Zimmermann et al. [106], Eronen et al. [125], Johnson et al. [130], Aulin et al. [131], Kalia et al. [128] e Josefsson et al. [132].

Outro processo muito difundido para preparação de NEC é a micromoagem. Este processo consiste em forçar a passagem da dispersão em torno de 2% de fibras celulósicas através de dois discos especialmente modificados e ranhurados, um estático e outro rotativo (Figura 2.23). Estes discos apresentam ranhuras e normalmente produzidos com resinas não porosas contendo carbeto de silício e com classe de grãos diferentes. O contato da suspensão de celulose repetidas vezes com as superfícies duras dos discos provocam a desfibrilação das fibras. A intensidade da desfibrilação está correlacionada com a distância entre os discos, o desenho de suas ranhuras e número de passes entre os discos [49,128].

O processo de moagem consome baixa energia e são necessárias poucas passagens para a obtenção de nanofibrilas de celulose. Além disso, é um processo já existente para escala industrial que pode viabilizar a produção de NEC de escala laboratorial para escala industrial. As maiores desvantagens do processo é a diminuição do grau de cristalinidade das nanofibrilas de celulose e a manutenção e reposição dos discos de moagem.

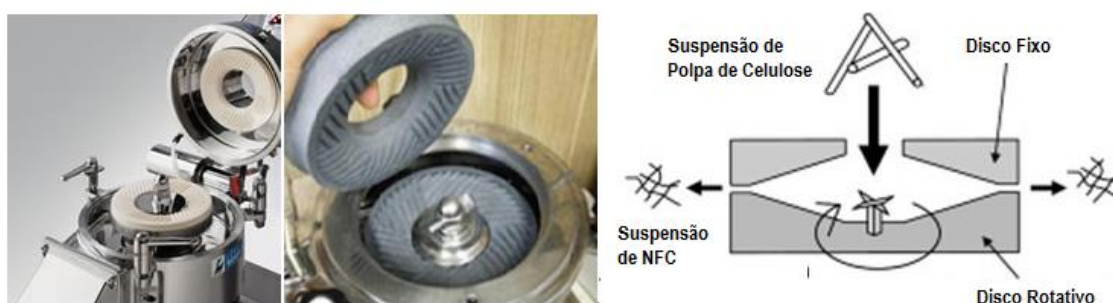


Figura 2.23 - Moinho Masuko Supermasscolloider MKCA6-2 [133].

Nechyporchuk et al. [117] para estudar o efeito da concentração de nanofibrila de celulose tratada com TEMPO no comportamento reológico da suspensão, empregou nanofibrilas obtidas com processo de micromagem. Para obtenção das nanofibrilas, empregou-se uma suspensão de 1,5% em massa de fibras superficialmente tratadas com reagente TEMPO em um supermasscolloider Masuko MKZ6-2 a 2500 rpm e 60 passes. Foram produzidas suspensões contendo 0,5%, 1,0% e 1,5% em peso de nanofibrilas. As várias concentrações foram obtidas através de diluição com água deionizada. O diâmetro médio das nanofibrilas obtidas foi de 4,8 nm.

Uetani e Yano [63] para preparação de nanofibrilas de celulose a partir de cedro japonês (*Cryptomeria japonica*), utilizou uma suspensão de polpa de celulose a 0,7% em peso e passado uma vez no moinho modelo MSK6-3 da Masuko com discos especiais para super moagem a uma rotação de 1500 rpm. As nanofibrilas obtidas apresentaram diâmetro uniforme em torno de 15 nm.

Karande et al. [134] caracterizaram as nanofibrilas de celulose obtidas pelo processo de micromagem. A matéria-prima de partida foi a fibra de algodão. Uma suspensão de 0,5% de fibra de algodão branqueada foi submetida a 30 passes no moinho de disco. As nanofibrilas obtidas apresentaram diâmetros na faixa de 84 nm a 416 nm.

A micromagem para obtenção de nanofibrila de celulose foi empregada por outros pesquisadores como Ghaderi et al. [32], Nechyporchuk et al [135], Spoljaric et al. [136], Zangh et al. [137], Xhanari et al. [138] e Ifuku et al. [139].

O processo de ultrassom de alta intensidade baseia-se na aplicação de energia sonora em um determinado sistema. Nos líquidos, ultrassom induz a formação de bolhas que crescem e implodem produzindo pontos quentes que causam cavitação acústica de forma contínua. A energia gerada pela cavitação durante a irradiação ultrassônica pode ser controlada e mantida dentro da faixa de 10 kJ/mol a 100 kJ/mol. Esta faixa está dentro da escala da energia de ligação de hidrogênio. Desta forma, o impacto de ultrassom pode promover a desfibrilação, gradualmente, das fibras de celulose micronizadas em nanofibrilas. A tecnologia básica de ultrassom foi desenvolvida ao longo de

mais de 50 anos, e seu uso na redução de tamanho das fibras de celulose para escala manométrica já vem sendo adotado. O uso de pré-tratamento químico em conjunto com o processo de ultrassom de alta potência foram empregados com incremento da fração de nanofibrilas com diâmetros entre 5 nm a 20 nm e comprimentos de alguns micrometros [49,128].

O processo de ultrassom de alta potência tem a vantagem de ser altamente eficiente na desfibrilação da célula devido à alta potência gerada. Em contrapartida é um processo muito útil para escala laboratorial e não industrial, gera elevado incômodo sonoro e também gera calor que deve ser dissipado durante o processo [48,89]

Chen et al. [62] estudaram o isolamento de nanofibrilas de celulose a partir de pó de fibras de madeira nativa de álamo, usando ultrassom de alta intensidade combinado com um pré-tratamento químico. O pré-tratamento químico consistiu de três etapas. Na primeira, o material desengraxado foi submetido a uma solução de  $\text{NaClO}_2$  acidificado a  $75^\circ\text{C}$  durante uma hora. Processo repetido cinco vezes até branqueamento do produto. Na segunda etapa, o material resultante foi tratado com  $\text{KOH}$  0,5N por 2 horas a  $80^\circ\text{C}$ , e em seguida com uma solução mais concentrada,  $\text{KOH}$  1N, também por 2 horas a  $80^\circ\text{C}$ . As fibras de celulose purificadas, após pré-tratamento químico, foram misturadas com água destilada com concentração em massa em torno de 0,5%. Aproximadamente 120 mL desta suspensão foram colocadas em um gerador de ultrassom, JY98-IIID Ningbo, com frequência de 20-25 kHz e equipado com uma sonda de ponta cilíndrica de liga de titânio com diâmetro de 15 mm e submetidas ao tratamento por 30 minutos, sempre em banho de gelo/água. Para estudar o efeito da intensidade do ultrassom na desfibrilação, foram empregadas potências de saída de 400 W, 800 W, 1000 W e 1200 W.

Conforme apresentado por Chen et al. [62], após o tratamento ultrassônico, ocorreu um aumento consistente na dispersão das suspensões das NFC. Com uma potência de saída de 1000 W e principalmente 1200W foi obtida uma estrutura mais coloidal e as NFC foram suficientemente dispersas e convertidas em suspensões altamente viscosas, indicando que houve uma melhora no grau de desfibrilação. Através de análises morfológicas foi

confirmado que a eficiência da desfibrilação depende da potência do ultrassom utilizada, sendo que as NFC se tornam mais uniformes e mais finas com o aumento da potência. Potência igual ou superior a 1000 W pode ser eficiente para o isolamento de NFC.

O processo de ultrassom não influenciou na composição química, estrutura cristalina e na termo estabilidade da celulose, conforme avaliado pelas análises de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TG) e difração de raios-x (XDR). A faixa de diâmetro obtida, para as NFC após tratamento ultrassônico com potência de 1000 W e 1200 W, foi de 5 nm a 20 nm com valor médio de 13,0 nm e 12,8 nm para 1000 W e 1200 W respectivamente.

Chen et al. [44] em outro trabalho similar, utilizando o mesmo processo ultrassônico de alta potência e pré-tratamento químico, isolaram NFC de madeira, bambu, palha de trigo e fibra de linho. A condição do tratamento ultrassônico utilizado foi de 30 minutos a 1000 W de potência. Como resultado, as NFC obtidas de madeira apresentaram diâmetros na faixa de 10 nm a 20 nm, as NFC de bambu de 10 nm a 40 nm e as de palha de trigo entre 15 nm a 35 nm. Em contraste, as fibras de linho não apresentaram desfibrilação uniforme e 80% das NFC apresentaram diâmetros entre 15 nm a 100 nm. Os autores justificam este comportamento ao alto conteúdo de  $\alpha$ -celulose da fibra de linho (75,4%). Consequentemente, os baixos teores de hemicelulose, lignina e outros substratos foram removidos durante o tratamento químico, proporcionando uma forte interação das ligações de hidrogênio entre os feixes das nanofibrilas e dificultando o processo de isolamento.

Mandal e Debrata [73] para a preparação de NEC de bagaço de cana utilizou o ultrassom de alta potência (UP-500 Ultrasonic Processor com sonda). A suspensão de polpa celulose, obtida por tratamento alcalino e hidrólise ácida, foi submetida por 5 minutos no ultrassom de alta potência. Durante este período a suspensão foi mantida em banho de gelo para evitar o sobreaquecimento da mesma. As dimensões obtidas das nanoestruturas estavam na sua maior parte com 170 nm de comprimento por 35 nm de diâmetro.



Outros trabalhos que utilizaram o processo ultrassônico de alta potência foram descritos por Abdul Khalil et al. [2,49], Moon et al. [4], Hubbe et al. [6], Campos et al. [42], Zao et al. [140] e Fuzukumi et al. [141].

Pääkkö e colaboradores [142] estudaram uma nova rota para obtenção de NFC, onde combina a hidrólise enzimática e o cisalhamento mecânico, com o objetivo de explorar as propriedades mecânicas da celulose em escala nanométrica. As matérias-primas utilizadas foram a polpa de celulose sulfito branqueada de fibra longa, constituído de 40% de Pinos (*Pinus sylvestris*) e 60% Abeto-falso (*Picea abies*). Para o tratamento enzimático foi utilizado a enzima monocomponente endoglucanase sem purificação adicional e com tamponamento de fosfato para manter o pH entre 6,8 e 7,2. O microbiocida usado após o pré-tratamento foi o 5-cloro-2-etil-4-isotiazolin-3-ona. A hidrólise enzimática permitiu uma hidrólise seletiva da celulose não cristalina e auxiliou na desintegração mecânica das fibras com um rendimento em escala monométrica elevado. Através das análises morfológicas os autores observaram que após o tratamento enzimático e mecânico (homogeneizador de alta pressão) as nanofibrilas de celulose se apresentaram distintas, longas e bem definidas, com diâmetro de 5 nm e algumas mais grossas com diâmetro de 10 nm a 20 nm.

Outros trabalhos focados no processo de isolamento das NFC podem ser encontrados na literatura como de Jonoobi et al. [112] que estudaram o isolamento de nanofibrilas de celulose de fibras de hibisco indiano (*Hibiscus cannabinus*) com características de superfície hidrofóbica, através da modificação química por acetilação com anidrido acético; Stelte e Sanadi [121] estudaram o isolamento e caracterização de NFC com dois tipos diferentes de polpa de madeira comercial, uma de madeira dura e outra de madeira mole; Syverud et al. [60] prepararam e compararam NFC provenientes de matérias-primas distintas, polpa branqueada de Eucalipto (70% *Eucalyptus nitens* e 30% *Eucalyptus globulus*) e de pinos (*Pinus radiata*); Abe e Yano [55] isolaram NFC de fontes com características distintas, madeira mole, palha de arroz (planta herbácea) e polpa de tubérculo de batata e compararam as propriedades mecânicas e morfológicas entre elas; Tibolla et al. [109] isolaram NFC de casca

de banana utilizando tratamento químico e tratamento enzimático com xylanase, caracterizando-as através de técnicas analíticas como FTIR, microscopia de varredura eletrônica (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET); e Wang e Sain [79] que isolaram NFC de soja para estudar a sua capacidade como reforço em polímeros sintéticos como o polivinil acetato (PVA), polipropileno (PP) e polietileno (PE).

## **2.6 Vernizes e Tintas**

Vernizes e tintas são revestimentos de consistência líquida ou pastosa com propriedades de cobrir, proteger e colorir uma superfície. A tinta é uma composição líquida, pastosa ou sólida e pigmentada que quando aplicada em uma determinada superfície forma uma película sólida, contínua, opaca e corada. O verniz, distinto da tinta, é uma composição não pigmentada líquida, pastosa ou sólida que quando aplicado forma uma película contínua, transparente ou translúcida de dureza superior a da tinta [143].

O desenvolvimento de tinta e vernizes tem como objetivo geral atender as seguintes características de desempenho: facilidade de aplicação, secagem adequada para cada tipo de aplicação, boa aderência com o substrato, baixa toxicidade, resistência e durabilidade depois de seca. Simplificadamente, as tintas e vernizes são constituídos de resina, pigmento, veículos voláteis, cargas e aditivos. Os pigmentos são substâncias sólidas, geralmente finamente dividida e praticamente insolúveis no veículo volátil, que devem apresentar propriedades como opacidade, poder corante, estabilidade á luz e ao calor, poder de absorção de óleo e corante e contribuir positivamente nas propriedades mecânicas, brilho, resistência à corrosão e produtos químicos. O pigmento pode ser orgânico ou inorgânico e o seu teor no produto pode variar entre 5% a 80%. Dióxido de titânio, óxido de zinco, vermelho de toluidina, amarelo de benzidina, ftalocianina de Cobre, litopone, azul da Prússia, azul de ultramira e óxidos de Ferro são alguns exemplos de pigmentos utilizados industrialmente [143]. Os corantes são substâncias geralmente solúveis em água.

O veículo volátil é o componente das tintas e vernizes que evapora durante processo de secagem e tem como funções principais a redução de viscosidade para facilitar a aplicação, lacagem e também melhoria da adesão à base e a secagem da película. A parte volátil é constituída de solvente e diluente [143].

O solvente é líquido, puro ou misturado, volátil nas condições normais de secagem e tem como propriedades principais a solvência e a volatilidade. O diluente é um líquido leve e volátil a temperatura ambiente e tem como objetivo melhorar as características de aplicação e assegurar uma determinada viscosidade durante a aplicação. A definição do sistema solvente/diluente é baseada em uma série de propriedades como: poder solvente, ponto de ebulição, estabilidade química, velocidade de evaporação, odor e toxicidade [143].

Os principais solventes e diluentes usados industrialmente são a água, terebintina, aguarrás, dipenteno, hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e naftalênicos, álcoois, cetonas, éter, ésteres, cloreto de metileno, tetracloreto de carbono [143].

As cargas são minerais industriais com características de brancura e granulometria como o carbonato de cálcio ou silicatos. Os aditivos são substâncias adicionadas em pequenas concentrações nas tintas e vernizes com objetivo de alterar e/ou introduzir características específicas de forma acentuada. As formas físicas dos aditivos são diversificadas e podem ser líquidos ou sólidos e preferencialmente solúveis nos veículos voláteis [143].

Na Tabela 2.5 estão apresentados os principais tipos de aditivos utilizados e respectivas funcionalidades. Dos aditivos listados, os secantes e os plastificantes são os mais relevantes. Os secantes são substâncias que catalisam a absorção química de oxigênio e, conseqüentemente reduzem o tempo de secagem. Os plastificantes auxiliam na produção de películas flexíveis [143].

Tabela 2.5 - Principais aditivos e respectivas funcionalidades [143].

Aditivos	Principais Funções	Substâncias
Dispersante	Facilitar a dispersão dos componentes nos veículos volátil	Lecitina e palmitato de zinco
Antipele	Impedir a formação de pele na parte superior do produto durante armazenagem	Fenóis e oxinas
Espessantes	Promover aumento de consistência	Metil celulose, álcool polivinílico, sílicas e poliamidas
Fungicidas	Reduzir o ataque de fungos na película	pentaclorofenol
Antiespumas	Diminui e/ou evitar a formação de espuma	Álcool cetílico
Umectantes	Diminuir a tensão superficial	Ácido oleico e outros ácidos orgânicos
Antissépticos	Evitar putrefação	Fenóis, ácido Salicílico
Emulsionantes	Favorecer a formação e estabilização de emulsão	Sabões alcalinos, negro de fumo, lanolina
Secantes	Reduzir tempo de secagem	Naftalenos de chumbo, manganês, cobalto
Plastificantes	Conferir elasticidade e flexibilidade	Ftalatos, tricresilftalatos

As resinas são as formadoras da película e determinam o brilho, a resistência química e física, a secagem e a aderência ao substrato. As resinas mais utilizadas são as de base alquídicas, epoxídicas, poliuretânicas, acrílicas, vinílicas, de poliéster e nitrocelulose e geralmente de alta massa molar [143].

As resinas alquídicas são obtidas pela reação de esterificação de ácidos graxos com álcoois. As resinas epóxi são produzidas principalmente pela reação de bisfenol A com epicloridrina. As resinas acrílicas são produzidas pela polimerização de monômeros acrílicos e metacrílicos. As resinas vinílicas são obtidas pela copolimerização de acetato de vinila com diversos monômeros (acrilato de butila, dibutilmaleato, etc.). A resina a base de

poliéster são formadas pela reação de esterificação de ácidos com álcoois, podendo ser modificada com adição de óleo ou combinadas com resinas amínicas, epoxídicas ou com poliisocianatos. A resina nitrocelulose é formada pela reação da celulose purificada com ácido nítrico na presença de ácido sulfúrico, com grande aplicação na indústria automobilística, moveleira e de aviação. As resinas poliuretânicas são formadas com a combinação de resinas alquídicas, acrílicas ou de poliéster com poliisocianatos [143].

O processo de produção de tinta a base de água pode ser resumida em três fases, a pré-mistura e dispersão, completagem e tingimento. Na pré-mistura a água, aditivos, pigmento e cargas são dispersos em um misturador. Na etapa de completagem, no produto disperso é adicionado mais água, emulsão, aditivos, coalescentes. Na etapa final, tingimento, são realizados os ajustes finais para que a tinta atenda os requisitos desejados (viscosidade, teor de sólidos e cor final especificada) [143].

Na produção de tinta a base de solvente, o processo é similar à base de água com adição de uma fase de moagem. Nesta fase o produto disperso é submetido à moagem para melhorar a dispersão das cargas e pigmentos e sua estabilidade no sistema e conseqüentemente o poder de cobertura da tinta [143].

A produção de verniz é mais simplificada e as fases de dispersão e moagem não são necessárias. Basicamente as matérias-primas (resina, aditivos e veículo volátil) são adicionadas ao tanque misturador e homogeneizadas. Em alguns casos, quando ocorre a necessidade de incorporação de alguma matéria-prima de difícil dispersão e gera a necessidade de aplicação de maior força de cisalhamento para eliminação de grumos, a fase de dispersão é introduzida [143].

Atualmente os poliuretanos e poliacrilatos são as principais resinas empregadas no desenvolvimento de formulações de verniz a base de água para aplicações em madeira. Em função de algumas propriedades como conteúdo de composto orgânico volátil (VOC), toxicidade, custos e características de processamento, resistência à propagação de chamas, resistência química entre outras, vários estudos tem conduzido a crescente

substituição de vernizes a base solventes convencionais pelos a base de água [34,35,144].

### 3.6.1 Poliuretano

Poliuretanos (PU) são um dos mais versáteis e importantes polímeros termoplásticos e termorrígidos do mundo, devido a suas propriedades mecânicas, térmicas e químicas, que podem ser definidas através da seleção adequada de uma ampla variedade de matérias-primas. O poliuretano apresenta uma faixa de uso ampla como mobílias, revestimentos, adesivos, colchões, travesseiros, materiais de construção, fibras, estofados, tintas, elastômeros, base para carpetes, embalagens, couro sintéticos e calçados [58,145].

O elemento estrutural característico de praticamente todos os poliuretanos é o grupo uretano, que resulta principalmente da reação de um isocianato com um álcool, conforme Figura 2.24 [146,147].

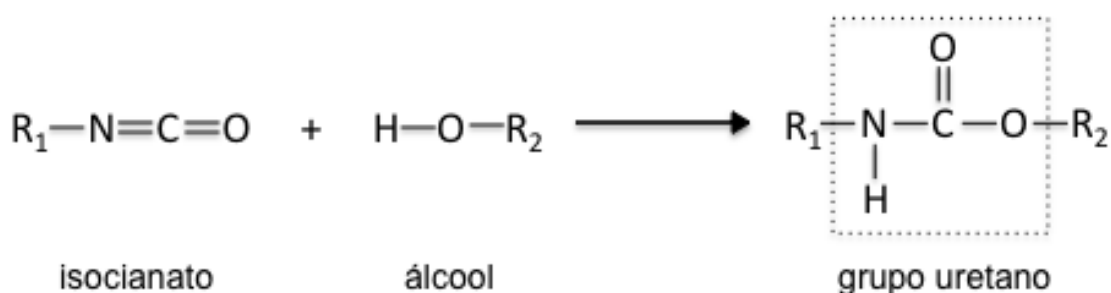


Figura 2.24 - Reação química de formação do grupo uretano.

Para a formação de poliuretanos são necessários diisocianatos ou poliisocianatos aromáticos, alifáticos ou cicloalifáticos. Cerca de 95% de todos os isocianatos consumidos são derivados do diisocianato de tolueno, TDI, e do diisocianato de 4,4'-difenilmetano, MDI [148].

Além dos isocianatos, os compostos com dois ou mais grupos hidroxila na molécula são essenciais na produção do PU. Compostos de baixo peso molecular como etilenoglicol, glicerina, butanodiol, trimetilpropano, entre outros, atuam como extensores de cadeia ou como agente de reticulação em função da funcionalidade. Polióis de alto peso molecular são utilizados comumente para a formação dos poliuretanos e que pertencem praticamente a duas

classes de produtos: os poliéteres e os poliésteres [148,149]. A reação de dióis com diisocianatos produz poliuretanos lineares (Figura 2.25). A utilização de polioliol, funcionalidade maior que 2, e poliisocianato, também com funcionalidade maior que 2, na reação gera ramificações e, eventualmente, reticulações [149,150].

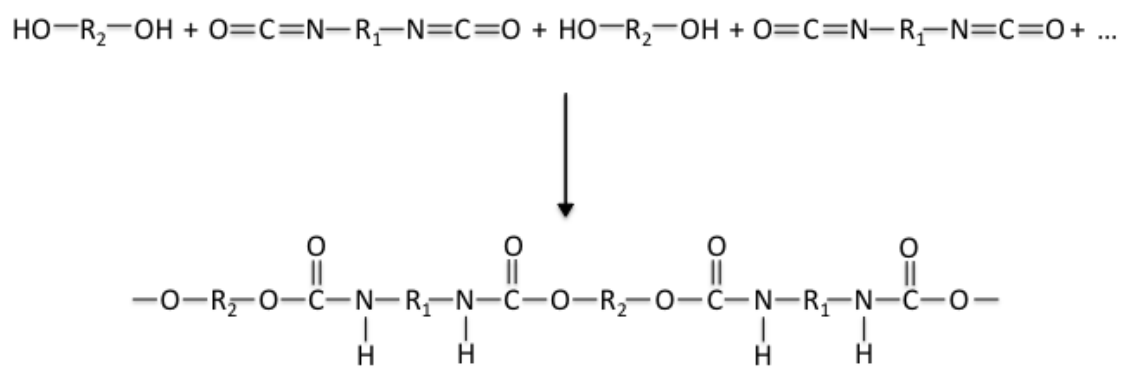


Figura 2.25 - Reação de obtenção de PU linear a partir de diol/diisocianato.

Devido às diferentes características dos monômeros utilizados na obtenção dos poliuretanos, estes materiais formam cadeias segmentadas, caracterizando um copolímero em bloco. Assim, a modificação do tipo de matéria-prima altera o comportamento físico-químico do PU. As propriedades destes materiais estão associadas à flexibilidade de determinados segmentos, aos entrelaçamentos de cadeias, às forças intermoleculares, e à presença ou não de reticulações [151].

Como verificado nas reações, o isocianato é o componente mais importante para introdução do grupo uretano na cadeia do polímero e dependendo da sua estrutura as propriedades finais do PU são totalmente influenciadas [152]. Como modelo estrutural proposto no trabalho de Liu et al. [153] e apresentado na Figura 2.26, os segmentos rígidos (SR) e segmentos de baixo peso molecular (SBPM) estão uniformemente disperso na fase contínua (segmento flexível - SF) e o emaranhados da cadeia é relativamente elevado.

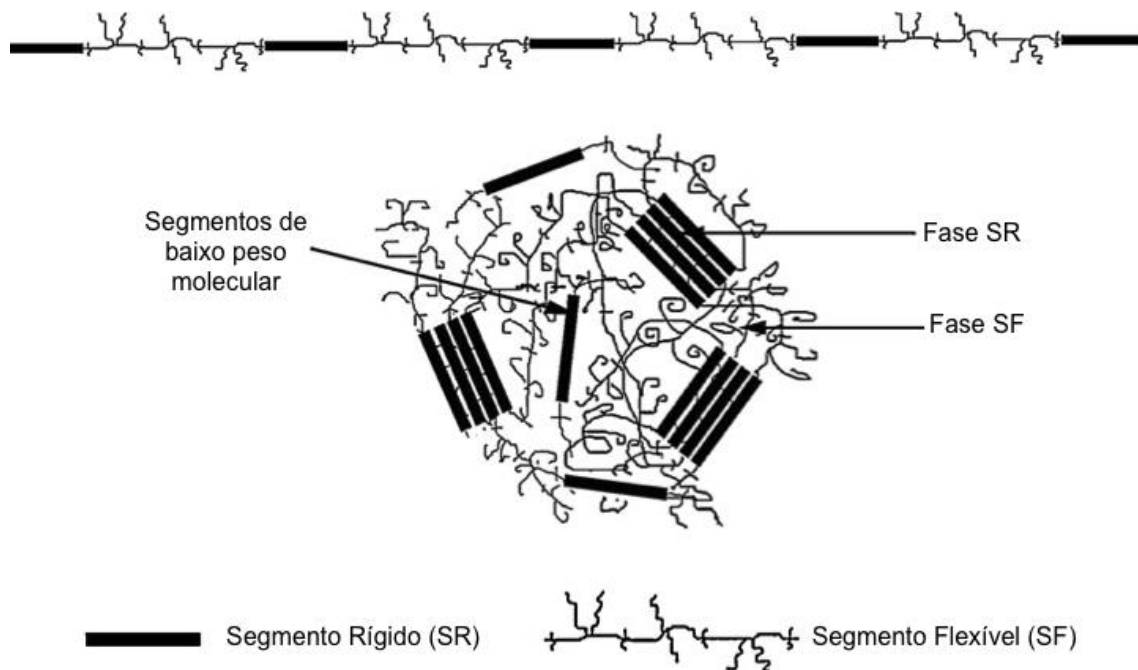


Figura 2.26 - Modelo estrutural de poliuretano segmentado [153].

Nos primeiros desenvolvimentos nem todos os requisitos e desempenhos de PU a base de solvente poderiam ser igualados pelo sistema a base de água. Portanto, era um passo lógico na tendência de reduzir os teores de solventes, a conversão desta tecnologia para a fase aquosa e o desenvolvimento tecnológico para eliminar ou reduzir as diferenças de desempenho entre os sistemas. A sua preparação, em comparação com os sistemas de base solvente, é mais difícil por causa de trabalho na fase aquosa [152].

Os problemas têm sido superados e vários métodos de preparação estão disponíveis hoje. No início, a maioria dos poliuretanos com peso molecular elevado desenvolvidos não eram reativos. Mas devido à suas limitações de propriedades, novos desenvolvimentos foram realizados resultando em novas classes de PU reticulados quimicamente e reativos bicomponentes [150].

Os componentes básicos do poliuretano disperso em água são os mesmos para os produzidos em meio de solvente orgânico, tendo como principais diisocianatos, polióis, aminas, catalisadores e aditivos. O processo de preparação envolve várias reações sequenciais. A reação de poliadição do



isocianato com poliol produz o polímero poliuretano (Figura 2.25). O isocianato remanescente da reação reage, em uma segunda reação, com amina formando ureias. Se o processo for realizado em meio aquoso, uma terceira reação ocorre, o isocianato é hidrolisado pela água formando amina e ureias (Figura 2.27). Resumidamente, a dispersão de poliuretano em água contém grupos uretânicos e de ureia. Os grupos de ureia são importantes no poliuretano formado devido a estes contribuírem positivamente nas propriedades típicas dos poliuretanos em fase aquosa de alto desempenho [152,154-156].

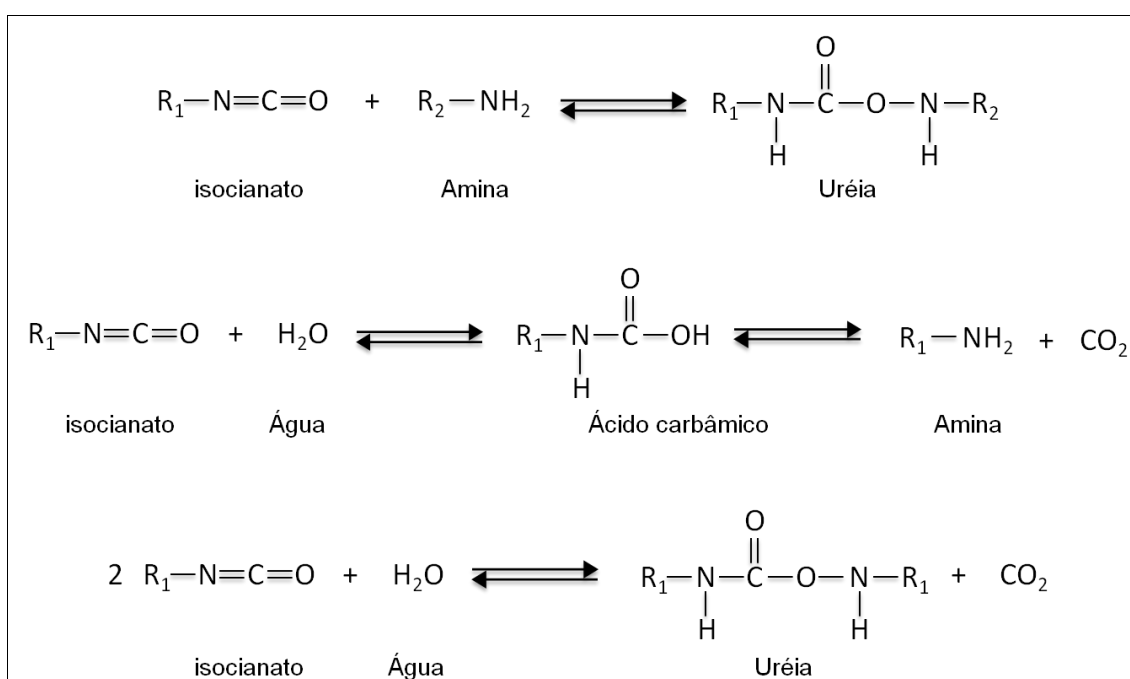
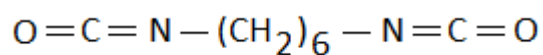


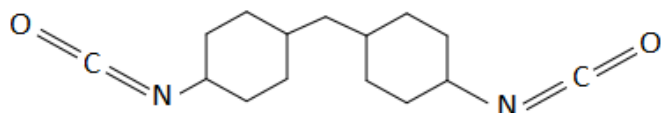
Figura 2.27 - Reação química de isocianato com amina e água [154].

Predominantemente, os diisocianatos alifáticos como o hexametileno diisocianato (HDI) e cicloalifático como o dicitloexametileno diisocianato (H12MDI) e diisocianato de isoforona (IPDI) são utilizados (Figura 2.28). TDI e MDI são mais difíceis de trabalhar devido à alta reatividade com a água. Todavia, alguns processos produtivos mais novos permitem o uso deste tipo de isocianato [152].



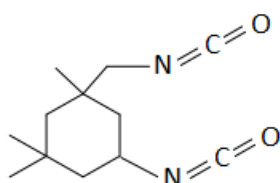
**(HDI) - 1,6-diisocianatoexano**

Nº CAS  
**822-06-0**



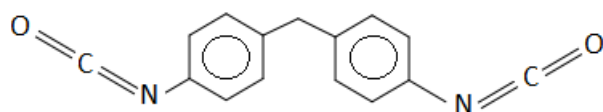
**(H12MDI) - 1-isocianato-[(4-isocianatocicloexil)metil]cicloexano**

Nº CAS  
**5124-30-1**



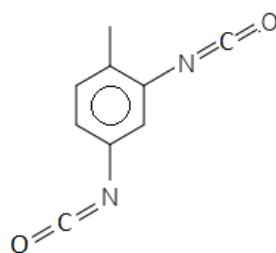
**(IPDI) - 5-isocianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetilcicloexano**

Nº CAS  
**4098-71-9**



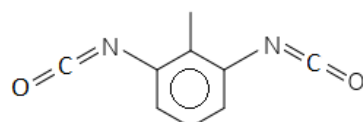
**(MDI) - 1-isocianato-4-[(4-isocianatofenil)metil]benzeno**

Nº CAS  
**101-68-8**



**(TDI) - 2,4-diisocianato-1-metilbenzeno**

Nº CAS  
**584-84-9**



**(TDI) - 1,3-diisocianato-2-metilbenzeno**

Nº CAS  
**91-08-7**

Figura 2.28 - Estruturas de isocianatos e nomenclaturas IUPAC.

Como os poliuretanos são basicamente hidrofóbicos, é necessária a utilização de emulsificantes para dispersá-los em água. Esta introdução de emulsificantes pode ser feita de duas maneiras, via emulsificantes externos ou internos. Os emulsificantes externos ou coloides protetivos são adicionados ao meio para o preparo da dispersão aquosa. Todavia, esta tecnologia gera partículas grandes deixando a dispersão instável. A utilização de emulsificantes internos é a mais vantajosa, devido a esta tecnologia produzir partículas pequenas na ordem de 10 nm a 200 nm formando uma dispersão estável. Estes grupos hidrofílicos, iônicos ou não são introduzidos na cadeia do polímero durante a síntese. Como grupos hidrofílicos podem ser citados polióis contendo grupos de ácido carboxílico e sulfônico e poliéter baseados no óxido de etileno [152,157].

Estes grupos hidrofílicos são de caráter iônico ou não. Os três tipos principais são: catiônico, aniônico e o não iônico. O grupo mais comum utilizado são os aniônicos, onde o poliuretano a base de água pode ser preparado através da reação de um polioliol contendo grupos carboxílicos ou sulfônicos. O impedimento estérico do polioliol previne a reação do grupo com o isocianato durante a síntese. Para obter a solubilidade os grupos ácidos são neutralizados usando compostos básicos como aminas terciárias. O tipo de base tem influência direta na dispersão. Os poliuretanos catiônicos são produtos de reação de pré-polímeros de isocianato com blocos contendo aminas terciárias quaternizadas com ácidos protônicos ou agentes alquilantes os quais forma grupos solúveis em água no polímero. Os poliuretanos emulsificáveis em água de caráter não iônico são preparados com a incorporação de blocos hidrofílicos e não iônicos, como os poliéters solúveis em água a base de óxido de etileno. Os poliuretanos iônicos e não iônicos apresentam diferenças em seus comportamentos macroscópicos conforme Tabela 2.6. As dispersões não iônicas apresentam melhores desempenhos quanto à adição de eletrólitos, congelamento e a cisalhamento elevado, porém são sensíveis ao calor. Desta forma, a construção de moléculas de poliuretano com emulsificantes iônicos e não iônicos pode ser a melhor maneira de gerar dispersão estáveis [152].

Tabela 2.6 - Estabilidade de PU a base de água iônica e não iônica [152].

Parâmetros	Emulsificantes	
	Caráter Iônico	Caráter não Iônico
Congelamento	Instável	Estável
Temperaturas > 70°C	Estável	Instável
Adição de Eletrólitos	Instável	Estável
Cisalhamento Elevado	Parcialmente Estável	Estável

O processo de preparação de dispersão aquosa de poliuretanos envolve comumente duas fases. A primeira está relacionada com a preparação de pré-polímero de isocianato de baixo a médio peso molecular partindo de polióis com poliisocianatos. Na segunda fase a cadeia do pré-polímero é estendida e dispersa em água de maneiras diversas com introdução de grupos hidrofílicos solubilizantes (mencionada anteriormente). Dependendo dos componentes iniciais, solventes e sequência, alguns métodos de preparação são utilizados, sendo os mais comuns: processo via acetona, processo de mistura de pré-polímeros, processo de dispersão do fundido, processo via cetamina-cetazina [146,152]. Nos últimos anos, um grande número de investigações tem sido feitas no sentido de obtenção de sistema PU com redução de compostos orgânicos voláteis (VOC), principalmente quando utilizados nas formulações de tintas, resinas e adesivos.

Peruzzo et al. [158] estudaram a influência do conteúdo de acrilato no polímero a base de água, quando este está incorporado na estrutura do poliuretano através de polimerização por emulsão de monômeros acrílicos (misturas de metilmetacrilato, n-butilacrilato e ácido acrílico) na presença de pré-polímero poliuretano com terminações vinílicas e quando o mesmo conteúdo de acrilato é incorporado ao PU através de mistura física de

dispersões de PU e acrílicas (blenda). O sistema híbrido apresentou alterações nas partículas e na morfologia em função do acréscimo do conteúdo de acrilato e o comportamento das propriedades também não foi linear com o aumento do conteúdo de acrilato e até 70% não foi verificada segregação de fase. No caso da blenda física, o comportamento exibiu uma transição gradual do PU para o acrilato em função do conteúdo deste último, além de apresentar segregação de fase em todos os níveis de composição.

Liu et al. [153] estudaram as propriedades de poliuretanos a base de água polimerizada utilizando poliésteres, gerados através das reações com ácidos graxos naturais e glicol (neopentilglicol), como segmento flexível. Como resultado final, verificaram que os poliuretanos a base de água, tendo ácidos graxos naturais como matérias-primas, exibiram excelente resistência à água e uma estabilidade térmica superior em relação aos PU que não foram produzidos com ácido graxo natural.

García-Pacios et al. [159] estudaram três tipos de poliuretano a base de água derivadas do policarbonato de hexanodiol e sintetizadas pelo método via acetona e usado com revestimento de placa de aço inoxidável. Vários conteúdos de segmentos rígidos foram produzidos no PU variando a razão molar do isocianato glicol (NCO/OH). A diminuição da razão molar de NCO/OH aumentou o tamanho médio das partículas e diminuiu a viscosidade da dispersão. Do outro lado, maiores razões molares de NCO/OH aumentou o conteúdo dos segmentos rígidos de ureia e uretano, a temperatura de transição vítrea e o módulo elástico. A adesão à placa de aço por *peeling* foi influenciada negativamente com o aumento da razão molar de NCO/OH.

Lei et al. [160] sintetizaram várias dispersões aquosas de poliuretano alterando o tipo de extensor de cadeia amínica, incluindo etilenodiamina, dietilenotriamina e trietilenotetramina, e a razão molar NCO/OH para verificar os efeitos nas propriedades do PU à base de água. Resumidamente, verificaram que a extensão da cadeia ocorreu principalmente nas partículas superficiais com um grau máximo de aproximadamente 60% e todos os PU preparados apresentaram baixa cristalinidade. A dietilenotriamina foi o extensor de cadeia mais efetivo com uma razão molar NCO/OH otimizada de 2:3. O PU

a base de água estável foi obtido sem a necessidade de remoção do solvente orgânico.

Vários outros estudos relacionados com a preparação e caracterização de PU a base água estão disponíveis como os trabalhos de Howard [146], Semzarzadeh et al. [150], Grunla et. al [154], Athawale e Nimbalkar [157], Oliveira et al. [161], Li et al. [162], Fang et al. [163] e Cakić et al. [164].

## 2.7 Compósitos

Os compósitos são materiais heterogêneos e multifásicos gerados pela mistura ou combinação racional de dois ou mais materiais distintos, diferindo em composição química e/ou em forma, e, que sejam essencialmente insolúveis entre si [165,166].

Estes componentes não se dissolvem nem se descaracterizam completamente; apesar disso, as propriedades do conjunto são superiores às de cada componente individual, para uma determinada aplicação. Esses materiais são constituídos principalmente por duas fases: uma fase contínua, denominada matriz, a qual envolve a outra fase, denominada fase dispersa. As propriedades dos compósitos são determinadas pelas propriedades das fases constituintes, de suas quantidades relativas, da morfologia da fase dispersa (forma, tamanho, distribuição e orientação das partículas) e, não menos importante, da interação entre as fases. Os compósitos são classificados em três divisões principais: compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados por fibras e compósitos híbridos [165,166].

Nos compósitos poliméricos cargas como silicatos de magnésio ou alumínio, carbonato de cálcio, esferas de vidro são adicionadas para atingir aumentos efetivos nas propriedades mecânicas. Todavia o uso de reforço com razão de aspecto elevado (comprimento/diâmetro,  $l/d$ ) pode contribuir com um aumento adicional nas propriedades mecânicas em função da melhor efetividade de transferência de tensão da matriz para o elemento de reforço. Todavia a efetividade é diretamente dependente da interação entre as fases [166].

Desta forma, o uso de elemento de reforço na forma de fibra apresenta vantagens adicionais e é utilizada extensivamente em relação as demais formas [165,166] e se baseia em três características importantes [166]:

1. Diâmetro pequeno em relação ao tamanho da própria partícula, permitindo atingir valores de força mais próximos ao teórico devido à probabilidade de ocorrência de defeito ser proporcional à área transversal. Menor o tamanho menor a probabilidade de existir imperfeições no material (*size effect*), conforme apresentado na Figura 2.29. A relação entre tensão e diâmetro pode ser linear ou não

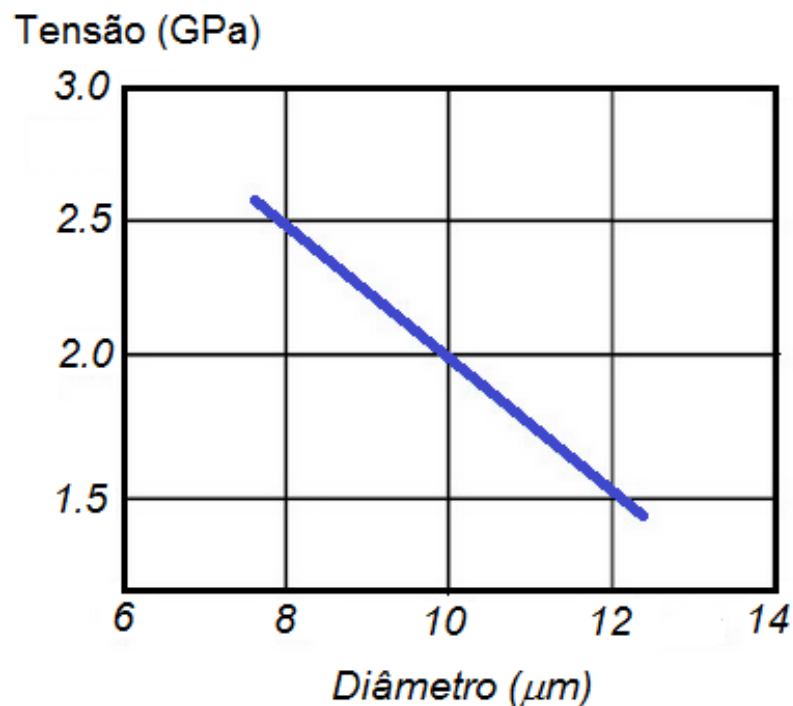


Figura 2.29 - Gráfico tensão-diâmetro de fibra de carbono [166].

2. Alta razão de aspecto ( $l/d$ ), o que permite que uma maior fração da força aplicada possa ser transferida para o elemento de reforço (resistente e rígido) pela matriz, considerando sempre o mesmo nível de interação entre fases. Conforme apresentado esquematicamente pela Figura 2.30, com o aumento da razão  $l/d$  aumenta a área de contato do elemento de reforço com a matriz.

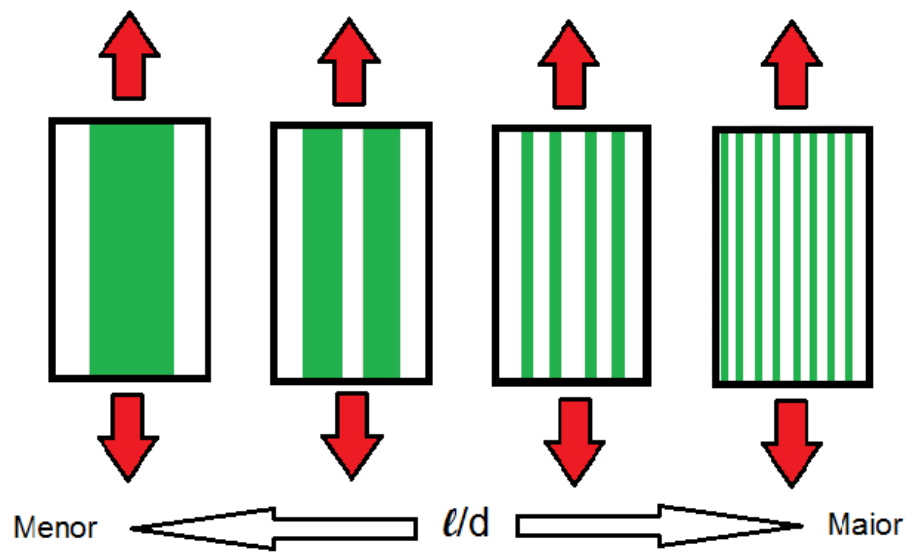


Figura 2.30 - Aumento do contato do reforço/matriz em função do  $l/d$  [166].

3. Alto grau de flexibilidade, característico de materiais que apresentam baixo módulo ou rigidez e diâmetros baixos. A flexibilidade facilita o uso de uma ampla gama de técnicas para a produção de compósitos com estes elementos. E como a flexibilidade é sensível e inversamente proporcional ao seu diâmetro (equações 2.1 e 2.2) e dado um diâmetro suficientemente baixo é possível produzir fibras flexíveis de polímeros, metais e cerâmica.

$$\mathbf{Flexibilidade} = \frac{1}{\mathbf{Rigidez}} = \frac{1}{E.I} \quad (2.1)$$

onde:

E é o módulo de elasticidade do material;

I é o momento de inércia do material

Considerando o material como uma fibra cilíndrica, a equação 2.1, pode ser representada como:

$$\mathbf{Flexibilidade} = \frac{1}{E\pi\left(\frac{d^4}{64}\right)} \quad (2.2)$$



onde:

$E$  é o módulo de elasticidade da fibra.

$d$  é o diâmetro da fibra.

Na Figura 2.31 está ilustrado o conceito de flexibilidade, onde diâmetro de vários materiais na forma de fibra, com flexibilidade igual à de uma fibra de Nylon de 25  $\mu\text{m}$  de diâmetro, estão relacionados com o módulo elástico.

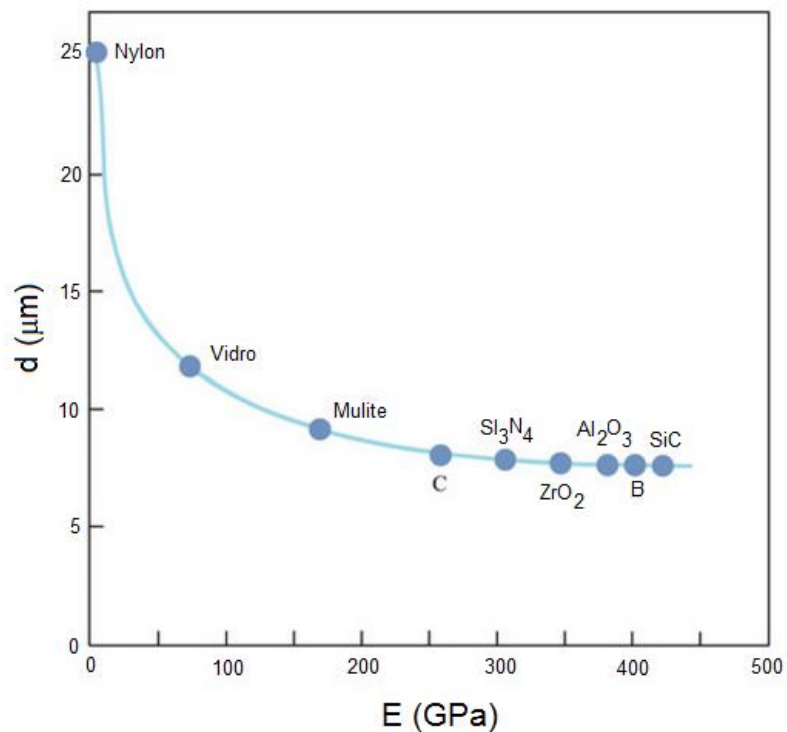


Figura 2.31– Relação diâmetro ( $d$ )/módulo ( $E$ ) de fibras com mesma flexibilidade [166].

As fibras podem ser classificadas em duas classes importantes, as fibras naturais e as fibras sintéticas. E estas subdividam em três subclasses, conforme apresentado esquematicamente na Figura 2.32.

Em relação às fibras sintéticas, podem ser citadas as fibras de vidro e carbono, ambas amplamente utilizadas como elemento de reforços, fibras de Boro, fibras de carбето de silício, fibras de poliaramida, fibras de silicatos de alumínio, entre outras [165,166].

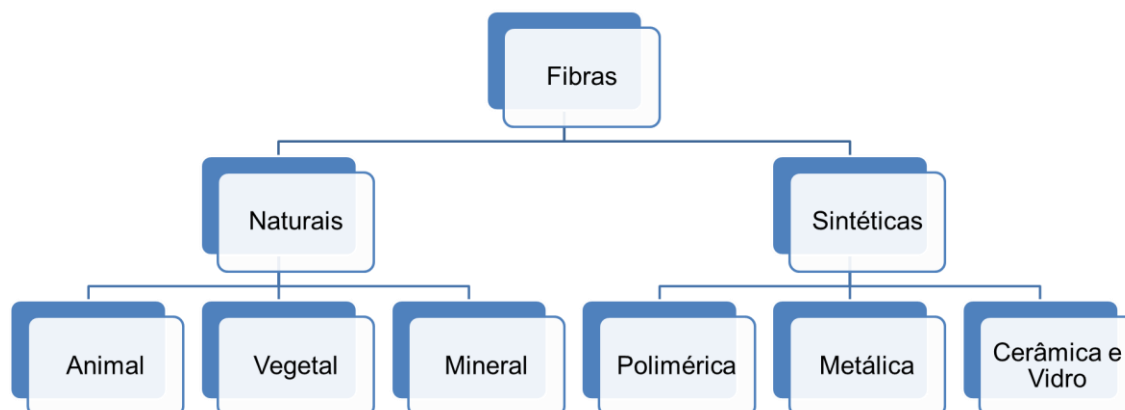


Figura 2.32 - Classificação das fibras baseadas na origem [165,166].

O interesse de desenvolvimento de soluções com fontes de materiais biodegradáveis e/ou renováveis em alternativas aos materiais de fonte não renováveis estão direcionando vários trabalhos visando a utilização de fibras naturais com elemento de reforço em compósitos com matrizes poliméricas [2,4-7].

Fibras como algodão, linho, cânhamo, sisal, juta, bucha, piassava, etc. vem sendo aplicadas como reforço em matrizes poliméricas, para produção de compósitos a serem utilizados pela indústria moveleira, construção civil e automobilística. O baixo custo, baixa densidade e aliada ao fato que podem ser recicladas pelos métodos tradicionais são vantagens indiscutíveis em relação às fibras sintéticas [167,168]. Todavia, como mencionado anteriormente, as fibras lignocelulósicas são hidrofílicas e este fator pode impactar tanto positivamente como negativamente na qualidade da interface entre as fibras e a matriz polimérica.

Nos casos das matrizes hidrofóbicas, maioria dos polímeros, as propriedades interfaciais geradas são fracas e para solucionar esta dificuldade técnica, normalmente, as fibras são submetidas a modificações de suas superfícies através de ligações covalentes melhorando a adesão entre as fases e formando compósitos de alto desempenho [167].

Dentro das modificações superficiais das fibras lignocelulósicas podem ser citadas: acoplamento com ácidos e anidridos, enxertia com agentes de acoplamento base silano, acoplamento com isocianatos, plasma, corona, laser,

fotoquímicos, mercerização, entre outros [166-168]. Adicionalmente os materiais compósitos podem ser divididos em duas principais categorias, as matrizes reforçadas com fibras curtas e matrizes reforçadas com fibras contínuas.

### 2.7.1 Nanocompósitos

Os nanocompósitos poliméricos são definidos como compósitos com matriz polimérica reforçada com aditivos contendo pelo menos uma das dimensões na escala nanométrica [169].

A celulose é um produto natural promissor para ser utilizado em nanocompósitos, pois o módulo elástico axial das nanofibrilas de celulose está na ordem de 137 GPa. Apesar de apresentarem boa resistência, essas nanofibrilas têm aplicações limitadas devido a sua incompatibilidade com a maioria dos polímeros comerciais. Nenhum método viável foi encontrado para a utilização dessa alta rigidez, pois as suas propriedades superficiais não foram aperfeiçoadas para uma compatibilidade ideal com a matriz polimérica [8,80,129,126]. Existem vários estudos de nanocompósitos com nanocristais e nanofibrilas de celulose incorporados em diversas matrizes poliméricas, porém a grande maioria utiliza como meio de incorporação o processo de *casting*, que consiste na mistura das nanoestruturas com o polímero utilizando o mesmo solvente e subsequente evaporação do solvente para obtenção de filmes ou corpos-de-prova termoprensados [6,76].

Veigel et al. [34] estudaram a introdução de nanofibrilas de celulose em resina a base de água para madeira visando o melhoramento da resistência mecânica. Como matéria-prima para produção de NFC foi utilizado uma suspensão a 13% em massa de celulose (Celish KY100G da Daicel) e processadas em um homogeneizador de alta pressão (APV 1000) a 700 bar e 10 passagens e NFC tratada com reagente TEMPO conforme descrito por Saito et al. [65]. As nanofibrilas produzidas a partir da celulose sem tratamento com TEMPO apresentaram um diâmetro entre 10 nm a 40 nm e as nanofibrilas de celulose obtidas da NFC tratadas com TEMPO 4 nm a 10 nm. Foram misturadas a NFC com resina a base de água (AquaRapid CFB) produzindo

suspensões contendo 1%, 2% e 5% em massa de NFC. Como resultado, a adição de nanofibrilas na resina a base de água, proporcionou um aumento entre 35% a 37% na tensão na ruptura do filme seco. A adição superior a 1,5% de NFC em peso não apresentou um incremento significado nas propriedades mecânicas.

Siqueira, Bras e Dufresne [75] compararam nanocristais e microfibrilas de celulose, em relação à influência da natureza das nanoestruturas e o tratamento da superfície sobre as propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos. A matéria-prima utilizada para obtenção das nanofibrilas e nanocristais de celulose foi fibra de sisal (*Agave sisalana*), provenientes do Nordeste do Brasil.

As superfícies dos nanocristais e das nanofibrilas foram modificadas quimicamente por enxerto de n-octadecil isocianato ( $C_{18}H_{37}NCO$ ). Os diâmetros obtidos para as NFC e NCC foram respectivamente de  $(5,0 \pm 1,5)nm$  e  $(52 \pm 15)nm$ . Como matriz foi utilizada policaprolactona (PCL). Filmes reforçados com NCC com e sem modificação química da superfície e NFC com modificação química da superfície foram preparados por *casting* com concentrações entre 0% a 12% em massa de reforço [75].

Os autores observaram que as propriedades mecânicas dos filmes dos nanocompósitos melhoraram em termos de rigidez e ductilidade. Ao comparar o NCC com a NFC, ambos quimicamente modificados, verificaram que o módulo foi maior para os compósitos reforçados com NFC, enquanto que o alongamento na ruptura foi maior para o NCC. A incorporação da NCC na matriz de PCL induziu um aumento no grau de cristalinidade da matriz, na temperatura de transição vítrea e no ponto de fusão. Provavelmente os nanocristais atuam como nucleante. Ao contrário, a incorporação de NFC, não induziu o aumento da cristalinidade da matriz e a temperatura de fusão apresentou tendência de diminuição. Esta diferença foi atribuída à possibilidade de entrelaçamento da NFC que tende a limitar a matriz polimérica e restringir a sua cristalização [75].

Aulin et al. [131] estudaram as propriedades de barreira a oxigênio e a óleo de filmes e películas de nanofibrilas de celulose. A matéria-prima para

obtenção da NFC foi celulose sulfito solúvel de madeira mole de abeto-falso norueguês (*Piceaabies*) e pinus escocês (*Pinus Sylvestris*). O processo de obtenção das NFC foi mecânico utilizando um homogeneizador de alta pressão, Microfluidizer M-110EH com um pré-tratamento de carboxilação conforme descrito por Wagberg et al. [111]. Os diâmetros das NFC obtidas ficaram na faixa de 5 nm a 10 nm.

Os autores concluíram que a NFC produzida a partir da celulose solúvel pode ser usada para preparar filmes transparentes e como revestimento de papéis. Os filmes testados apresentaram valores muito baixos de permeabilidade ao oxigênio a umidade relativa 0%, embora estes valores aumentem com o aumento da umidade relativa. A estrutura densa formada pelas NFC e suas características de formar ligações de hidrogênio intra e interfibrilar devem contribuir para as propriedades de barreira obtidas nos filmes avaliados. Os valores de permeabilidade ao oxigênio são inferiores ao amido plastificado, à proteína de soro de leite e do arabinosilano e na mesma ordem de grandeza de materiais poliméricos sintético comercialmente utilizado, como EVOH [131].

A redução de permeabilidade ao ar do papel revestido com a NFC também foi observada, como também, o desempenho superior como barreira a óleo de rícino e de terebintina, explicada pela redução da porosidade superficial induzida pelas nanofibrilas no trabalho de Syverud et al. [126].

Lu, Askeland e Drzal [170] estudaram a modificação da superfície de nanofibrilas de celulose, fornecida pela Daicel como suspensão aquosa a 9,9 % em massa, para aplicações em compósito com matriz em epóxi. Os agentes de acoplamentos utilizados foram os 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES), 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) e um titanato (Lica 38 da Kenrich). Para os tratamentos com os silanos foi utilizada uma concentração final de 0,3% e para o titanato uma concentração final de 0,15%. Foram preparados filmes das fibras com a resina epóxi e as amostras dos compósitos com a fibra sem tratamento e tratada foram caracterizados por FTIR, ATR, DMA, TG e ensaios mecânicos.

Através das análises os autores concluíram que os três agentes.

modificaram com sucesso a superfície do compósito, mudando o caráter hidrofílico da NFC para hidrofóbico, sem afetar a estrutura cristalina da microfibrilas. Entre eles, o agente de acoplamento a base de titanato foi o que proporcionou a superfície mais hidrofóbica, possivelmente devido à menor polaridade da cadeia alquílica do titanato. Uma dispersão melhor da NFC e uma aderência mais forte entre nanofibrilas e a matriz foram observadas, o que resultou em uma melhoria nas propriedades mecânica dos compósitos [170]

Favier et al [171] com o propósito de entender como a rigidez elástica do compósito evoluía com o aumento da fração volumétrica dos NCC obtidos de tunicados em compósitos de látex e justificar as elevadas propriedades mecânicas a altas temperaturas obtidas, sugeriram um modelo baseado na teoria de percolação. Para a determinação da fração volumétrica de NCC no limite de percolação ( $V_f$ ) foi realizado uma simulação e modelagem, por elementos finitos, com um conjunto tridimensional contendo 5000 NCC de formato cilíndrico e determinada razão de aspecto, aleatoriamente distribuídos e orientados.

As propriedades mecânicas foram analisadas através da teoria da percolação e de um modelo simples de Voigt. Foi verificado, conforme equação 2.3 e ilustrado na Figura 2.33, que a fração de NCC no limite de percolação diminui drasticamente com o aumento da razão de aspecto ( $\ell/d$ ) dos NCC.

$$V_f = \frac{0,7}{\frac{\ell}{d}} \quad (2.3)$$

onde

$V_f$  é a fração volumétrico no limite de percolação;

$\ell$  é o comprimento do NCC;

$d$  é o diâmetro do NCC.

No entanto, deve ficar evidenciado que este estudo não leva em consideração as possíveis interações reforço-reforço e reforço-matriz. Fatores que também influenciam o valor da fração volumétrica de NCC no limite de percolação [39].

No caso dos NCC as ligações de hidrogênio tendem a favorecer a formação da rede percolada rígida. Todavia, favorecem também a aglomeração dos NCC. Outra observação importante é que os NCC isolados da fibra vegetal apresentam uma distribuição de valores de razão de aspecto e o valor utilizado na equação 2.3 é a média das razões de aspecto. Desta forma, a referida equação deve ser utilizada para se obter um valor orientativo da quantidade mínima de NCC que deve ser utilizado para se obter um sistema com rede percolada.

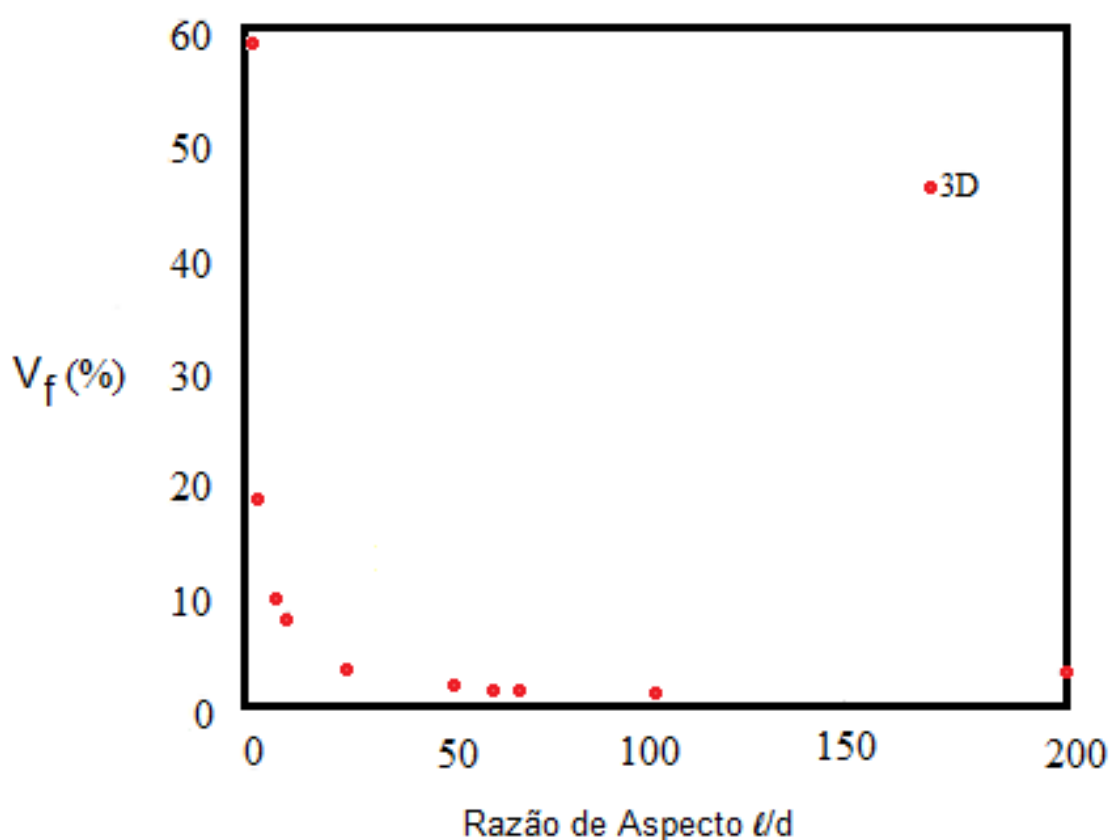


Figura 2.33 - Fração volumétrica em função de  $l/d$  (limite percolação) [171].

Orts et al. [172] estudaram nanocristais obtidos por hidrólise de várias fontes e utilizá-las como reforços em nanocompósitos, géis e filmes. As propriedades mecânicas foram correlacionadas com as variações do comprimento dos NCC, porcentagem, e as propriedades de superfície. As fontes para obtenção de NCC foram: celulose solúvel de madeira mole,

algodão (papel de filtro Whatman # 4) e celulose bacteriana a partir de nata de coco.

Os autores observaram que a adição de NCC ao amido termoplástico tem um efeito significativo nas propriedades mecânicas, mesmo em concentrações tão baixas como 2,1% em massa, onde foi observado um aumento de cinco vezes no módulo de elasticidade em tração. Em relação à deformação em tração foi observado um aumento em função da concentração de NCC que se estabilizou quando a concentração do reforço atingiu 5,0% [172].

Ao comparar os três tipos de NCC, foram observados que o módulo de Young e a deformação na ruptura para os nanocompósitos com NCC de algodão e derivados de madeira são indistinguíveis, porém são significativamente mais baixos para as amostras reforçadas com NCC bacteriana. Os autores acreditam que essa diferença seja devido ao fato de que cada fonte de celulose tenha reagido de forma diferente ao tratamento de isolamento, resultando em diferentes propriedades de superfície. Todavia, a causa primordial possa ser as diferenças de tamanho das NCC derivadas de origem diferente e ao fato que o tamanho das NCC pode também afetar a capacidade dessas se alinharem dentro na matriz polimérica com o cisalhamento, e potencialmente influenciar diretamente nas propriedades mecânicas [172].

Seydibeyoğlu e Oksman [173] estudaram os efeitos de nanofibrilas de celulose nas propriedades térmicas e mecânicas de poliuretano termoplástico. A matriz foi sintetizada utilizando MDI, polioli e 1,4-butanodiol com extensor de cadeia com peso molecular na ordem de 30000. As nanofibrilas foram isoladas de fibras de celulose de madeira dura pelo processo de homogeneização de alta pressão (500 bar e 60 passagens). Foi preparado um não-tecido com as nanofibrilas com espessura entre 50  $\mu\text{m}$  a 250  $\mu\text{m}$ . Os compósitos foram preparados por empilhamentos de filmes de PU com espessura de 60  $\mu\text{m}$  e de não-tecido de nanofibrilas e prensagem (100 bar) a uma temperatura de 175°C por 30 segundos. O filme de PU sem reforço foi adotado como referência e,



posteriormente, comparado com compósitos com 7,5% e 16,5% de reforço de NFC.

Como resultado foi verificado que o reforço de nanofibrila de celulose melhorou as propriedades mecânicas do PU, alterando a tensão máxima em tração do PU de 5 MPa para 28 MPa e o módulo de 25 MPa para 725 MPa quando comparados o compósito reforçado com 16,5% de nanofibrilas e o PU referência. O módulo de armazenamento, por DMA, realizado em uma faixa de temperatura de -70°C a 50°C revelou que o compósito apresenta um módulo maior e relativamente estável em toda a faixa de temperatura, em relação ao PU referência, mesmo após amolecimento do PU. Esta grande melhoria no módulo de armazenamento do compósito foi explicada como resultado da formação de rede de percolação pelas nanofibrilas de celulose [173].

Resultados similares, em relação às propriedades mecânicas de poliuretanos reforçados com nanofibrilas de celulose ou nanocristais, também foram verificados nos trabalhos de Cao, Dong e Li [74], Li e Ragauskas [174], Pei et al. [175], Wu et al. [176], Wik et al. [177].

Xu et al. [178] caracterizaram compósitos com NCC com matriz de epóxi a base de água quanto a morfologia, conteúdo de água e propriedades térmicas e mecânicas. A resina epóxi utilizada continha 55% de teor de sólidos em emulsão aquosa estabilizada com surfactante não iônico (Ancarez AR555) e a amina utilizada foi a polioxipropilenodiamina (Anquamine 401). O NCC foi isolado de polpa de celulose obtida de pinus por diálise com ácido sulfúrico. A preparação dos filmes foi realizada com a mistura mecânica do epóxi com a amina a temperatura ambiente e adição de quantidades pré-estabelecida de NCC (entre 0% a 15% em massa). As misturas foram pré-curadas até atingir uma viscosidade consistente para preparação dos respectivos filmes por *casting*. A secagem foi realizada a temperatura ambiente e a pós-cura realizada em estufa por 2 horas a 100°C.

Como resultados, verificaram que os módulos de perda e armazenamento, módulo de Young, transição vítrea e resistência à tração aumentaram com o aumento da concentração do NCC. Todavia agregados de NCC foram observados com o aumento da sua concentração na matriz. A

adição de NCC não afetou o conteúdo de água e estabilidade térmica. Os resultados em geral mostraram que altos teores de NCC podem ser incorporados na matriz epóxi a base de água para melhorar as propriedades mecânicas sem comprometer as propriedades intrínsecas da mesma [178].

Gao et al. [179] para o estudo utilizaram poliuretano produzido com óleo de rícino e polietileno glicol e incorporaram NCC preparadas de polpa de eucalipto por diálise com ácido sulfúrico. As dimensões médias obtidas do NCC foram de  $(518,0 \pm 183,4)$  nm para o comprimento e  $(21,7 \pm 13,0)$  nm para o diâmetro. Para síntese do PU foi utilizado o 5-isocianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetilcicloexano e 1,4-butanodiol como extensor de cadeia. Os filmes de compósitos foram preparados com a mistura da suspensão diluída NCC e o PU a base de água. Foram preparadas misturas com teores de NCC com 0,2%, 0,5%, 1%, 2%, 3%, 4% e 5% em massa em relação ao PU. Os filmes foram preparados por *casting* com espessura média de 0,25 mm.

Resumidamente, os NCC ficaram uniformemente distribuídos na matriz e obtendo reforço significativo devido as fortes ligações de hidrogênio formadas ente a matriz polimérica e NCC. A introdução de NCC favoreceu a separação de fase entre segmentos rígidos e segmentos flexíveis; enquanto novas ligações de hidrogênio entre NCC e PU foram formadas nos domínios rígidos, proporcionando uma maior densidade de destas ligações nesta fase e menor redução no alongamento na ruptura. A resistência a tensão subiu de 5,43 MPa para 12,22 MPa com o incorporação de apenas 1% em peso de NCC. O módulo de elasticidade obteve o maior valor de 4,83 MPa com a incorporação de 4% de NCC em massa. Adicionalmente, a estabilidade térmica do compósito foi melhorada [179].

Como conclusão, embasado nos resultados obtidos, os nanocristais de celulose apresentam um excelente desempenho como elemento de reforço no poliuretano à base de água devido a sua natureza rígida, elevada razão de aspecto como também pelo seu caráter hidrofílico [179].

Seydibeyoğlu et al. [180] estudaram os compósitos de poliuretano “verde” incorporado com nanofibrilas de celulose obtida de bactéria (*nata-de-coco*). O poliuretano foi sintetizado utilizando polioli de soja, 1-isocianato-4-[(4-

isocianatofenil)metil]benzeno e dibutil laureato de estanho como catalisador. A nanofibrila foi extraída da *nata-de-coco* e posteriormente tratada com água deionizada, homogeneizada a 20000 rpm com homogeneizador modelo Polytron PT10-35 e centrifugada. As NFC foram primeiramente dispersa no polioli de soja utilizando um homogeneizador de alta velocidade (PowerGen modelo 125) a 30000 rpm. O produto homogeneizado foi condicionado em estufa a vácuo a temperatura ambiente por 3 horas. Após degasagem, foi adicionado o isocianato e o catalisador para produção do compósito. O conteúdo de NFC utilizado chegou até 0,375% em peso e foram caracterizados em relação à morfologia e propriedades mecânicas e térmicas [180].

As NFC foram finamente dispersas. Os módulos sob flexão e sob tração dos compósitos sofreram um aumento de 100% e 50% respectivamente em relação à matriz não carregado com NFC. Este desempenho foi obtido com valores de NFC inferiores a 0,5% em massa no compósito. As propriedades ópticas das seções espessas dos compósitos foram preservadas, sem alteração de opacidade, coloração e/ou aspecto visual.

Nos últimos anos, o número de trabalhos relativos a compósitos e biocompósitos utilizando NFC como reforço vem crescendo em número e área de aplicação exemplificados nos trabalhos de Abdul Khalil et al. [2], Chaker et al. [30], Ghaderi et al. [32], Li et al [33], Zhao et al. [140], Gruneberger et al. [144] entre outros [73,181-189]



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Resíduo da Madeira Candeia (RMC)

Resíduo triturado da madeira de candeia (*Eremanthus erythropappus*) gerado no processo de extração do óleo essencial desta espécie. Material gentilmente cedido pela empresa Atina Ativos Naturais.

Material oriundo de floresta plantada e certificada da região de Carrancas em Minas Gerais.

##### 3.1.2 Resina Poluretano/Acrilato a base de água (WPU)

Como matriz polimérica foi utilizada o poliuretano disperso em água fornecido pela Chemtura, comercialmente disponível como Witcobond A-100. As propriedades típicas estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Propriedades típicas de PU da linha Witcobond [190].

Propriedades	Witcobond
	A-100
<b>Dispersão</b>	
Teor de Sólidos (% em massa)	34-36
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,05
pH a 25°C	7,0-9,0
Ponto de Ebulição (°C)	>100
VOC (% em massa)	1,1
<b>Filme</b>	
Secagem ao toque (min)	20
Adesão <i>Crosshatch</i> , papel impresso	5B

Witcobond A-100 é uma dispersão coloidal à base de água de poliéster alifático base uretano e poliácrlato. O material pode ser usado como um revestimento funcional, revestimento de proteção ou *primer* para madeira, metal e concreto, com possíveis aplicações em tratamento de pavimento, automotivo, industriais, em *topcoat*, *primer* e verniz [190].

### 3.1.3 Reagente para Tratamento Superficial da Celulose

Para o tratamento da superfície das fibras de celulose foi utilizado o reagente grau PA 2,2,6,6-tetrametilpiperidino-1-oxilo (TEMPO), pureza mínima de 99%, da Sigma-Aldrich.

### 3.1.4 Reagentes para Isolamento da Celulose e Caracterização

- Água deionizada;
- Ácido acético glacial, pureza mínima 98%, Cinética;
- Ácido clorídrico fumegante, pureza mínima 37%, Cinética;
- Hidróxido de Sódio PA, pureza mínima 96%, Cinética;
- Álcool etílico absoluto, pureza mínima 99,5%, Merck;
- Cicloexano PA, pureza mínima 99,8%, Merck;
- Diclorometano, pureza mínima 99,8%, Merck;
- Clorito de Sódio, pureza mínima 80%, Sigma-Aldrich;
- Solução de hipoclorito de Sódio, pureza mínima, Cinética;
- Brometo de Sódio, pureza mínima 99,0%, Sigma-Aldrich.

## 3.2 Metodologia

### 3.2.1 Caracterização do Resíduo da Madeira de Candeia

#### 3.2.1.1 Perda de Massa a 105°C

O ensaio consiste em determinar a quantidade de substâncias voláteis na amostra a 105°C. Neste caso em particular, a perda de massa está relacionada predominantemente com a umidade da amostra.

A perda de massa foi realizada pesando 1,0 g de RMC utilizando uma balança analítica modelo Mettler AG 204 com incerteza de 0,1 mg.

A amostra foi tratada em estufa com circulação de ar por 24 horas a 105°C. Após 24 horas de tratamento a amostra foi retirada da estufa e mantida em dessecador até atingir a temperatura ambiente e pesada novamente com auxílio de uma balança.

A perda de massa percentual foi obtida pela diferença de massa conforme equação 3.1:

$$\textit{Perda de Massa} (\%) = \frac{(M_i - M_f) \times 100}{M_f} \quad (3.1)$$

onde:

$M_i$  é a massa inicial da amostra antes do acondicionamento em estufa, expressa em gramas;

$M_f$  é a massa final da amostra após acondicionamento em estufa, expressa em gramas.

### 3.2.1.2 Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica foi realizada através do peneiramento vibratório do RMC a seco utilizando peneiras em série com as seguintes aberturas: 9, 16, 48, 65, 100 e 175 mesh. O sistema de peneiramento utilizado foi da Marca Atina com intensidade de vibração 9.

Para realizar o ensaio 10,0 g do resíduo de RMC, previamente tratado em estufa a ar a 105°C por 24 horas, foram pesados com auxílio de uma balança analítica com incerteza de 0,1 mg e transferida para a primeira peneira.

O sistema de vibração foi mantido em funcionamento durante 30 minutos. Após este tempo, os materiais que permaneceram retidos em cada peneira foram pesados separadamente com auxílio de uma balança analítica.

O percentual de material retido em cada peneira foi calculado conforme equação 3.2:

$$\textit{Material Retido}, \% = \frac{(M_r) \times 100}{M_i} \quad (3.2)$$

onde:

$M_i$  é a massa inicial da amostra antes do peneiramento, expressa em gramas;

$M_r$  é a massa retida da amostra na peneira em questão, expressa em gramas.

### 3.2.1.3 Teor de Cinzas

O teor de cinzas foi realizado pesando 1,0 g de amostra, previamente tratada em estufa a ar a 105°C por 24 horas, utilizando uma balança analítica com incerteza de 0,1 mg.

A amostra foi previamente carbonizada com auxílio de bico de Bunsen e posteriormente transferida para um mufla, marca Quimis, e mantida durante 6 horas a 800°C.

Após 6 horas de tratamento a amostra foi retirada da mufla e mantida em dessecador até atingir a temperatura ambiente e pesada novamente com auxílio de uma balança analítica.

O teor de cinzas percentual foi obtido pela diferença de massa conforme equação 3.3:

$$\text{Teor Cinzas, \%} = \frac{(M_f) \times 100}{M_i} \quad (3.3)$$

onde:

$M_i$  é a massa inicial da amostra antes da calcinação, expressa em gramas;

$M_f$  é a massa final da amostra após calcinação, expressa em gramas.

As cinzas residuais foram caracterizadas por microscopia de varredura eletrônica (MEV) utilizando equipamento modelo S-3400N da Hitachi acoplado ao detector tipo EDS marca Bruker.

### 3.2.1.4 Determinação da Alfa-Celulose

A determinação da alfa-celulose foi realizada baseada no método TAPPI T19-m-54 [191], utilizando 1,0 g de amostra, previamente tratada em



estufa com circulação de ar por 24 horas a 105°C. A amostra foi pesada com auxílio de uma balança com incerteza de 0,1 mg.

A amostra foi tratada com solução de hidróxido de sódio a 17,5%, lavadas com água deionizada, filtradas e secadas por 24 horas a 105°C em estufa com circulação de ar.

Após secagem, a amostra foi transferida para um dessecador até atingir a temperatura ambiente e pesada com auxílio de uma balança analítica. O teor de alfa-celulose percentual foi determinado por diferença de massa conforme equação 3.4:

$$\text{Teor } \alpha - \text{celulose, \%} = \frac{(M_f) \times 100}{M_i} \quad (3.4)$$

onde:

$M_i$  é a massa inicial da amostra antes do tratamento alcalino, expressa em gramas;

$M_f$  é a massa final da amostra após tratamento alcalino, filtragem e secagem, expressa em gramas.

### 3.2.1.5 Determinação do Teor de Extrativos

A determinação do teor de extrativos foi realizada com base no método TAPPI T204-om-97 [192], utilizando 5,0 g de RMC, previamente tratados a 105°C por 24 horas em estufa com circulação de ar.

A amostra foi submetida à extração sequencial conforme Figura 3.1 com os seguintes solventes:

- Diclorometano PA;
- Mistura de Etanol PA e Cicloexano PA na proporção de 1:2 em volume;
- Água deionizada.

Entre as extrações a amostra foi seca e pesada para determinação do teor de extrativo em cada etapa da análise.

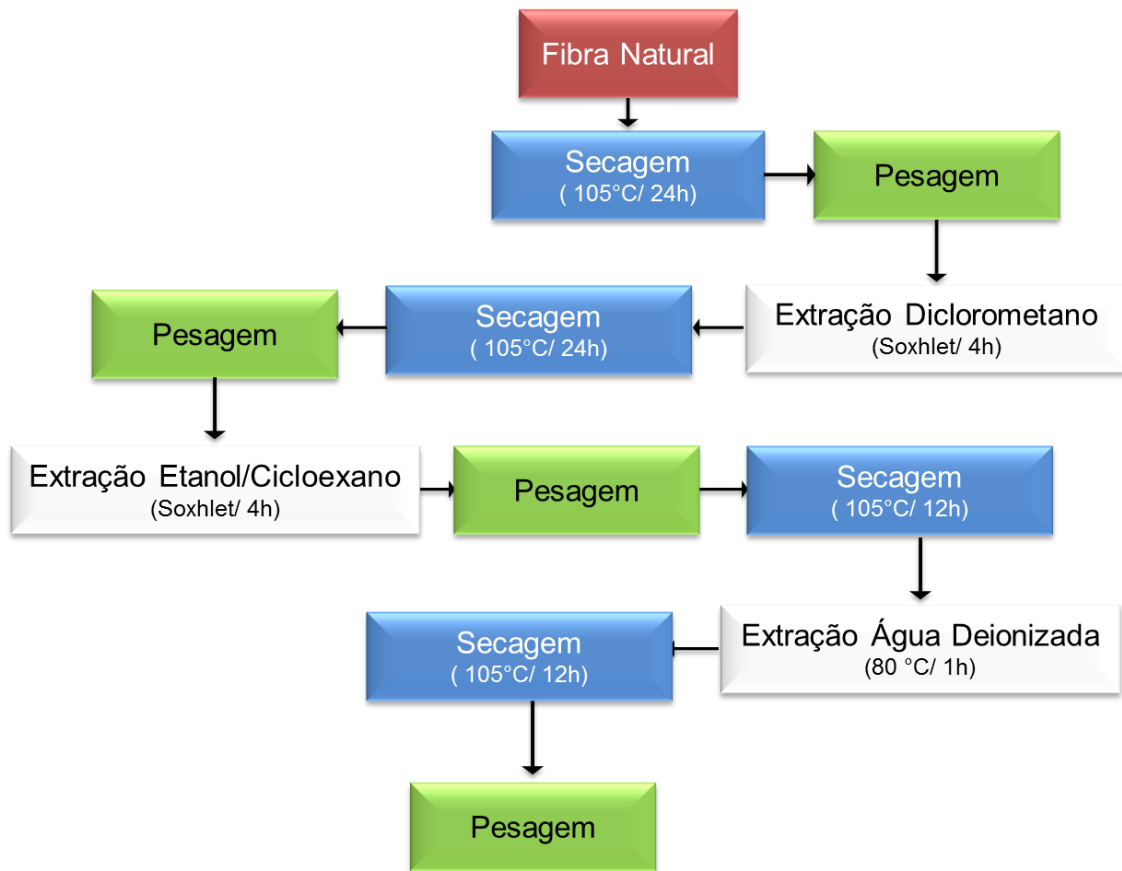


Figura 3.1 - Desenho esquemático de determinação do teor de extrativo.

O teor de extrativos percentual foi obtido por diferença de massa conforme equações abaixo

$$\text{Teor Extrativo Diclorometano, \%} = \frac{(M_i - M_d) \times 100}{M_i} \quad (3.5)$$

onde:

$M_i$  é a massa inicial da amostra antes da extração com solvente, expressa em gramas;

$M_d$  é a massa da amostra após extração com diclorometano e secagem, expressa em gramas.

$$\text{Teor Extrativo Etanol/Cicloexano, \%} = \frac{(M_d - M_e) \times 100}{M_i} \quad (3.6)$$

onde:

$M_i$  é a massa inicial da amostra antes da extração com solvente, expressa em gramas;

$M_d$  é a massa da amostra após extração com diclorometano e secagem, expressa em gramas;

$M_e$  é a massa da amostra após extração com etanol/cicloexano e secagem expressa em gramas.

$$\text{Teor Extrativo Aquoso, \%} = \frac{(M_e - M_d) \times 100}{M_i} \quad (3.7)$$

onde:

$M_i$  é a massa inicial da amostra antes da extração com solvente, expressa em gramas;

$M_a$  é a massa da amostra após extração água e secagem, expressa em gramas;

$M_e$  é a massa da amostra após extração com etanol/cicloexano e secagem expressa em gramas.

$$\text{Teor Extrativo Total, \%} = \frac{(M_i - M_a) \times 100}{M_i} \quad (3.8)$$

onde:

$M_i$  é massa inicial da amostra antes da extração com solvente, expressa em gramas;

$M_a$  é massa da amostra após extração com água e secagem, expressa em gramas.

### 3.2.2 Processo de Isolamento

Para o isolamento das nanofibrilas foi adotado o princípio de eliminação da hemicelulose pelo tratamento alcalino e lignina tanto pelo tratamento alcalino como pelo branqueamento. O tratamento inicial com água deionizada

foi realizado para solubilizar a fração de substâncias solúveis e facilitar e melhorar a eficiência dos tratamentos subsequentes.

O processo realizado foi constituído das seguintes fases:

1. A matéria-prima, RMC, foi moída em um moinho marca Cremasco, modelo DPC-4, para obtenção de material com dimensões inferiores à décimo de centímetros.
2. Previamente ao tratamento alcalino o material foi imerso em água destilada por 1 hora a  $(85 \pm 5)^{\circ}\text{C}$  sob agitação mecânica (Fisaton modelo 713) para retirada de materiais solúveis. A razão de massa de amostra/volume de água inicial utilizada foi de 1:6 (código tratamento: A);
3. O tratamento alcalino foi realizado com solução de NaOH 1N na temperatura de  $(85 \pm 5)^{\circ}\text{C}$  sob agitação mecânica por 4 horas. Após tratamento as fibras foram lavadas repetidas vezes com água destilada até pH neutro (código tratamento: B);
4. O branqueamento foi realizado com solução de clorito de sódio com concentração em massa de 1,7%, tamponada com acetato sódio/ácido acético para manter o pH em torno de 4,9. O tratamento foi realizado por 3 horas a  $(85 \pm 5)^{\circ}\text{C}$  sob agitação constante. Após o tratamento o material foi lavado com água destilada repetidas vezes até pH neutro (código tratamento C);
5. Para passagem de tratamento alcalino para o branqueamento foi realizado um processo de neutralização com solução tampão com pH em torno de 4,9 de acetato sódio/ácido acético a  $(85 \pm 5)^{\circ}\text{C}$  sob agitação por 1 hora (código tratamento: N);
6. Secagem das fibras em estufa com circulação de ar a  $70^{\circ}\text{C}$  por 24 horas (código tratamento: F).

Na Figura 3.2 está descrito o processo realizado para isolamento da polpa de celulose, seguindo a sequência: **A-BBB-N-C-BBB-N-C-F**. O processo de tratamento alcalino e branqueamento foram repetidos várias vezes de forma alternada para obtenção de polpa de celulose com baixo residual de

hemicelulose e lignina. Para determinar estas etapas foram monitorados os teores de  $\alpha$ -celulose, coloração das amostras e morfologia.

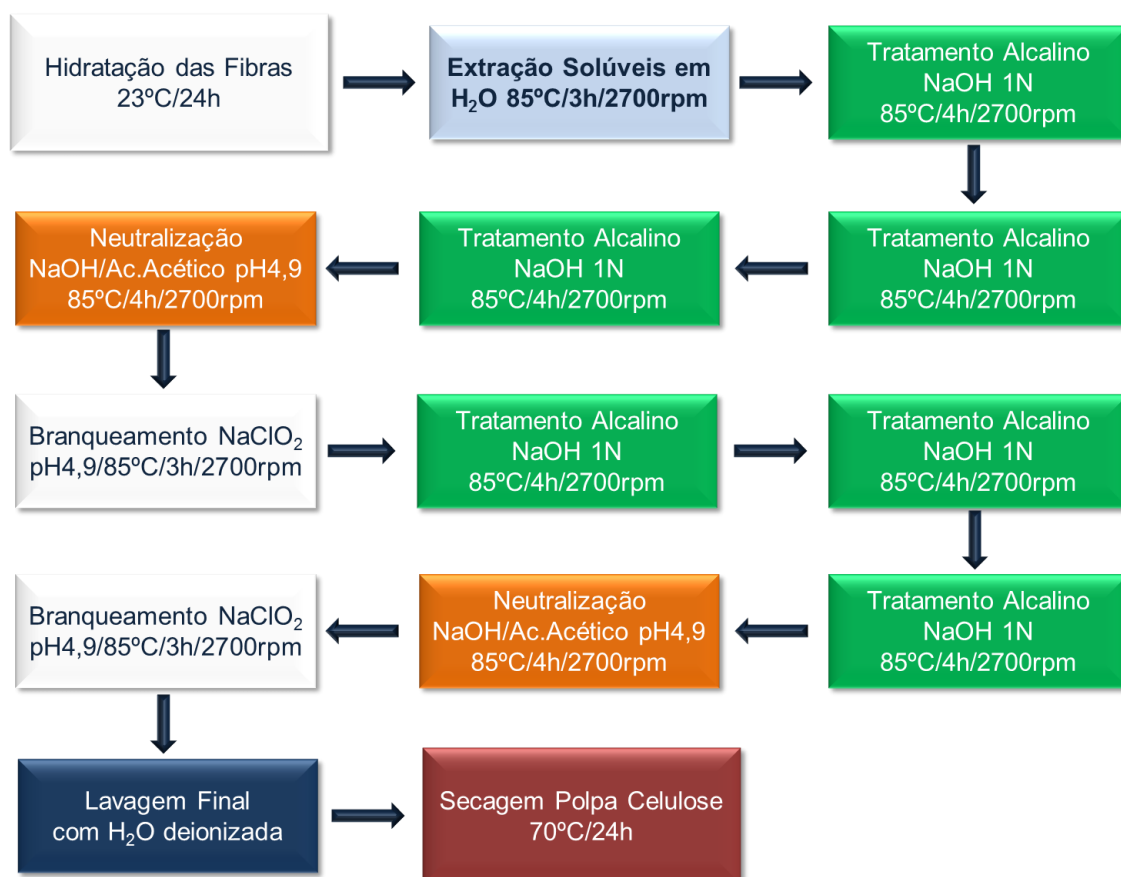


Figura 3.2 - Desenho esquemático de isolamento de NFC.

### 3.2.3 Processo de Oxidação Mediada por TEMPO

O tratamento superficial foi realizado em uma suspensão a 1,0% em peso de material branqueado. Uma amostra de 50 g de celulose de can-deia seca foi previamente hidratada por 12 horas em 2 L de água deionizada e após o período de hidratação a amostra foi desagregada à 60000 rpm utilizando um desagregador marca Tholz modelo DM 30000.

Na suspensão obtida foi adicionado 50 mL de solução de brometo de sódio 10% para garantir a proporção de 5,0 gramas de NaBr para cada 50 gramas de polpa. O volume final foi complementado para 5 L com água deionizada para obter uma suspensão a 1,0% em peso de celulose.

A suspensão foi colocada sob agitação mecânica a aproximadamente 2000 rpm e a esta foi adicionado 0,8 g do catalisador TEMPO e mantida por 20 minutos para total dissolução do reagente. Após 20 minutos foi adicionado 130 mL de hipoclorito de sódio a 12% e a suspensão foi mantida sob agitação constante durante 2 horas.

Durante este tempo de reação de 2 horas foi monitorado o pH e para mantê-lo em torno de 10 foi adicionado gotas de solução de hidróxido de sódio a 5% para aumentar o pH ou gotas de ácido clorídrico 30% para abaixá-lo quando necessário.

Ao término das 2 horas de reação foi adicionado à dispersão ácido clorídrico 30% para levar o pH a 7. A polpa tratada foi filtrada em funil de Büchner com papel de filtro (faixa preta). A polpa filtrada foi lavada várias vezes com água deionizada para eliminação total dos reagentes.

Somente uma parte da polpa de celulose isolada foi submetida ao tratamento com reagente TEMPO.

### 3.2.4 Processo de Obtenção de Nanofibrilas

A polpa de celulose foi desagregada a 60000 rpm utilizando um desagregador marca Tholz modelo DM 30000 e diluídas a uma consistência de 2% em mass e posteriormente submetida ao refino em moinho de alto cisalhamento Masuko modelo Super Masscolloider MKCA6-2 (Figura 3.3).



Figura 3.3 - Moinho Super Masscolloider MKCA6-2 Masuko Sangyo.

A velocidade de processamento utilizada foi de 1600 rpm e ajuste das pedras na posição zero. A suspensão foi submetida a várias passagens para garantir a desfibrilação das fibras de celulose.

Conforme Figura 3.4 uma parte da polpa de celulose foi previamente tratada superficialmente com reagente TEMPO e submetida ao refino e a outra parte foi submetida diretamente ao refino. Desta forma, foram obtidas duas amostras de suspensão de nanofibrila de celulose. Uma tratada com reagente TEMPO (NFC<sub>t</sub>) e outra não tratada com reagente TEMPO (NFC<sub>nt</sub>).

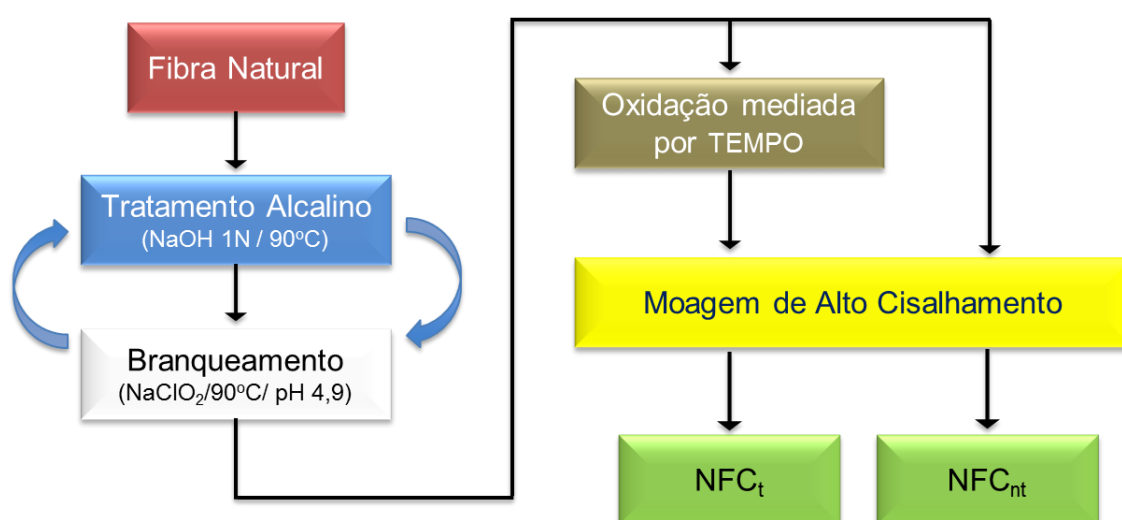


Figura 3.4 - Desenho esquemático do tratamento com reagente TEMPO.

### 3.2.5 Caracterização das Nanofibrilas de Celulose

As nanofibrilas obtidas, assim como as matérias-primas (referências), foram caracterizadas quanto a:

Presença de lignina e hemicelulose: infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) realizado em espectrômetro modelo Nicolet 6700 da Thermo Scientific, em uma faixa de comprimento de onda de  $700\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , com 32 varreduras e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , em transmissão utilizando pastilha de KBr.

A presença de lignina pode ser identificada principalmente pelo aparecimento de picos de absorção referentes à ligação C=C de anel aromático, que ocorrem na faixa entre  $1460\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

A presença de hemicelulose pode ser identificada principalmente através do aparecimento do pico relativo à ligação C=O do ácido carboxílico, que ocorre próximo a  $1730\text{ cm}^{-1}$  [43,47,193]. As nanofibrilas de celulose não devem apresentar esses picos. Para uma análise semiquantitativa os espectros foram normalizados considerando sempre o pico de maior absorvância.

Estabilidade térmica: a temperatura de degradação térmica foi determinada por termogravimetria utilizando um equipamento da Mettler, modelo STAR<sup>®</sup> SW, na faixa de 25°C a 800°C, com razão de aquecimento de 20°C/min, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min.

Análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET): as nanoestruturas foram analisadas com microscópio eletrônico de transmissão modelo Libra 120, operando a uma voltagem de 120 kV.

Para essa análise, foram gotejados 8,0 µL da dispersão aquosa de NFC sobre grades de cobre contendo filmes de parafina estabilizados com carbono e deixadas em repouso por 2h. Em seguida, as nanofibrilas foram coradas com 5,0 µL de solução aquosa contendo 2% em massa de acetato de uranila por 2 min. Após esse tempo o excesso de corante foi seco com papel.

Análise Visual: o acompanhamento da estabilidade da dispersão de nanofibrilas foi realizado visualmente ao longo do tempo. As amostras dos compósitos em dispersão aquosa foram colocadas em frascos de vidro tampados após preparação e mantidos em repouso durante 1000 horas a temperatura ambiente e monitoradas diariamente.

### **3.2.6 Preparação Nanocompósitos**

Os nanocompósitos foram preparados por mistura física da dispersão aquosa de PU e dispersão de NFC a 2% em massa, nas proporções definidas no planejamento experimental (Tabela 3.2).

O planejamento foi baseado no delineamento de experimento (DOE), experimentação fatorial  $2^2$ , tendo como fatores, o teor de reforço e tratamento superficial (com e sem TEMPO).



Para homogeneizar os componentes cada mistura foi mantida sob agitação por 30 minutos a uma rotação de 2000 rpm (agitador Fisatom modelo 713). Após preparação das misturas, os filmes foram preparados pelo processo de *casting* com evaporação a vácuo a temperatura em torno de 60°C com espessuras entre 0,15 mm a 0,30 mm.

Tabela 3.2 - Planejamento experimental Inicial para os nanocompósitos.

Elemento de Reforço			PU
Fonte	Tratamento da Superfície <sup>(1)</sup>	Teor de NFC, % <sup>(2)</sup>	
-	-	0	C0
Candeia	NÃO	2	CN2
	NÃO	4	CN4
	NÃO	8	CN8
	NÃO	12	CN12
	SIM	2	CT2
	SIM	4	CT4
	SIM	8	CT8
	SIM	12	CT12

Nota: (1) oxidação mediada por TEMPO; (2) porcentagem em massa da película seca.

### 3.2.7 Caracterização dos Nanocompósitos

Estabilidade térmica: A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi avaliada através de termogravimetria (TG) utilizando o equipamento Mettler, modelo STAR<sup>e</sup> SW, a uma razão de aquecimento de 20°C/min, a partir da temperatura ambiente até 800 °C, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min.

Ensaio Mecânicos: os ensaios de tração dos filmes planos foram feitos em uma máquina universal de ensaios mecânicos Instron, modelo 5569 baseado

na ASTM D 882 [194], com velocidade de teste de 2 mm/min a temperatura de  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ .

Considerando a aplicação das nanofibrilas como reforço em vernizes a base de água, o efeito desta adição em várias propriedades do produto, tanto em película úmida como seca deve ser avaliado. As principais propriedades de verniz podem ser resumidas em: opacidade, poder de cobertura, acabamento relativo a brilho, uniformidade e limpeza, cor (tom, pureza e claridade), estabilidade do produto, adesão da película no substrato a ser aplicado, aplicabilidade e consistência, secagem e repintura, elasticidade e dureza, penetração e resistência à penetração, durabilidade e deterioração.

Desta forma, foram selecionados alguns ensaios de caracterização, descritos a seguir, onde a adição de nanofibrilas de celulose pode atuar de forma benéfica ou não no desempenho do produto final. Para evitar influência de outros aditivos no resultado dos ensaios, as várias amostras de verniz, conforme apresentado no item 3.2.6, foram preparados com ingredientes básicos, veículo fixo (PU), veículo volátil (água) e aditivo (NFC).

Viscosidade Cinemática: objetivando a possível aplicação em formulações de tintas e vernizes, foi avaliada a contribuição das nanoestruturas na alteração da viscosidade cinemática da dispersão a temperatura de  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ , mantendo constante o teor de sólido em 10% para todas as suspensões produzidas conforme Tabela 3.2. O ensaio foi realizado conforme ASTM D1200 [195], utilizando copo FORD N3.

Ensaio de escorrimento: o ensaio foi realizado conforme ASTM D4400 [196] a temperatura de  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$  utilizando as suspensões dos nanocompósitos. O procedimento consiste em aplicar a amostra sobre o substrato com um aplicador dentado, com largura de 6,35 mm e com alturas variando de 100  $\mu\text{m}$  a 600  $\mu\text{m}$ , com intervalo de 50  $\mu\text{m}$  e espaçamento de 1,6 mm. Após aplicação o substrato é mantido na vertical até secagem. A análise é visual.

Ensaio de nivelamento: o ensaio foi realizado conforme ASTM D7488 [197] a temperatura de  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$  utilizando as suspensões dos nanocompósitos. O procedimento consiste em aplicar a amostra em substrato com superfície

selada e logo em seguida marcar com uma sequência de “X” a região onde a amostra foi aplicada. Deve-se pintar a região que foi aplicada amostra, a intervalo de tempo, até determinar o tempo em aberto.

O tempo em aberto é definido como sendo o tempo em que amostra permanece úmida para que permita que durante a repintura nenhuma marcação da primeira pintura seja visível e seja possível reparar a área previamente pintada.

Ensaio de aderência: o ensaio foi realizado baseado na ASTM D3359 [198] a temperatura de  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ , utilizando folha de madeira como substrato, após secagem de 72 horas. Para melhor visualizar o resultado as suspensões foram coloridas com corante líquido Xadrez cor preta (3 gotas em 50 mL de suspensão).

O procedimento consiste em realizar cortes retilíneos na película já seca no substrato de análise, 6 na vertical e 6 na horizontal com espaçamento entre eles de 2 mm. Após finalizar todos os cortes, deve ser aplicada uma fita adesiva, tipo Permacel 99, de largura de 25 mm. Após 90 s da aplicação da fita ela deve ser removida rapidamente e o resultado comparado com os padrões indicados na própria norma.

Neste método a qualidade da adesão melhora da classificação 0B (mínima) para 5B (máxima). As amostras adicionadas de NFC foram comparadas com a amostra isenta de NFC.

Variação de cor: para poder verificar o efeito das NFC na cor da película seca as amostras de verniz foram aplicadas em folha de madeira formando uma película seca com espessura entre  $90 \mu\text{m}$  a  $105 \mu\text{m}$  e secas durante 72 horas a temperatura ambiente. As folhas revestidas com o nanocompósitos forma analisados por espectrofotômetro CM-508 da Minolta utilizando o sistema de cor  $L^*a^*b^*$  com lâmpada D65 (6504K – luz do dia).

O modelo colorimétrico  $L^*a^*b^*$ , no qual uma cor é localizada por três valores: L, a luminância, expressa em porcentagem (de 0 para o preto a 100 para o branco), a e b duas gamas de cor que vão respectivamente do verde ao vermelho e do azul ao amarelo com valores que vão de -120 a +120 (Figura 3.5). O modo  $L^*a^*b^*$  cobre assim a integralidade do espectro visível

pelo olho humano e representa-o de maneira uniforme. Permite, por conseguinte, descrever o conjunto das cores visíveis, independentemente de qualquer tecnologia gráfica. Desta maneira, compreende a totalidade das cores RGB [199].

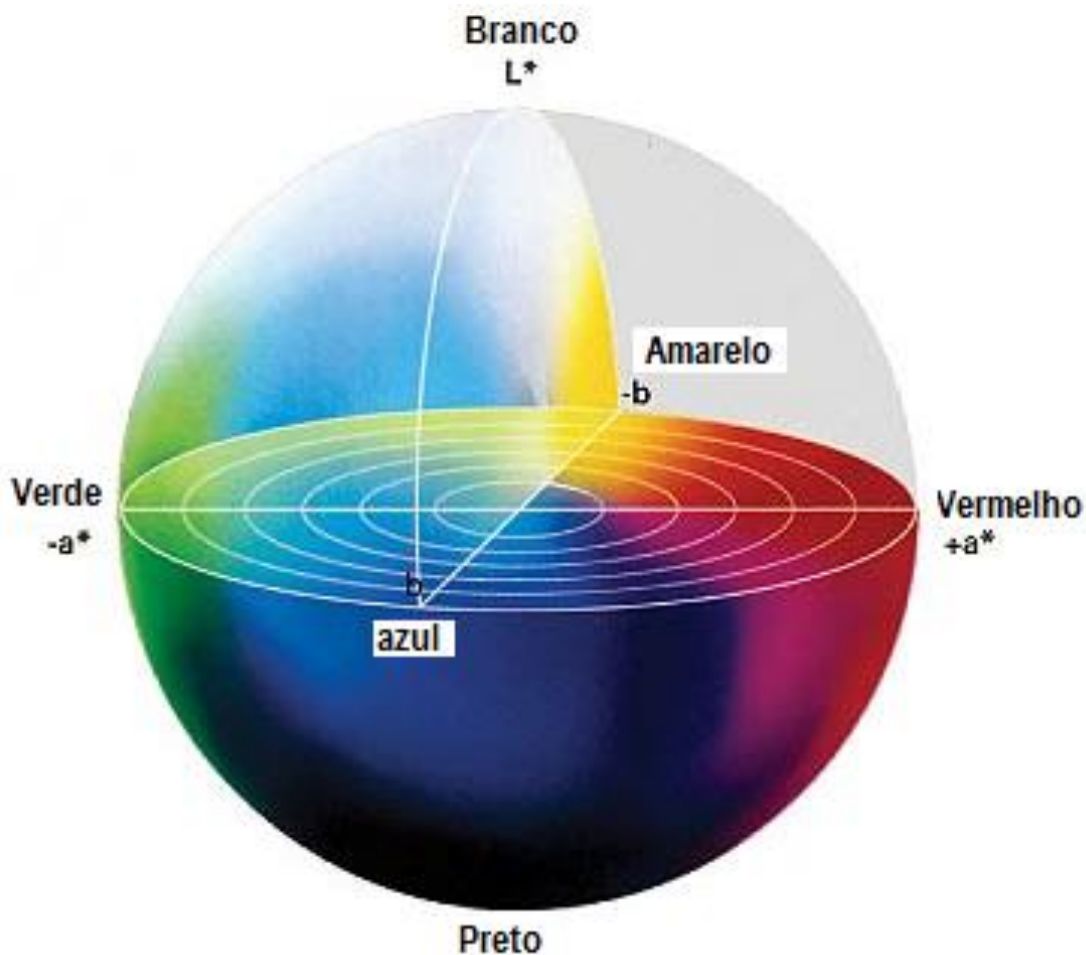


Figura 3.5 - Ilustração esquemática do sistema L\*a\*b\*.

Foram analisados os parâmetros:  $\Delta E$ , que informa a diferença de total de um padrão e amostra;  $\Delta L$ , que informa a diferença de claro/escuro entre padrão e amostra;  $\Delta a$ , que informa a diferença de cor no eixo vermelho/verde entre padrão e amostra; e o  $\Delta b$ , que informa a diferença de cor no eixo amarelo/azul entre padrão e amostra. Como padrão de comparação foi utilizado folha de madeira revestida com película da amostra C0 (dispersão de PU sem adição de NFC).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização do Resíduo da Madeira de Candeia (RMC)

O resíduo de madeira de candeia utilizado neste trabalho, antes do tratamento, foi triturado para redução de sua dimensão e facilitar o tratamento objetivando o isolamento da polpa de celulose (Figura 4.1).



Figura 4.1 - Visual do resíduo de madeira da candeia.

O material empregado neste trabalho apresentou partículas com  $D_{50}$  em torno de 0,3 mm e  $D_{98}$  em torno de 2,0 mm. Ou seja, 98% das partículas apresentaram dimensões inferiores a 2,0 mm e 50% destas têm dimensões na faixa de 0,3 mm. Valores medidos conforme item 3.2.1.2.

Os valores da distribuição granulométrica estão apresentados na Tabela 4.1 e a distribuição acumulativa apresentada na Figura 4.2. O tamanho amostral utilizado foi de três medidas e considerando um intervalo de confiança (IC) de 95%.

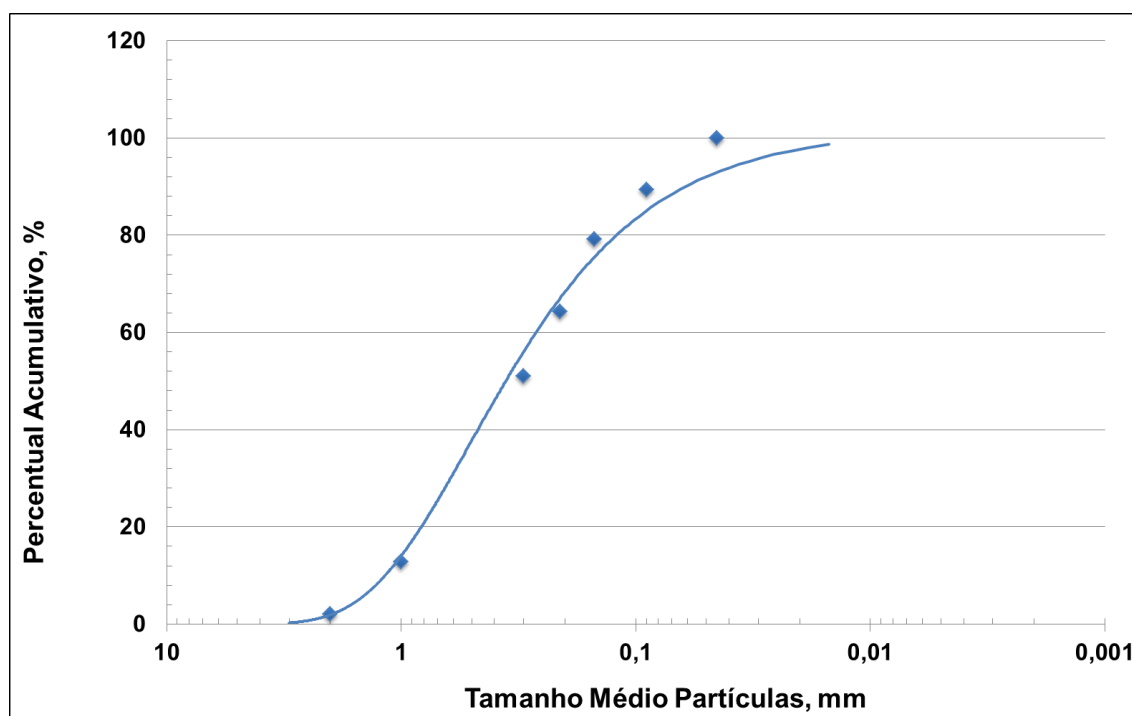


Figura 4.2 - Distribuição granulométrica acumulativa do RMC.

Tabela 4.1 - Distribuição granulométrica de resíduo de madeira de candeia.

Dimensional (mm)	Média (%)	Intervalo de Confiança (%)
>2,000	1,96	0,92
2,000 $\geq$ D > 1,000	0,48	2,95
1,000 $\geq$ D > 0,300	38,25	2,13
0,300 $\geq$ D > 0,210	13,38	0,50
0,210 $\geq$ D > 0,150	14,93	0,50
0,150 $\geq$ D > 0,090	10,33	0,25
$\leq$ 0,090	10,66	2,56

O dimensional do material utilizado para o tratamento de polpação está em linha com os valores mencionados na literatura específica, que relatam valores com dimensionais preferencialmente entre 1,0 mm a 10 mm conforme trabalhos de Abdul Khalil et al. [2], Moon et al. [4], Hube et al. [6], Kaushik e Singh [15], Campos et al. [42], Chacker et al. [30], Stelte e Sanadi [121], Tibolla et al. [109], Dicker et al. [184], entre outros [29,43,44,48,49,64,108,124].

O resíduo de madeira de candeia apresentou uma perda de massa a 105°C de  $(4,9 \pm 0,2)\%$  com intervalo de confiança de 95% e tamanho amostral de 11 medidas (Figura 4.3).

Como este material é proveniente de resíduo de candeia previamente submetido à extração de óleo essencial, a perda de massa está relacionada praticamente com a quantidade de água absorvida pela amostra. Na literatura este valor de voláteis estão bem próximo ao medido, como  $(6,32 \pm 0,01)\%$  relatado por Ribas et al. [25]. A candeia quando saturada com umidade atinge valores próximos aos 12 % conforme relatado por Santos et al. [22], Mori et al. [103] e Chagas et al. [104].

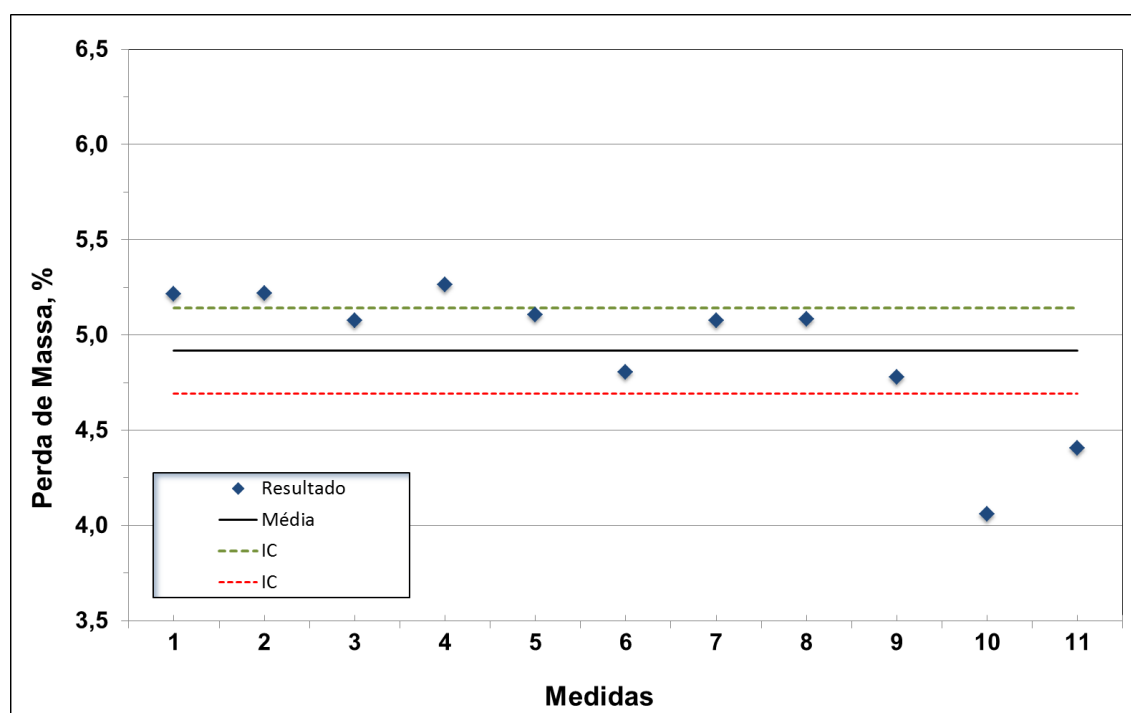


Figura 4.3 - Valores de perda de massa a 105°C do resíduo de candeia.



O valor do teor de cinzas obtido foi de  $(2,8 \pm 0,6)\%$  com intervalo de confiança de 95% e tamanho de amostral de 9 medidas (Figura 4.4).

Mori et al. [103,200] relatou no estudo de caracterização da madeira da candeia valores de cinza em torno de 0,39%. Valor muito abaixo do encontrado no resíduo utilizado neste estudo. Esta diferença está relacionada com a contaminação do resíduo de candeia que provavelmente acontece durante todas as fases do processo: colheita, moagem, processo de extração, armazenamento e transporte. Material sempre exposto às intempéries e diretamente em contato com o solo.

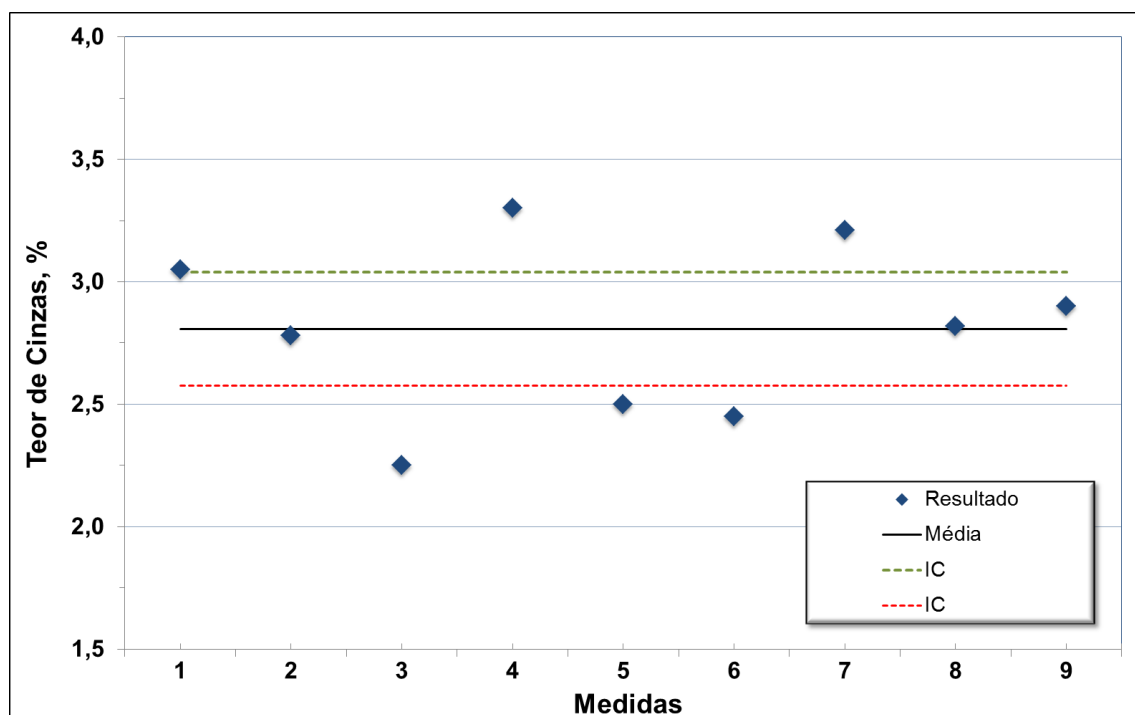


Figura 4.4 - Resultado do teor de cinzas a 800°C do RMC.

Principalmente durante o processo de isolamento de celulose foi sempre verificado residual de contaminação depositado no fundo do recipiente antes da filtração (Figura 4.5). Esta contaminação foi eliminada naturalmente durante o processo de isolamento da polpa de celulose.

Esta contaminação foi separada e calcinada a 800°C até massa constante. O valor de perda por calcinação obtido foi de  $(15 \pm 2)\%$ , indicando que a contaminação é predominantemente inorgânica e constituída de silicatos e/ou sílica conforme apresentado na Figura 4.6. A perda obtida provavelmente



está relacionada com o resíduo de madeira ainda existente, conforme pode ser verificado na Figura 4.5, outras substâncias orgânicas e materiais voláteis e/ou instáveis a esta temperatura.



Figura 4.5 - Contaminação existente na matéria-prima de partida (RMC)

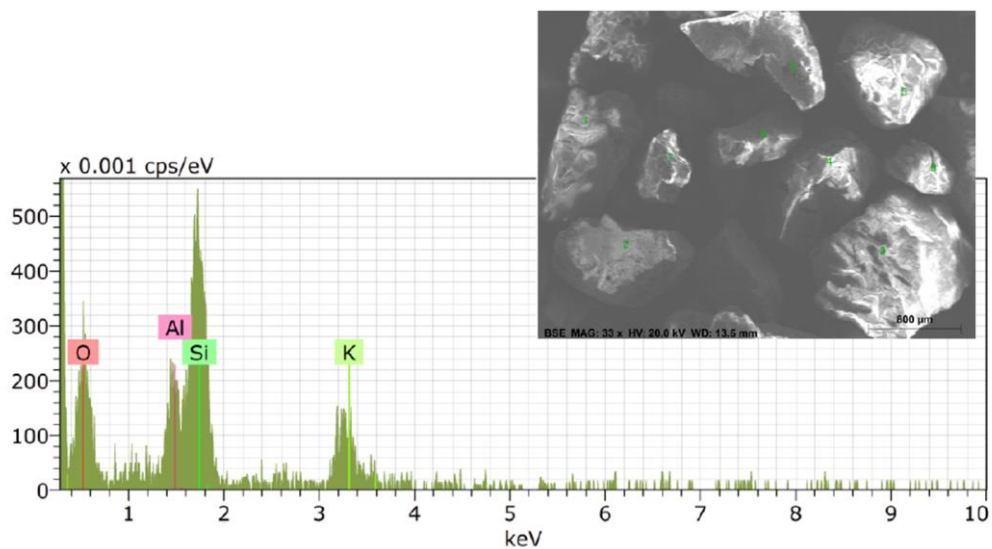


Figura 4.6 – Caracterização da contaminação via MEV/EDS.

Adicionalmente foi verificada a presença de contaminação de coloração preta, provavelmente resíduo de madeira parcialmente carbonizada. Este material foi detectado em todas as fases do tratamento. Este resíduo carbonizado apresenta uma densidade inferior ao dos líquidos utilizados e facilmente impregnava a superfície das fibras de celulose. Durante todo o processo não foi possível eliminá-lo completamente.

O teor total de extrativos do RMC foi de  $(36 \pm 2)\%$ , sendo que 30% extraíveis em diclorometano, 2% em etanol/cicloexano e 4% em água. Os valores de extratos obtidos estão descritos na Tabela 4.2 e na Figura 4.7. Valores expressos com intervalo de confiança de 95% e tamanho amostral de nove medidas.

Tabela 4.2 - Teor de extrativos do RMC.

<b>Extrativos</b>	<b>Média (%)</b>	<b>Intervalo de Confiança (%)</b>
<b>Diclorometano</b>	29,90	2,34
<b>Etanol/Cicloexano</b>	1,45	0,05
<b>Água</b>	4,40	0,05
<b>Totais</b>	35,75	1,68

Na caracterização anatômica, química e física da madeira de candeia feita por Mori et al. [103] o valor de extrativos relatado foi de 20,89% para a madeira e 43,73% para a casca de árvore com idade próxima a 20 anos. Ribas et al. [25] obtiveram valor de 1,8% de extrativos com utilização de hexano como solvente via soxhlet e 3,6% quando empregado o diclorometano como solvente. Como o procedimento para determinação do extrativo adotado segue uma sequência de solventes os quais a amostra será submetida, os resultados obtidos são completamente influenciados pelos tipos de solventes e sequência adotados. Polaridade e temperaturas de ebulição são fatores importantes neste ensaio via soxhlet e limitam a comparação de resultados.

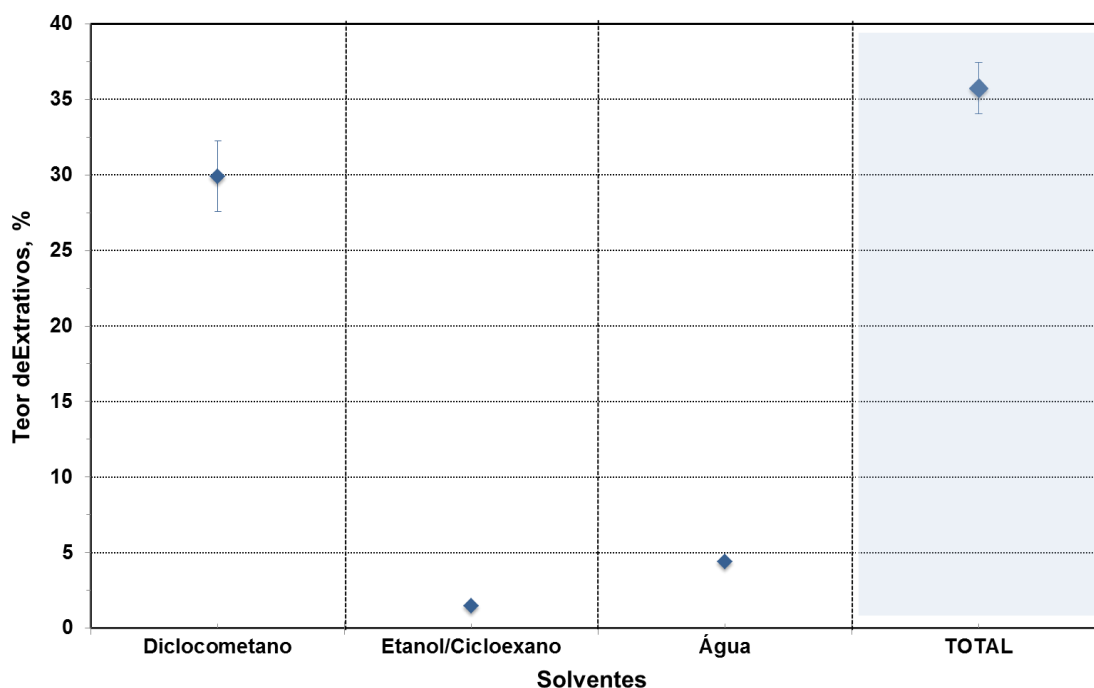


Figura 4.7 - Resultado de teor extrativos do resíduo de candeia.

Em ordem de grandeza os valores totais de extrativos estão na mesma ordem de grandeza com o reportado na literatura. A diferença existente provavelmente relacionada com a fonte de madeira e idade, pois a composição e estrutura da madeira são influenciadas pela altitude, solo, luminosidade e idade (quanto mais jovem maior a quantidade disponível de extrativos) conforme mencionados por Mori et al. [103]. E por último, e não menos importante, o processamento prévio que o RMC foi submetido durante a extração do óleo essencial, onde ocorre uma alteração consistente da composição generalizada da madeira.

Os dados de literatura são referentes sempre à madeira virgem e seca. Galdino et al [102] verificaram uma variação de rendimento de extração de óleo essencial de 0,14% a 0,33% em massa devido a procedência da matéria-prima e tipo (*Eremanthus erythropappus* (DC.) Macleish e *Eremanthus incanus* (Less.) Less).

Na caracterização química do resíduo de candeia, o teor de alfa-celulose encontrado foi de  $(72,4 \pm 0,5)\%$  com intervalo de confiança de 95% e tamanho de amostral de 9 medidas. Mori et al [103] caracterizaram a madeira de candeia e obtiveram valores de holocelulose ( $\alpha$ -celulose e hemicelulose) de

50,5% e 28,6% de lignina. O conteúdo em massa de celulose na madeira em média se apresenta na faixa de 40% a 50% conforme literatura [8,11,50,51,52,201,202].

O valor superior encontrado de  $\alpha$ -celulose no RMC também pode estar relacionado com processo de extração do óleo essencial, que promove a alteração percentual e química do conteúdo em relação à madeira não processada. Na literatura poucos dados estão disponíveis sobre a composição química da cadeia (*Eremanthus erythropappus*).

Na Figura 4.8 está apresentado na curva TG relativa ao perfil de decomposição térmica do resíduo da madeira de candeia (RMC). Na curva TG pode ser observada a perda de massa relativa à evaporação de água residual e/ou componentes voláteis da RMC na faixa de 70°C a 130°C. Na faixa de 210°C a 450°C ocorre uma queda significativa da massa que está relacionada com degradação da própria celulose. A temperatura inicial de degradação medida foi de 216°C a 222°C, a temperatura de *onset* ficou na faixa de 273°C a 289°C e a temperatura de pico de degradação na faixa de 360°C a 370°C.

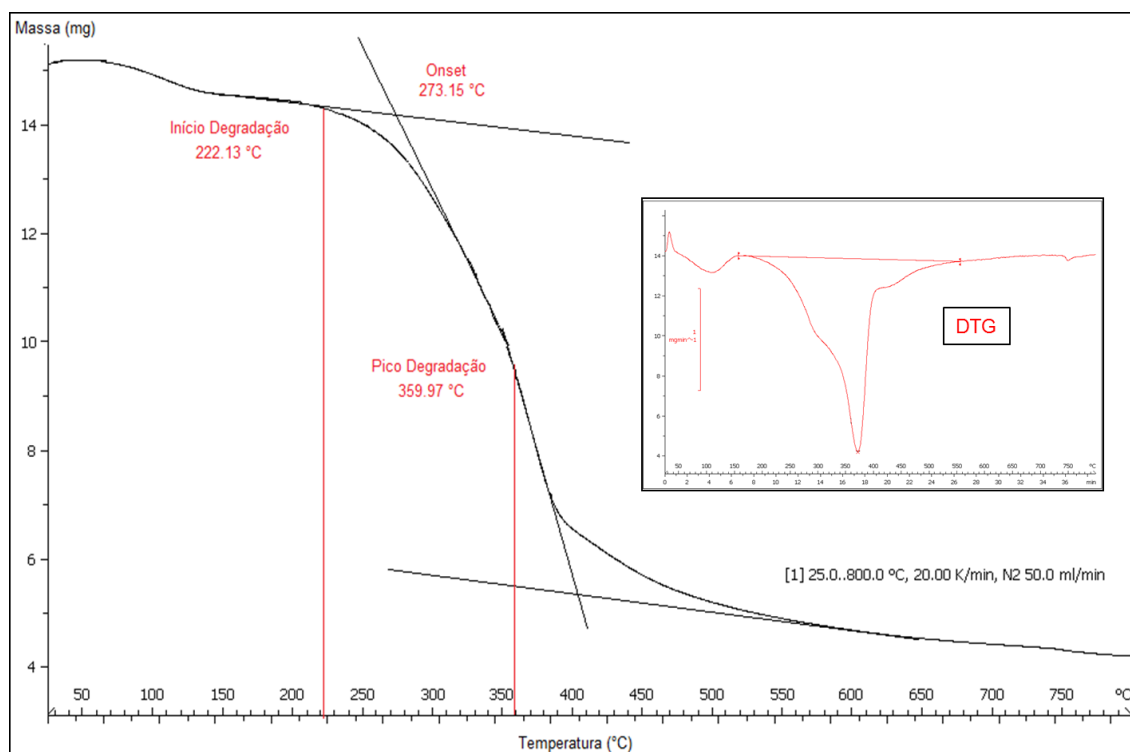


Figura 4.8 – Curva TG do RMC.

## 4.2 Isolamento da Polpa de Celulose do RMC

Para obter o melhor resultado na obtenção da polpa de celulose foram realizadas várias sequências de tratamento intercalando tratamento alcalino e branqueamento e várias repetições, utilizando a metodologia descrita no item 3.2.2. As respectivas alterações de aspecto da amostra tratada estão apresentadas de forma resumida na Figura 4.9.

O teor de  $\alpha$ -celulose obtido do material após tratamento alcalino e branqueamento foi de  $(94,0 \pm 0,9)\%$ , indicando que o tratamento foi eficiente e é consistente com os reportados na literatura. Demirbas [50] reportou valores entre 80,6% a 93,2% em função da matéria-prima de partida, Kaushik e Singh [15] relataram valores entre 73,0% a 77,7% tendo como matéria-prima palha de trigo, Chen et al. [44] obtiveram valor de  $(93,3 \pm 2,7)\%$  partindo de fibra de bambu, Iwamoto et al. [202] relataram valor de 82,5% partindo do abeto.

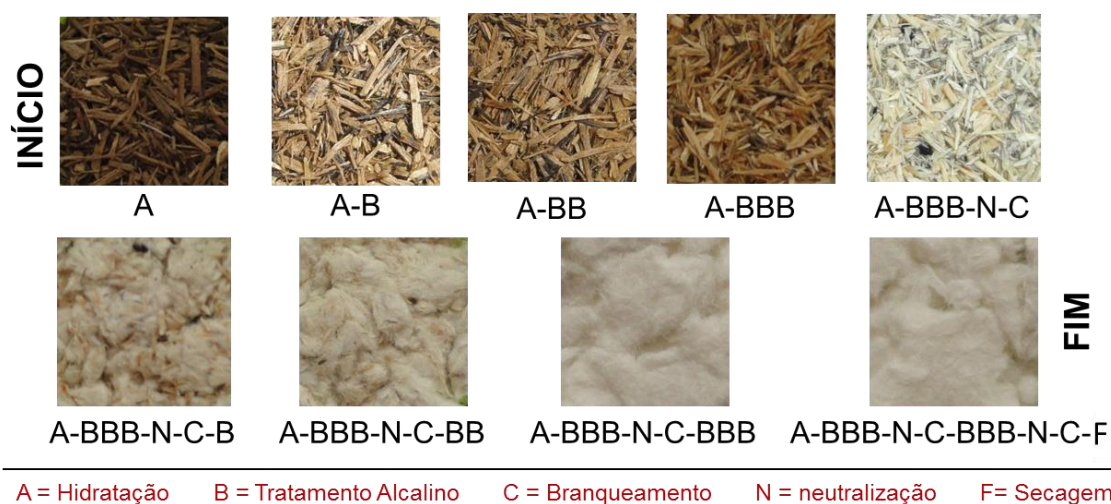


Figura 4.9 - Aspecto visual das fibras durante tratamento químico.

Após todo este processo de tratamento químico, uma fração da parte amorfa da fibra, como lignina e hemicelulose, poderia não ser removida integralmente. Analisando o espectro de infravermelho (Figura 4.10) da polpa de celulose obtida após tratamento conforme descrito acima, a presença de hemicelulose não foi verificada devido à ausência do pico relativo à ligação C=O do ácido carboxílico, que ocorre próximo a  $1730 \text{ cm}^{-1}$  [43,47,193]. Provavelmente o teor remanescente está abaixo do limite de detecção da

técnica. Todavia, foi verificado traços de lignina. Identificação feita, principalmente, pelo aparecimento de picos de absorção referentes à ligação C=C de anel aromático, que ocorrem na faixa entre  $1420\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  [43,47,193].

O pico próximo a  $3360\text{ cm}^{-1}$  corresponde à banda de estiramento da ligação O-H, devido à vibração do grupo hidroxila (OH) presente na molécula de celulose, como também da hemicelulose e lignina. O pico em torno de  $2900\text{ cm}^{-1}$  está associado ao estiramento da ligação C-H de grupo alifático saturado, presentes tanto na celulose como na hemicelulose. O pico próximo a  $1659\text{ cm}^{-1}$  está associado o modo de flexão da água absorvida e alguma contribuição de grupos carboxílicos. Os picos na faixa de  $1300\text{ cm}^{-1}$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$  estão associados a uma deformação assimétrica da ligação C-H.

A ausência de pico bem definido próximo à banda de  $1258\text{ cm}^{-1}$  também indica a ausência a nível detectável de hemicelulose. Os picos na região ente  $1000\text{ cm}^{-1}$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  estão associados ao estiramento e deformação da ligação C-O. Ligação existente nas estruturas químicas da celulose, lignina e hemicelulose [43,47,193].

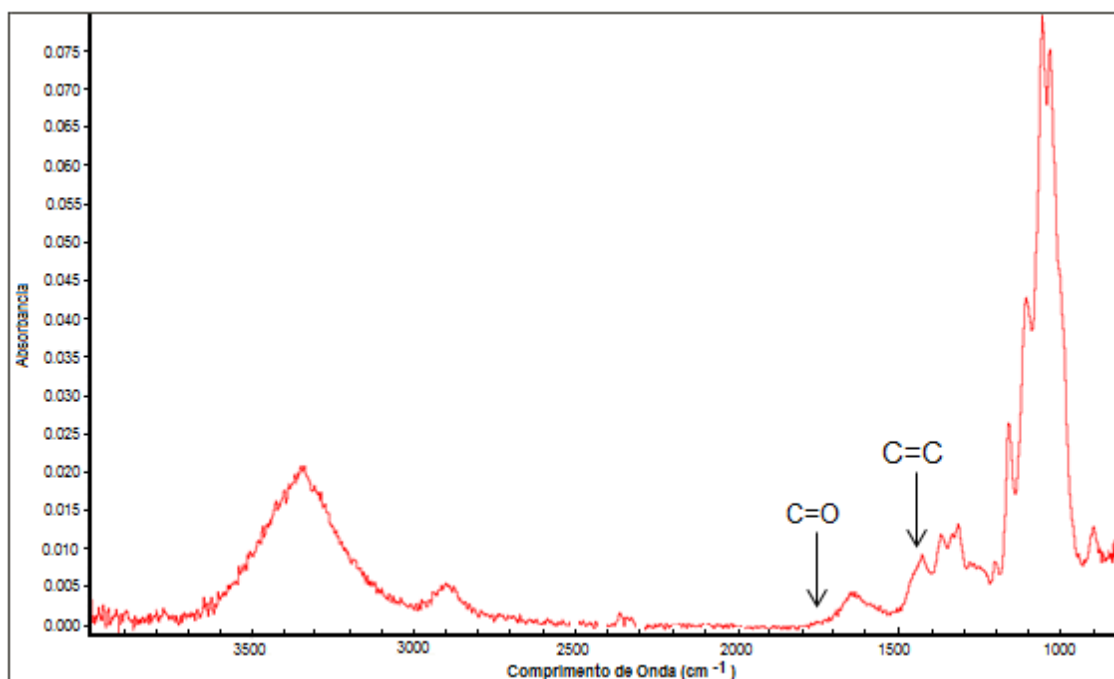


Figura 4.10 - Espectro de FTIR polpa de celulose obtida do RMC.



Para verificar a estabilidade térmica da polpa de celulose isolada do RMC foi analisada por termogravimetria conforme apresentado na Figura 4.11. O resultado obtido para temperatura de início de degradação foi de 215°C a 220°C, *onset* de degradação ficou na faixa de 265°C a 273°C e o pico de degradação permaneceu na faixa de 343°C a 359°C. Valores consistentes com os reportados em literatura, 264°C a 296°C para *onset* e 326°C a 334°C para o pico de degradação [15,64].

A Figura 4.11 apresenta o perfil de decomposição térmica da polpa de celulose isolada do RMC pela termogravimetria em atmosfera de nitrogênio. Na curva TG podem ser observados praticamente dois estágios principais de perda de massa: o primeiro, na faixa de 70°C a 130°C, relativo à evaporação de água residual e/ou componentes voláteis da fibra. O segundo estágio, na faixa de 210°C a 450°C, onde ocorre uma queda significativa da massa que está relacionada com degradação da própria celulose.

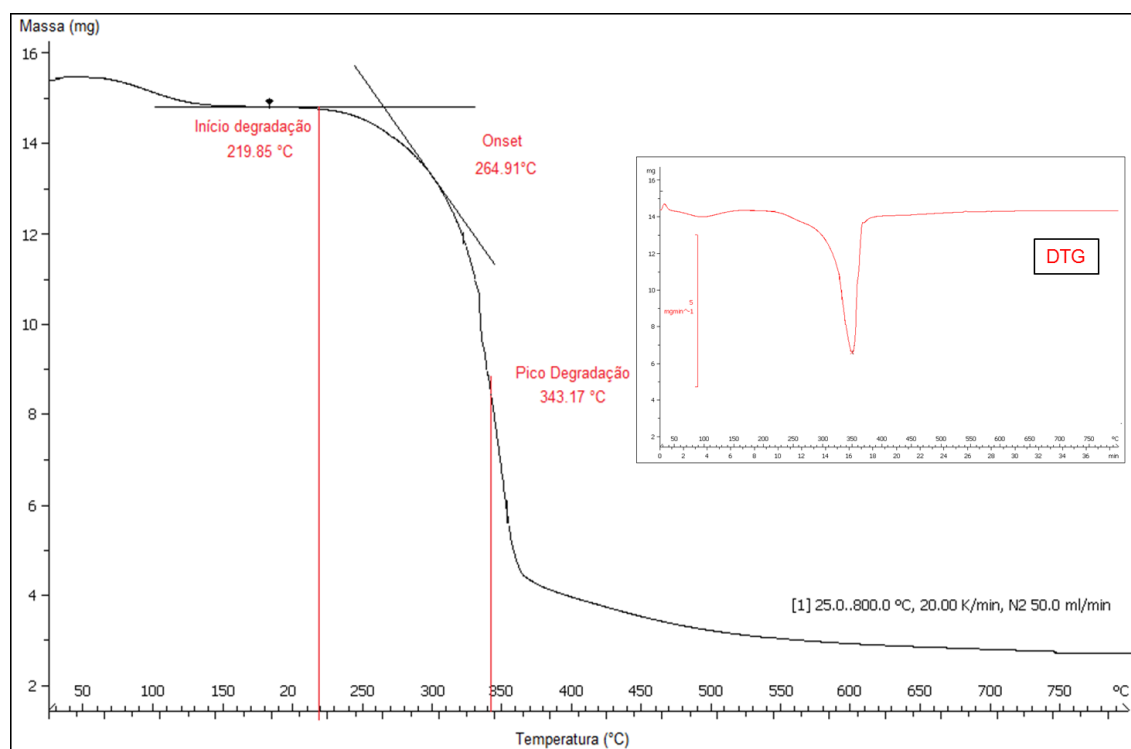


Figura 4.11 – Curva TG da polpa de celulose isolada do RMC.

### 4.3 Isolamento e caracterização das nanofibrilas de celulose

Conforme previamente descrito no item 3.2.4, ambas as amostras de polpa de celulose obtida da RMC, com e sem tratamento superficial com o reagente TEMPO, foram submetidas ao refino no moinho com alto cisalhamento. Para a amostra de polpa celulose sem tratamento superficial foram realizadas 90 passadas em 185 minutos, obtendo um gasto energético de 8,9 MWh/t. A amostra tratada com reagente TEMPO foi refinada nas mesmas condições que a amostra sem tratamento. Para esta amostra foi necessário apenas 15 passadas em 32 minutos e obtendo assim um gasto energético de 1,6 MWh/t (Tabela 4.3).

O tratamento da superfície da fibra de celulose com o reagente TEMPO/NaClO/NaBr afetou positivamente o processo de desfibrilação das fibras de celulose. Comparando os parâmetros do processo obtidos com as fibras tratadas em relação às fibras não tratadas, o número de passadas, o tempo de processamento e o consumo energético tiveram uma significativa redução na ordem de 83%.

Resultados similares que indicam a eficiência do processo de tratamento superficial via reagente TEMPO foram relatados por vários pesquisadores como Hube et al. [6], Sbiai et al. [45], Abdul Khalil et al. [49], Jonoobi et al. [64], Okita et al. [94], Johnson et al. [130], Fuzukumi et al [203], Pan e Ragauskas [204], entre outros [65,107,114,119].

Tabela 4.3 - Parâmetros de processo de refino da polpa de celulose.

Parâmetros de Processo	Unidade	Polpa de celulose de RMC		
		não tratada com TEMPO	Tratada com TEMPO	Variação (%)
Número de Passadas no moinho	-	90	15	-83,3
Tempo total	min	185	32	-82,7
Consumo Energético	MWh/t	8,9	1,6	-82,0



Complementarmente foi verificado que a amostra tratada com reagente TEMPO, após refino no moinho de alto cisalhamento, produziu uma dispersão bem gelificada em comparação com a amostra não tratada. Ambas as suspensões produzidas apresentaram uma concentração de NFC de  $(2,0 \pm 0,1)\%$ .

A análise realizada por microscopia eletrônica de transmissão evidenciou que o tratamento superficial das fibras agiu eficientemente na redução dos aglomerados, conforme observados na Figura 4.12 e na Figura 4.13. Também ficou evidenciado que o processo de desfibrilação promoveu a redução das fibras em escala nanométrica.

As imagens apresentam o aspecto das nanofibrilas, entretanto com um estado de agregação que dificulta a determinação do comprimento das mesmas.

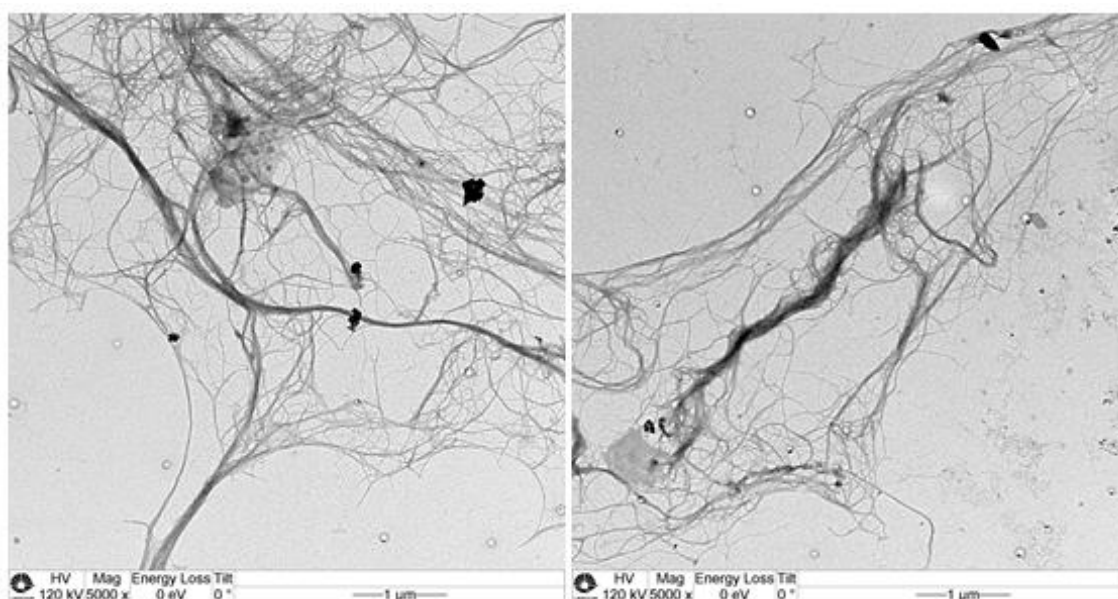


Figura 4.12 - Micrografia de NFC não tratada com TEMPO (MET 5000x).

O diâmetro das nanofibrilas que não sofreram tratamento prévio com TEMPO apresentou valores de largura de  $(21 \pm 5)$  nm, com valor mínimo encontrado de 9 nm e máximo de 32 nm dentro de uma amostragem de 50 medidas.

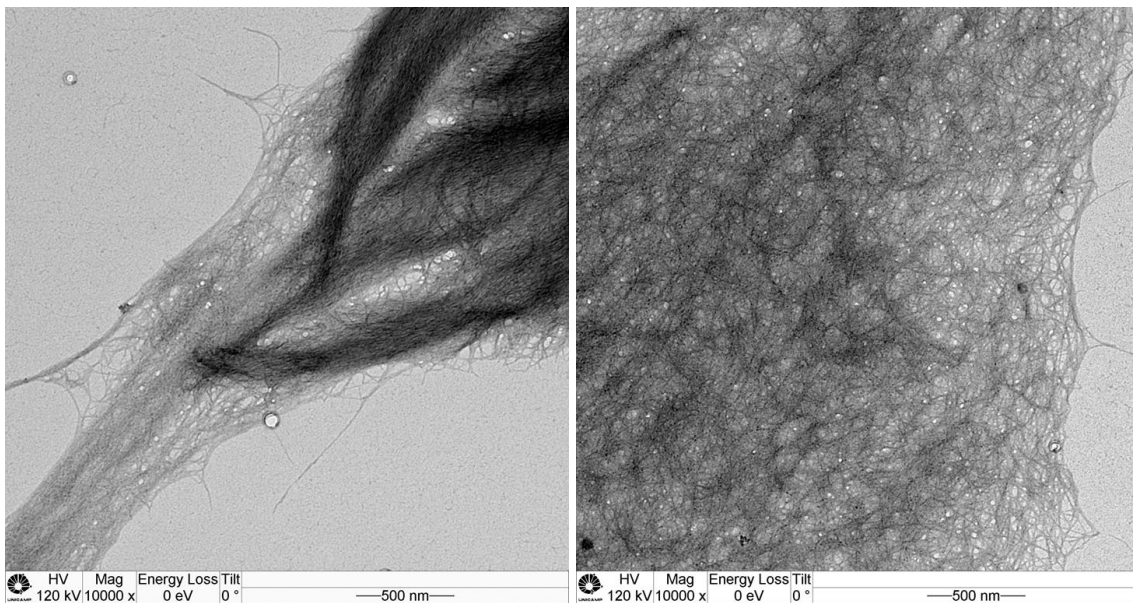


Figura 4.13 - Micrografia de NFC tratada com TEMPO (MET 10000x).

Para a NFC com tratamento com TEMPO, os valores encontrados de diâmetro foram de 7 nm como mínimo, 17 nm como máximo e valor médio de  $(12 \pm 3)$  nm, considerando também uma amostragem de 50 medidas. Estes resultados mostram a eficiência do tratamento da superfície da celulose com reagente TEMPO no processo de desfibrilação das fibras.

Valores alinhados aos relatados pela literatura como nos trabalhos de Abe e Yano [55] que isolaram NFC com larguras entre 12 nm a 55 nm, Uetani e Yano [63] que obtiveram NFC com largura média de 15 nm, Nechyporchuk et al. [117] que isolaram NFC tratadas com reagente TEMPO com largura média de 4,8 nm e Ifuku et al. [139] que obtiveram NFC com larguras entre 10 nm a 20 nm.

A estabilidade térmica das NFC produzidas (Tabela 4.4), como verificado anteriormente para a polpa de celulose, está dentro da faixa mencionada na literatura, 264°C a 296°C para *onset* de degradação e 326°C a 334°C para o pico de degradação [15,64]. A temperatura inicial de degradação ficou na faixa de 217°C a 221°C.

Tabela 4.4 - Características de degradação do RMC, polpa e NFC.

Amostras	Temperatura de Degradação (°C)		
	Inicial	Onset	Pico
RMC	216 - 223	273 - 289	360 - 370
Polpa de Celulose	215 - 220	265 - 273	343 - 359
NFC não tratada com TEMPO	217 - 221	245 - 264	336 - 338
NFC tratada com TEMPO	212 - 222	227 - 229	282 - 287

A NFC submetida ao tratamento superficial com tempo apresentou uma temperatura de *onset* de degradação ligeiramente inferior tanto em relação à NFC sem tratamento superficial como em relação a polpa isolada da RMC e a própria RMC. A tendência de diminuição de estabilidade térmica, devido ao tratamento superficial das nanofibrilas de celulose, também foi observada quando comparadas às temperaturas de pico de degradação. Todavia, quando analisados os valores relativos às temperaturas iniciais de degradação esta tendência não foi verificada.

Comparando a NFC sem tratamento superficial com a polpa de celulose anterior ao processo de refino, uma tendência sutil de decréscimo da estabilidade térmica pode ser verificada. Todavia, esta diferença verificada não é significativa em função da quantidade amostral. Em geral, tanto o tratamento de isolamento da celulose como o processo de desfibrilação da celulose não afetaram a estabilidade térmica da matéria-prima de partida (RMC) deste estudo.

As curvas TG típicas obtidas para determinação da temperatura de degradação das NFC estão apresentados na Figura 4.14 e na Figura 4.15, com um perfil de degradação similar ao verificado para a polpa de celulose com dois estágios principais: um relativo à água residual e/ou materiais voláteis e outro estágio relativo à própria degradação das nanofibrilas de celulose. Como

anteriormente mencionado, o primeiro estágio ocorre na faixa de 70°C a 130°C e o segundo estágio na faixa de 230°C a 450°C.

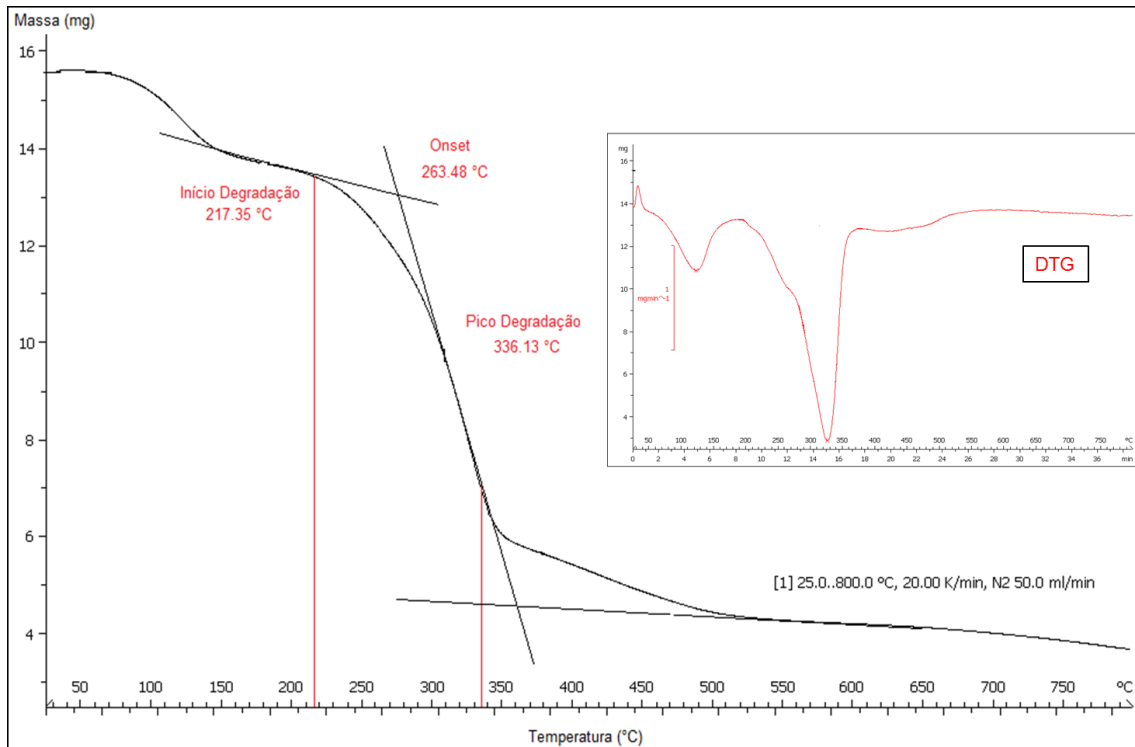


Figura 4.14 – Curva TG da NFC não tratada com TEMPO.

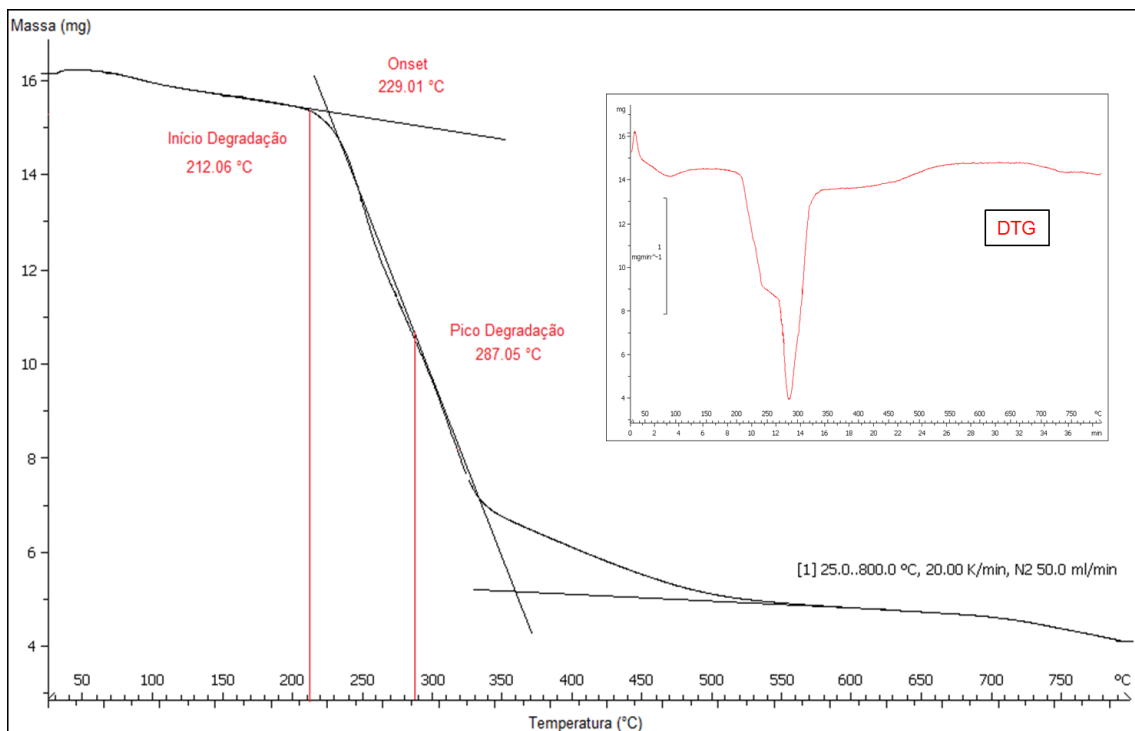


Figura 4.15 – Curva TG da NFC tratada com TEMPO.

A diminuição de estabilidade térmica da amostra, devido à oxidação mediada pelo reagente TEMPO, pode ser explicada pela presença de grupos de carboxilato de sódio derivado deste tratamento da superfície conforme descrito por Isogai, Saito e Fukuzumi [114,203].

O decréscimo de estabilidade térmica também foi observado no trabalho de Eyholzer et al. [35], após a superfície das fibras serem modificadas pela reação de carboximetilação via ácido cloroacético. Complementarmente os residuais de calcinação obtidos em ambas as suspensões ficou na faixa de 0,5% a 0,7%.

Na caracterização das nanofibrilas de celulose por FTIR, foi verificado um residual de lignina (Figura 4.16) tanto na amostra tratada com TEMPO como na amostra não tratada (pico a  $1420\text{ cm}^{-1}$ ). Tanto o tratamento como o refino da celulose não eliminaram o residual de lignina já presente na polpa. Todavia, o tratamento com TEMPO proporcionou uma diminuição da concentração de lignina residual em relação à amostra não tratada. Conforme apresentado na Figura 4.16 (região ampliada) ocorre uma diminuição da intensidade do pico a  $1420\text{ cm}^{-1}$  referente à absorção da ligação C=C de anel aromático presente somente na estrutura química da lignina.

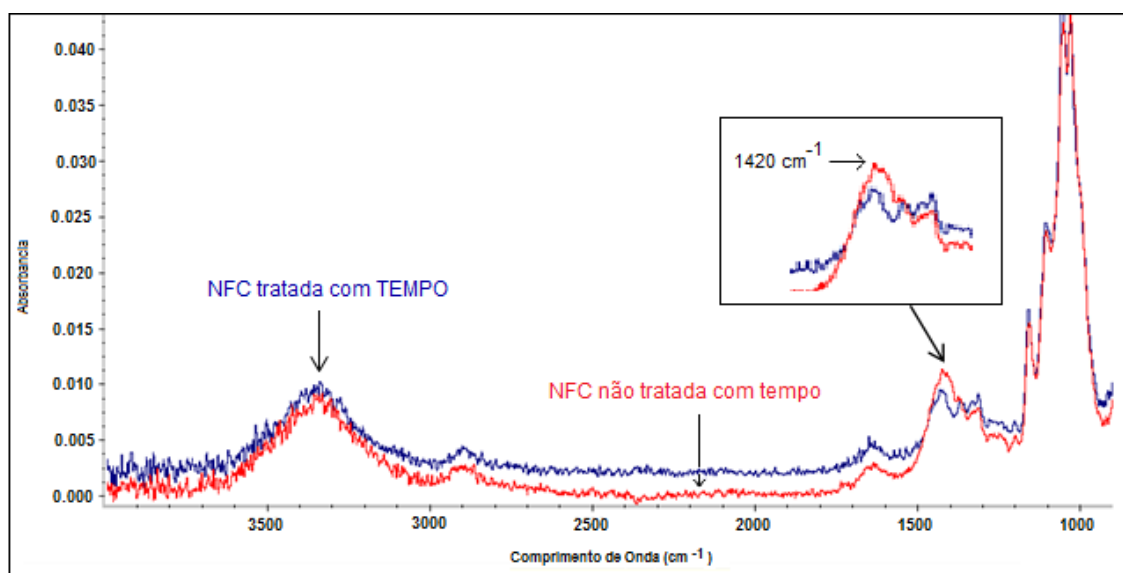


Figura 4.16 - Espectro FTIR das NFC com e sem tratamento com TEMPO.

#### 4.4 Preparação e caracterização do compósito de PU/NFC

Baseado na Tabela 3.2, as dispersões aquosas dos nanocompósitos de PU/NFC foram preparadas com teores de sólidos a 10% em massa, conforme apresentado na Tabela 4.5.

As formulações foram calculadas para garantir os teores de NFC de 2%, 4%, 8% e 12% na base PU em relação à base seca (sem solvente) e sempre garantido os teores de sólidos totais na faixa de 10% em massa. O processo de preparação, conforme mencionado anteriormente, foi por mistura física dos ingredientes sob agitação em alta rotação proporcionando uma melhor homogeneização de todos os componentes na dispersão aquosa, principalmente as nanofibrilas de celulose.

Tabela 4.5 - Formulações das dispersões aquosas de PU/NFC.

Componente	Concentração Ingrediente, %								
	C0	CN2	CN4	CN8	CN12	CT2	CT4	CT8	CT12
Água	71,4	61,9	52,2	33,5	14,6	61,9	52,2	50,0	50,0
PU a 35% m/m	28,6	28,0	27,5	26,3	25,2	28,0	27,5	19,8	14,8
NFC a 2% m/m	-	10,1	20,3	40,2	60,2	10,1	20,3	30,3	35,3
<b>Total</b>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Fração Volumétrica <sup>1</sup> (NFC/PU)	0,0	0,026	0,052	0,101	0,150	0,026	0,052	0,101	0,150

Nota: (1) densidade celulose 1,50/cm<sup>3</sup> [64], densidade PU 1,16 g/cm<sup>3</sup>.

Os teores de sólidos de todas as formulações das dispersões aquosas foram confirmados através da metodologia descrita no item 3.2.1.1. As medidas realizadas de sólidos e os respectivos valores obtidos estão apresentados na Tabela 4.6 e Figura 4.17.

Tabela 4.6 - Teor total de sólidos das dispersões aquosas de PU/NFC.

PU/NFC	Concentração NFC (% em massa)	Tratamento TEMPO	Teor Total de Sólidos (% em massa)
C0	0	NÃO	10,0 ± 0,2
CN2	2	NÃO	9,9 ± 0,2
CN4	4	NÃO	10,0 ± 0,1
CN8	8	NÃO	9,9 ± 0,2
CN12	12	NÃO	10,0 ± 0,2
CT2	2	SIM	9,8 ± 0,2
CT4	4	SIM	10,0 ± 0,2
CT8	8	SIM	9,8 ± 0,2
CT12	12	SIM	9,9 ± 0,2

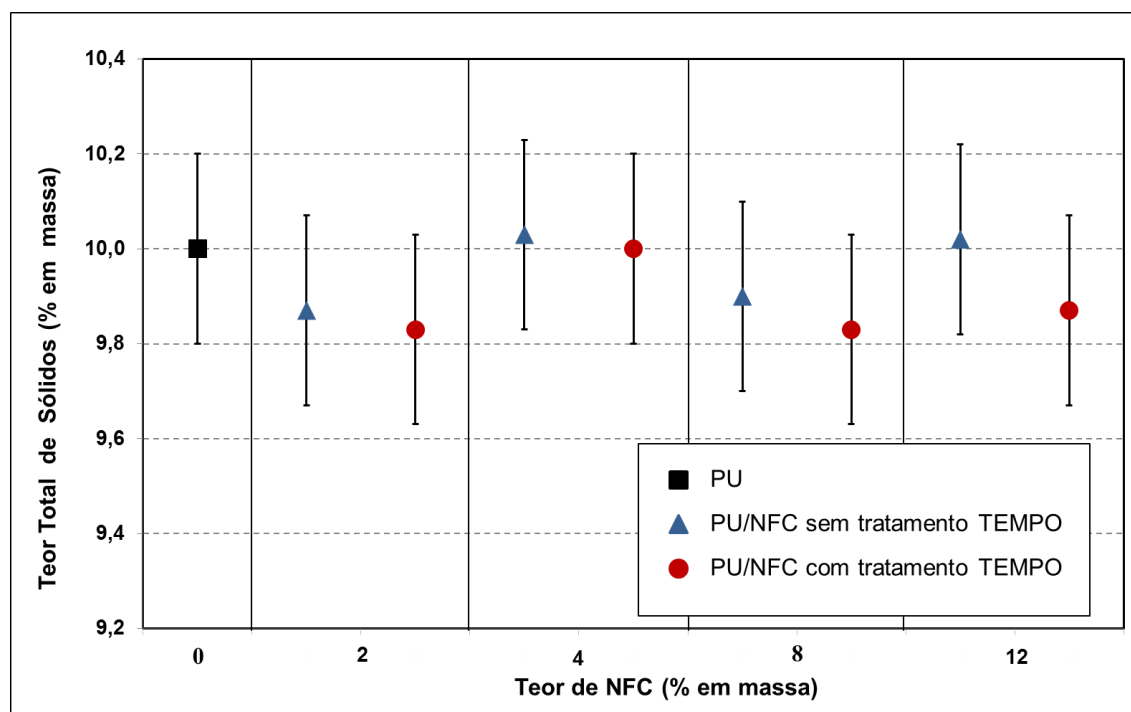


Figura 4.17 - Resultados de teor de sólidos das dispersões aquosas.

Todas as dispersões aquosas apresentaram teores de sólidos estatisticamente similares e sem diferenças significativas (Figura 4.17). Os valores obtidos estão próximos de 10% de sólido total e as medidas realizadas flutuam entre os valores mínimos de 9,6% e os valores máximos de 10,2%.

Conforme trabalho de Favier et al. [171] e considerando a equação (2.3), relativa ao limite de percolação, pode-se representar graficamente a relação da fração volumétrica em função da razão de aspecto. Na Figura 4.18 esta relação está representada entre as faixas de 0,0001 a 1 de fração volumétrica e 1 a 10000 para a razão de aspecto.

Considerando as frações volumétricas descritas na tabela 4.5, todas as dispersões preparadas conforme descrito na Tabela 4.5 atingiriam o limite de percolação se a razão de aspecto das NFC for igual ou superior a 27 (Figura 4.18).

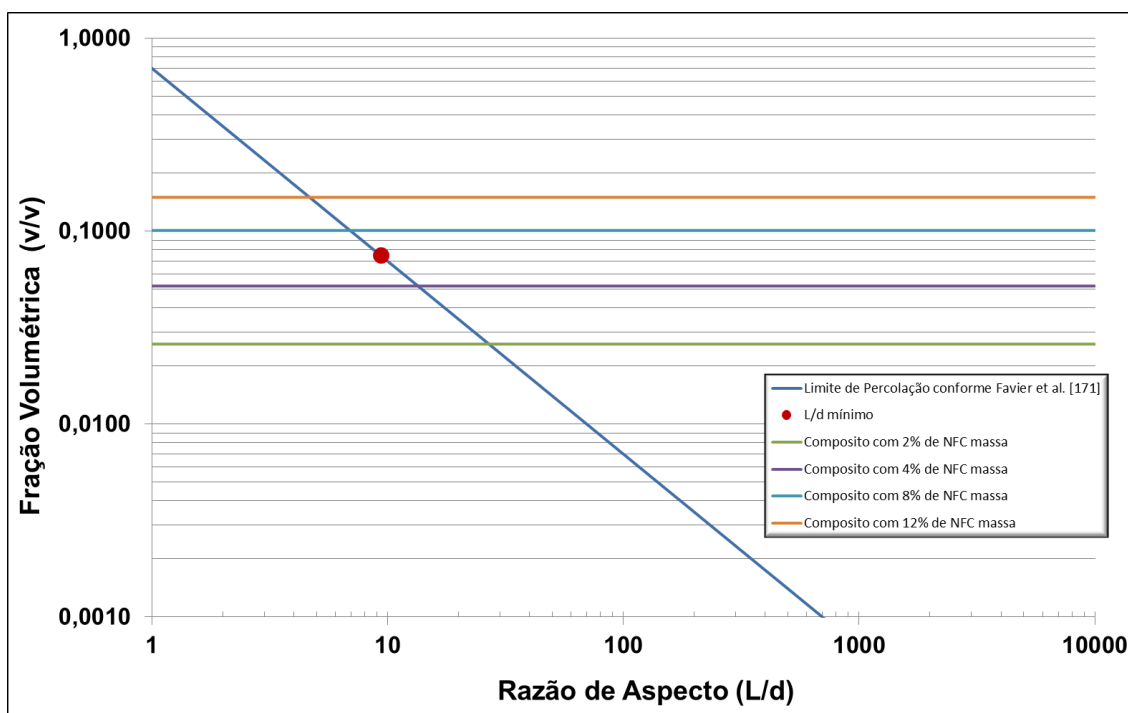


Figura 4.18 – Fração volumétrica das dispersões versus razão de aspecto.

Considerando a hipótese que a razão de aspecto mínima das NFC isoladas for igual a 10, conseqüentemente comprimento mínimo de 320 nm, pode-se verificar que com grande probabilidade que as dispersões com 8% e



12% em massa de NFC apresentam concentrações que permitem gerar uma rede percolada. Conforme análise MET os comprimentos médios das NFC devem estar com valores superiores a 300 nm.

Na Tabela 4.7 estão apresentados os resultados das viscosidades obtidas de cada dispersão para verificar a influência da concentração de NFC nesta propriedade e possível diferença relativa ao tratamento da superfície ou não das nanofibrilas de celulose.

As suspensões aquosas dos compósitos de PU/NFC apresentaram viscosidade cinemática (copo Ford nº3) entre 10 segundos a 140 segundos em função principalmente da concentração de NFC na dispersão (Tabela 4.7).

Tabela 4.7 - Resultados de viscosidade cinemática (Copo Ford).

<b>PU/NFC</b>	<b>Concentração NFC (% em massa)</b>	<b>Tratamento TEMPO</b>	<b>Viscosidade (s)</b>
<b>C0</b>	0	NÃO	12,7 ± 0,3
<b>CN2</b>	2	NÃO	13,6 ± 0,3
<b>CN4</b>	4	NÃO	14,2 ± 0,4
<b>CN8</b>	8	NÃO	79,1 ± 0,1
<b>CN12</b>	12	NÃO	134,4 ± 2,9
<b>CT2</b>	2	SIM	14,1 ± 0,2
<b>CT4</b>	4	SIM	14,6 ± 0,3
<b>CT8</b>	8	SIM	111,1 ± 6,3
<b>CT12</b>	12	SIM	135,5 ± 4,3

A viscosidade da dispersão aquosa foi significativamente afetada pela quantidade de NFC incorporada no sistema. A viscosidade aumentou com o aumento da concentração de NFC principalmente com elevadas concentrações

(8% e 12% em massa). A viscosidade da dispersão com 12% em massa de NFC foi aproximadamente 10 vezes maior que a dispersão de referência (C0 sem NFC). O comportamento observado da viscosidade em função da concentração de NFC não é linear.

Comparando as NFC, tratadas e não tratadas com reagente TEMPO, não foram observadas diferenças significativas no comportamento geral da viscosidade das respectivas dispersões aquosas de PU/NFC (Figura 4.19), exceto para 8% em massa de NFC. Provavelmente este efeito está correlacionado com a diferença verificada tanto no dimensional como na aglomeração das NFC, causando menor eficiência na região anterior a saturação.

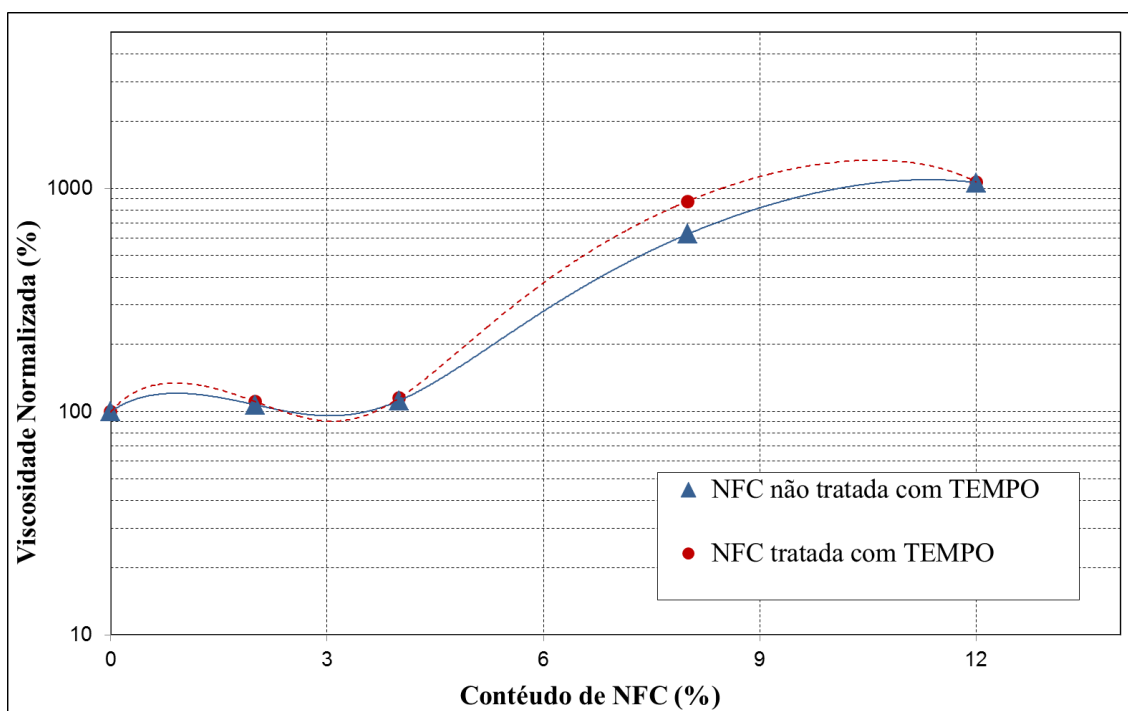


Figura 4.19 - Viscosidade cinemática dos compósitos de PU/NFC.

Veigel et al. [34] em seu estudo de vernizes a base de água com incorporação de NCC e NFC, também verificaram o aumento da viscosidade em função da incorporação de ambos. A viscosidade aumentou em função do aumento da concentração de nanoestruturas de celulose, mantendo sempre o mesmo teor de sólidos da dispersão.

Este comportamento da viscosidade observado deve estar relacionado com a estrutura química das nanofibrilas de celulose que apresentam elevado conteúdo de grupos hidroxílicos (-OH) e, conseqüentemente, várias ligações são formadas, via ligação de hidrogênio, com a água, com o PU, com as unidades vizinhas da mesma molécula e com cadeias adjacentes.

O comportamento diferenciado das dispersões com concentrações de 8% e 12 % de NFC em massa pode estar relacionado com a fração volumétrica destas dispersões apresentarem valores superiores ao limite de percolação, previamente discutido anteriormente.

O efeito do aumento da polaridade da superfície da NFC tratadas conforme relatado nos trabalhos de Moon et.al. [4], Besbes et. al. [61] e Chen et. al. [62], provavelmente foi minimizado, provavelmente, devido ao sistema solvente utilizado, impossibilitando observar a possível diferença entre as NFC tratadas e não tratadas com reagente TEMPO.

Esta característica observada é interessante visando aplicação final em verniz a base de água. As nanofibrilas de celulose, neste caso em particular, comportam-se como modificador reológico, aumentando a viscosidade de forma consistente sem aumentar significativamente o teor de sólidos e densidade da película. A adição deste tipo de aditivo, em tintas e vernizes, tem objetivo de melhorar a eficiência e qualidade do verniz quanto ao nivelamento e escurimento do produto durante a aplicação.

Complementarmente as interações entre NFC-PU e NFC-Solvente, podem ser observadas pela estabilidade das suspensões produzidas conforme Figura 4.20. Após 1200 horas não foi observada separação de fase ou sedimentação significativa de constituintes da dispersão.

Esta propriedade é muito interessante para tintas e vernizes, onde a sedimentação e instabilidade das partículas sólidas influenciam de forma negativa no desempenho e uso do produto requerendo cuidados e procedimentos específicos para sua utilização.

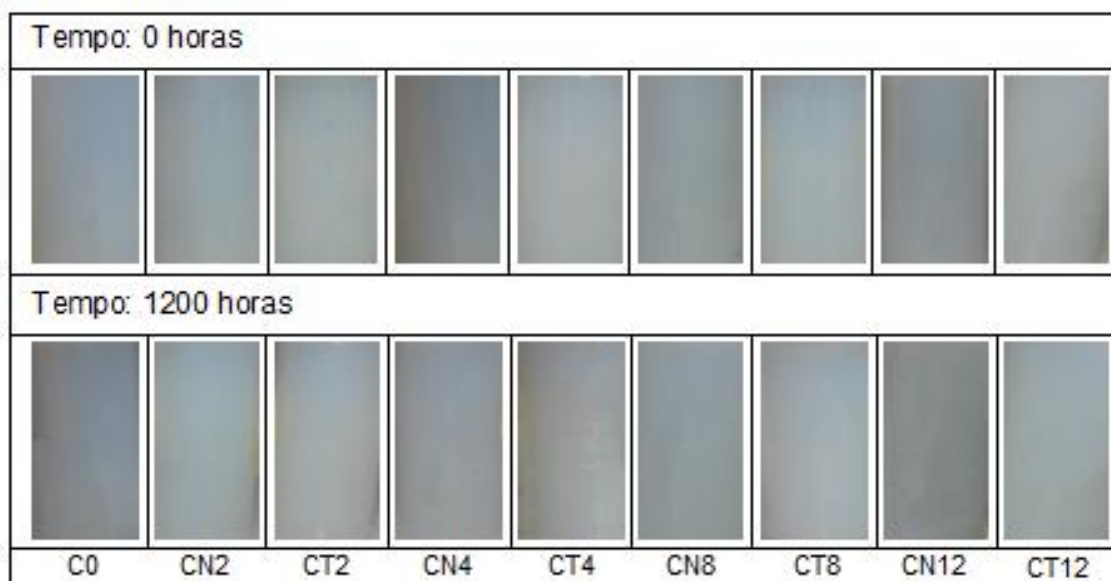


Figura 4.20 - Estabilidade das dispersões de PU/NFC.

Nesta avaliação também não foram observadas diferenças significativas entre as NFC tratadas com TEMPO e as NFC e possível influência da concentração das NFC nas suspensões formuladas.

A influência das NFC nas propriedades mecânicas dos filmes produzidos por *casting*, com espessura entre 150  $\mu\text{m}$  a 300  $\mu\text{m}$ , foi verificada utilizando uma máquina de tração Instron.

Os resultados de tensão na ruptura (Figura 4.21), módulo elástico (Figura 4.22) e alongamento na ruptura (Figura 4.23) em função da concentração de NFC estão resumidos na Tabela 4.8.

Como observado previamente com a viscosidade, a tensão, o módulo e o alongamento foram aumentados significativamente com o aumento do conteúdo de nanofibrilas. A influência das NFC foi significativamente observada em concentrações de 8% e 12% em massa de NFC.

Como mencionado nos resultados da viscosidade, este comportamento novamente diferenciado das dispersões com concentrações de 8% e 12% de NFC em massa deve estar relacionado com a fração volumétrica, destas dispersões, apresentarem valores superiores ao limite de percolação, e consequentemente a formação de rede percolada.

A tensão na ruptura atingiu valores de 40 MPa, os quais são significativamente superiores aos valores obtidos de tensão para o composto referência C0 (27 MPa). O módulo aumentou de 2,5 GPa para 4,7 GPa.

O mesmo comportamento também foi verificado no alongamento na ruptura dos filmes de compósitos PU/NFC (Figura 4.23), onde a adição de NFC aumentou de forma significativa os valores de alongamento em até 66%. E comparando as NFC tratadas com TEMPO com as NFC não tratadas, não foi verificada diferenças significativas.

Tabela 4.8 - Resultados dos ensaios mecânicos dos nanocompósitos.

<b>Concentração NFC (% em massa)</b>		<b>Tensão na Ruptura (MPa)</b>	<b>Módulo Elástico (GPa)</b>	<b>Alongamento na ruptura (%)</b>	
Referência	C0	0	27 ± 3	2,48 ± 0,06	1,8 ± 0,1
Sem tratamento TEMPO	CN2	2	29 ± 3	2,79 ± 0,30	2,2 ± 0,2
	CN4	4	25 ± 3	2,60 ± 0,19	1,6 ± 0,3
	CN8	8	40 ± 3	3,57 ± 0,12	1,6 ± 0,3
	CN12	12	41 ± 3	5,05 ± 0,14	3,0 ± 0,3
	CT2	2	27 ± 3	2,67 ± 0,02	2,2 ± 0,4
Com tratamento TEMPO	CT4	4	27 ± 4	2,44 ± 0,11	2,2 ± 0,2
	CT8	8	38 ± 3	3,54 ± 0,19	3,0 ± 0,3
	CT12	12	45 ± 3	4,70 ± 0,29	3,0 ± 0,5

O procedimento de mistura utilizado para este tipo de produto (verniz) e somado com a baixa concentração da dispersão promovem uma melhor dispersão das partículas. Quanto melhor a dispersão da nanofibrilas, maior será a área superficial destas e, conseqüentemente, melhor será o efeito de reforço na matriz.

O processo de *casting*, adicionalmente, deve favorecer a estrutura em rede entrelaçada após evaporação do solvente devido as fortes ligações de hidrogênio entre o elemento de reforço (NFC) e a matriz polimérica (PU).

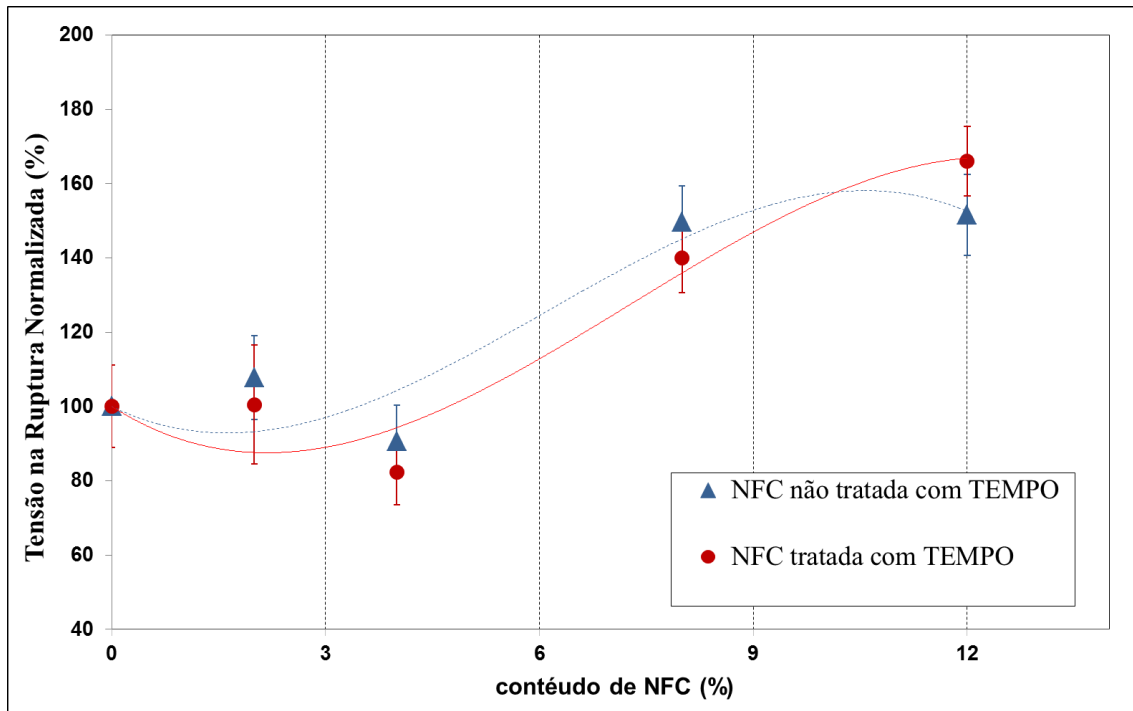


Figura 4.21 - Tensão na ruptura em função do teor de NFC.

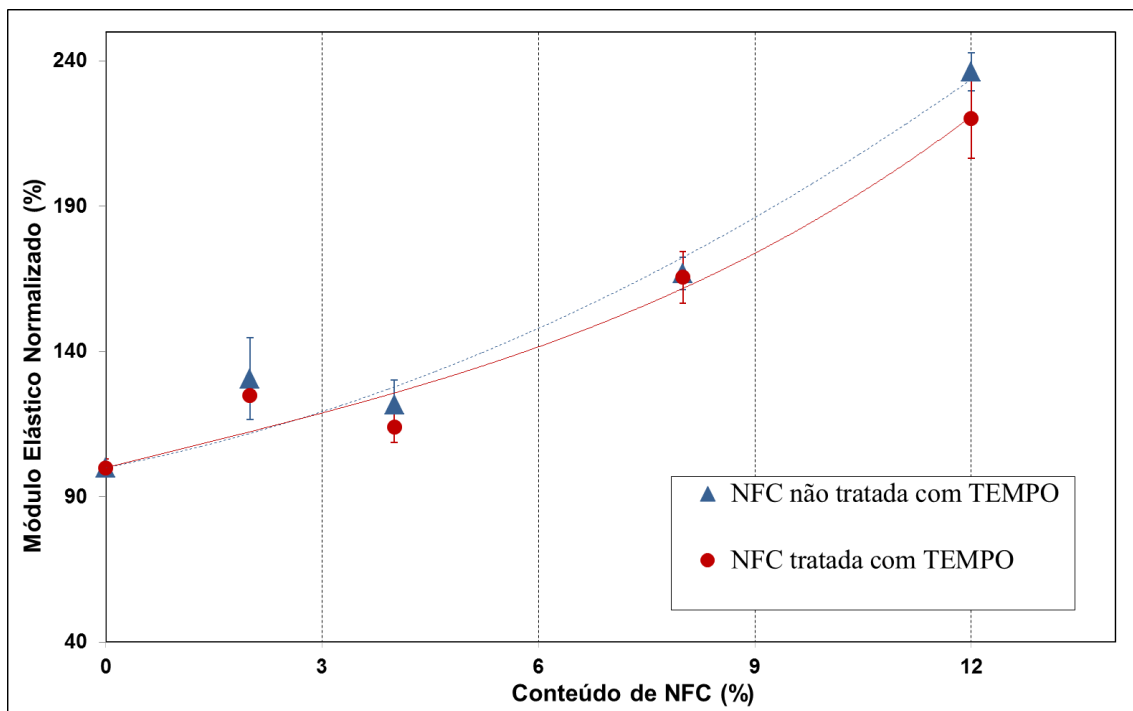


Figura 4.22 - Módulo elástico em função do teor de NFC.

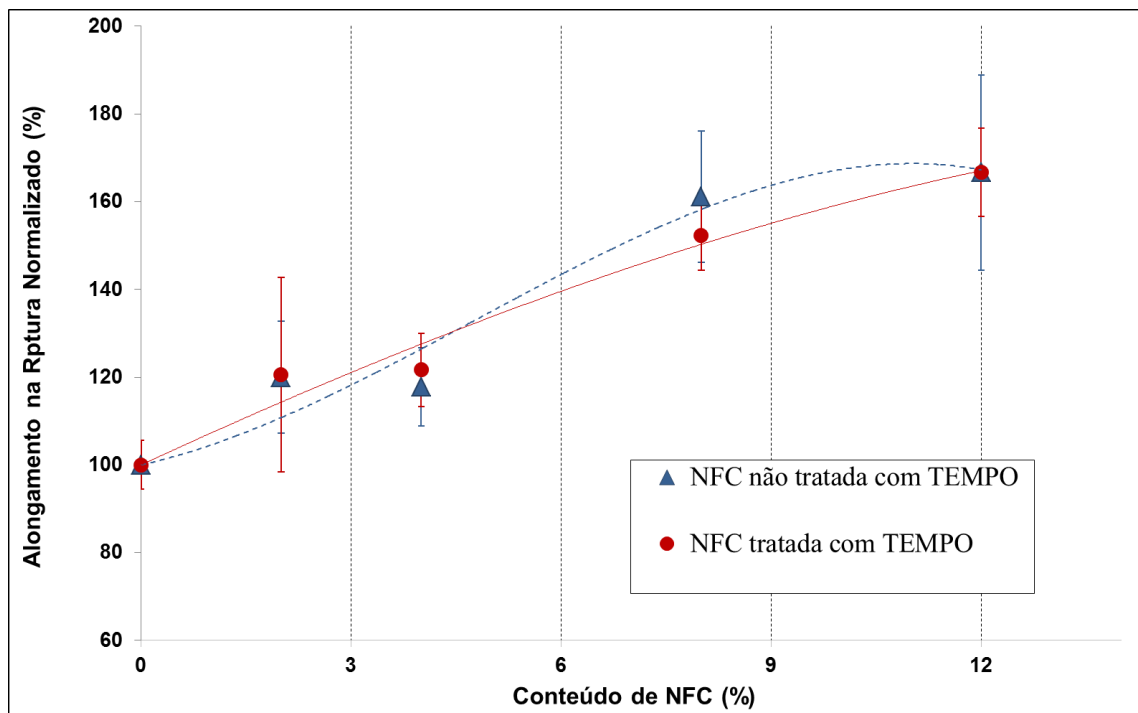


Figura 4.23 - Alongamento na ruptura em função do teor de NFC.

A celulose é um polímero linear, composto de unidades de  $\beta$ -D-glicopiranosose com elevado número de grupos hidroxílicos (-OH) que conferem a nanofibrilas uma polaridade intrínseca e uma natureza hidrofílica. Estas características para a maioria dos materiais termoplásticos, apolares, são fatores importantes para considerar na produção de compósitos com nanofibrilas de celulose para evitar sua má dispersão nas matrizes e afetar seriamente as características mecânicas.

O uso de poliuretano a base de água, com caráter polar, promoveu uma boa dispersão da NFC e devido à formação de ligações de hidrogênio, permite que o carregamento da matriz seja transferido de forma efetiva para as fibras e conseqüentemente melhorando o desempenho mecânico do compósito. Zimmemann et al. [8], Leitner et al [29], Veigel et al. [34], Grünerberger et al. [36], Chang et al. [80] e Mandal e Chakraborty [73] também reportaram em seus estudos a capacidade da nanoestruturas de celulose em melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos.

#### 4.5 Avaliação de Desempenho do Compósito PU/NFC como Verniz

Nos resultados mencionados anteriormente, a NFC apresentou uma influência positiva nas propriedades mecânicas do filme seco que diretamente impacta nas características de elasticidade e dureza da película seca. Além disso, a adição de NFC tem efeito significativo na reologia da dispersão aquosa como na estabilidade da mesma que pode afetar diretamente a questão de aplicabilidade do produto e ter função de um modificador reológico para o sistema.

Outro fator fundamental é a influência das NFC quanto à alteração do aspecto do acabamento principalmente cor e transparência. Para poder verificar este efeito as amostras foram ensaiadas conforme descrito no item 3.2.7. Na Tabela 5.9 estão listados os valores obtidos de leitura de cada amostra e respectiva comparação com o padrão C0 (dispersão de PU sem NFC).

As amostras com adição de NFC não tratadas com reagente TEMPO apresentaram um desvio de cor contido em relação ao padrão na faixa de 1,0 a 1,9. A alteração de cor em relação ao padrão se estabilizou na casa de  $1,7 \pm 1$  quando o conteúdo de NFC foi igual a 8% e 12%.

Para as amostras com adição de NFC tratadas, foi verificado o mesmo comportamento, porém a estabilização ocorreu somente após o conteúdo de NFC atingir valores iguais ou superiores a 8%.

Outra diferença significativa é a diferença das películas secas com NFC tratadas com teores de 8% e 12%. Estas apresentaram uma maior variação de cor tanto para o padrão quanto com as películas secas com NFC não tratadas com o mesmo conteúdo total (Figura 4.24).

De forma geral, a adição de NFC, tratadas ou não, deixaram as películas secas mais escuras, mais avermelhadas e mais azuladas que a amostra padrão.



Tabela 4.9 - Resultados de colorimetria dos compósitos PU/NFC.

<b>PU/NFC</b>	<b>L</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b><math>\Delta E</math></b>	<b><math>\Delta L</math></b>	<b><math>\Delta a</math></b>	<b><math>\Delta b</math></b>
<b>C0</b>	55 ± 2	14 ± 1	28 ± 1	-	-	-	-
<b>CN2</b>	55 ± 1	15 ± 1	29 ± 1	1,1 ± 0,1	-1,0	-0,1	-1,9
<b>CN4</b>	54 ± 1	15 ± 1	28 ± 1	1,6 ± 0,1	-1,9	1,4	1,2
<b>CN8</b>	54 ± 1	15 ± 1	27 ± 1	1,7 ± 0,1	-2,1	1,2	-0,2
<b>CN12</b>	54 ± 2	15 ± 1	27 ± 1	1,8 ± 0,1	-2,1	1,3	-0,2
<b>CT2</b>	54 ± 2	15 ± 1	28 ± 1	1,3 ± 0,1	-1,5	1,0	1,4
<b>CT4</b>	54 ± 2	14 ± 1	28 ± 1	0,8 ± 0,1	-1,4	1,0	0,7
<b>CT8</b>	54 ± 2	15 ± 1	25 ± 1	2,8 ± 0,1	-1,9	-0,1	-2,0
<b>CT12</b>	55 ± 2	15 ± 1	25 ± 1	2,5 ± 0,1	-0,68	1,4	-1,9

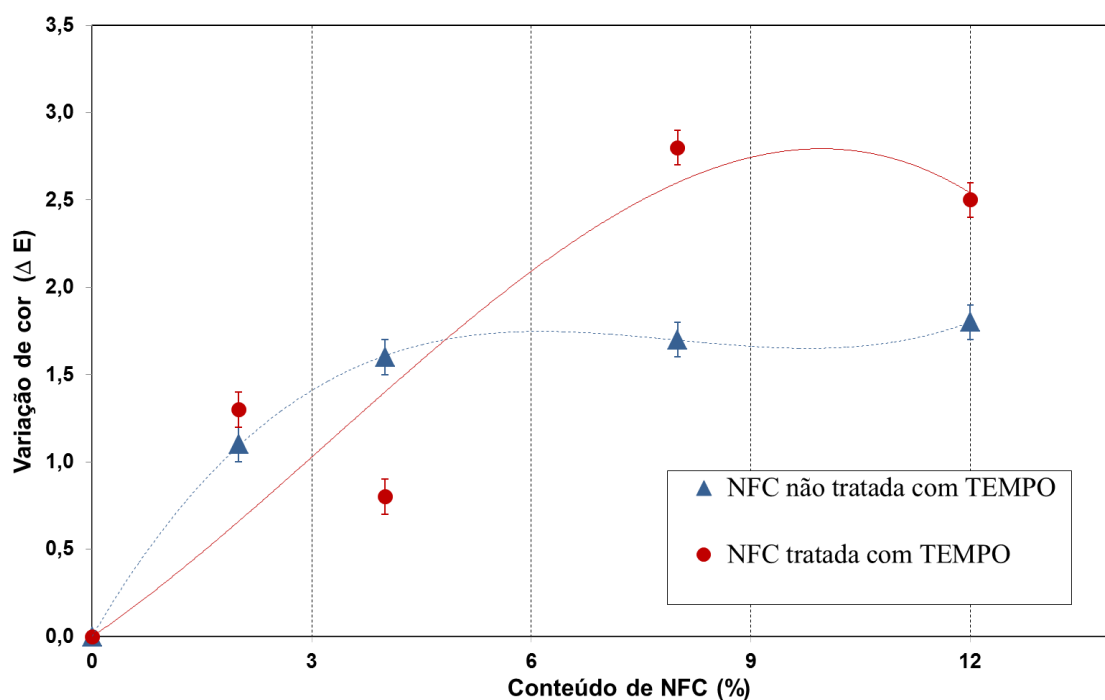


Figura 4.24 - Variação de cor em função da concentração de NFC.

Na Figura 4.25 estão apresentadas as fotos das amostras produzidas com folha de madeira e revestida com dispersão de PU/NFC. Conforme apresentado no estudo de Bellotti et al. [205], a variação de cor está na faixa do levemente para o evidente (Tabela 4.10).

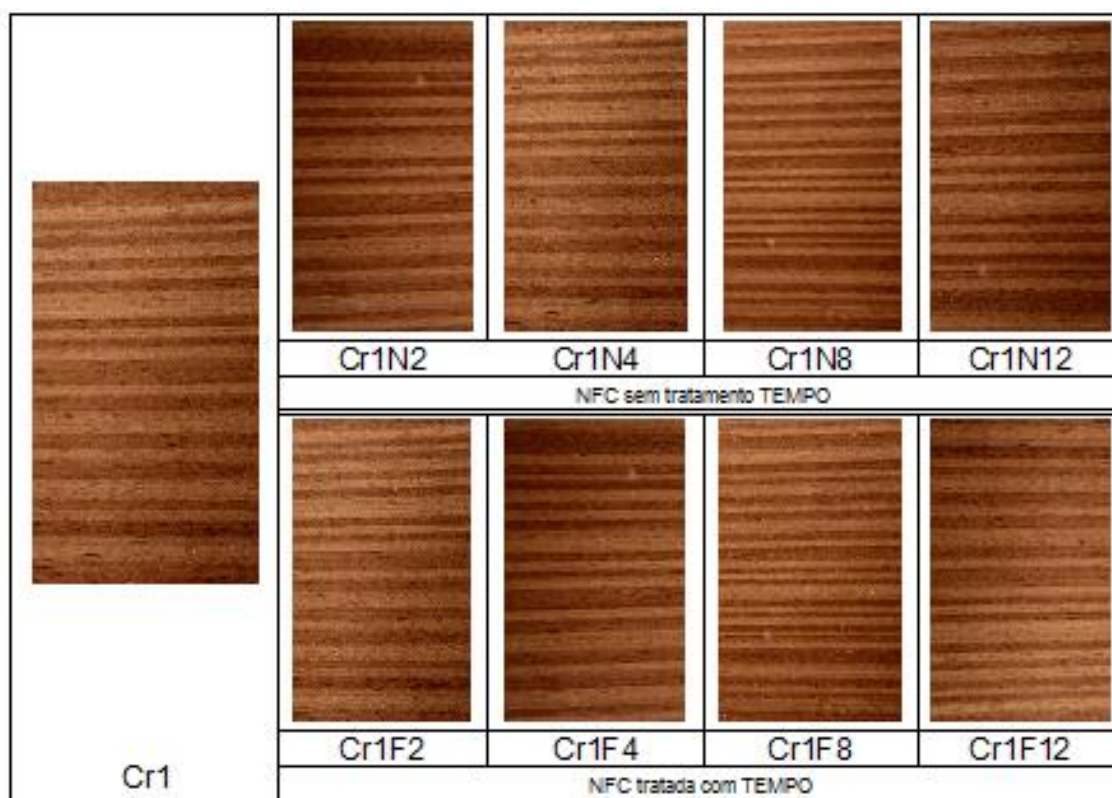


Figura 4.25 - Fotos das folhas de madeira revestidas com PU/NFC.

Tabela 4.10 - Relação aproximada entre a avaliação visual e  $\Delta E$  [205].

$\Delta E$	Varição de cor Visual
<0,2	Não visível
0,2 – 0,5	Muito Levemente
0,5 – 1,5	Levemente
1,5 – 3,0	Evidente
3,0 – 6,0	Muito Evidente
6,0 – 12,0	Grande
>12,0	Enorme

Para este tipo de aplicação esta diferença obtida, devido à própria estrutura química das NFC, é insignificante e não inviabiliza a aplicação das mesmas na formulação, mesmo em vernizes incolores. Visualmente não foi verificada nenhuma alteração de brilho/opacidade entre as amostras e padrão.

Outra característica importante para os vernizes é a sua aderência no substrato onde será aplicado. Dependendo do desempenho quanto a esta aplicação, alguns problemas poderão ser gerados durante e após aplicação, como: destacamento da película seca do substrato, dificuldade de pintura entre demão devido à baixa aderência no substrato, etc.

A aderência foi determinada utilizando o método ASTM D 3359, conforme descrito no item 3.2.7. Neste método a qualidade da adesão melhora da classificação 0B (mínima) para 5B (máxima). Os resultados estão descritos na Tabela 4.11 e Figura 4.26.

Tabela 4.11 - Resultados de aderência conforme ASTM D3359.

<b>PU/NFC</b>	<b>Classificação de Aderência (substrato folha de madeira)</b>
<b>C0</b>	4B
<b>CN2</b>	4B
<b>CN4</b>	4B
<b>CN8</b>	3B
<b>CN12</b>	3B
<b>CT2</b>	4B
<b>CT4</b>	4B
<b>CT8</b>	4B
<b>CT12</b>	4B

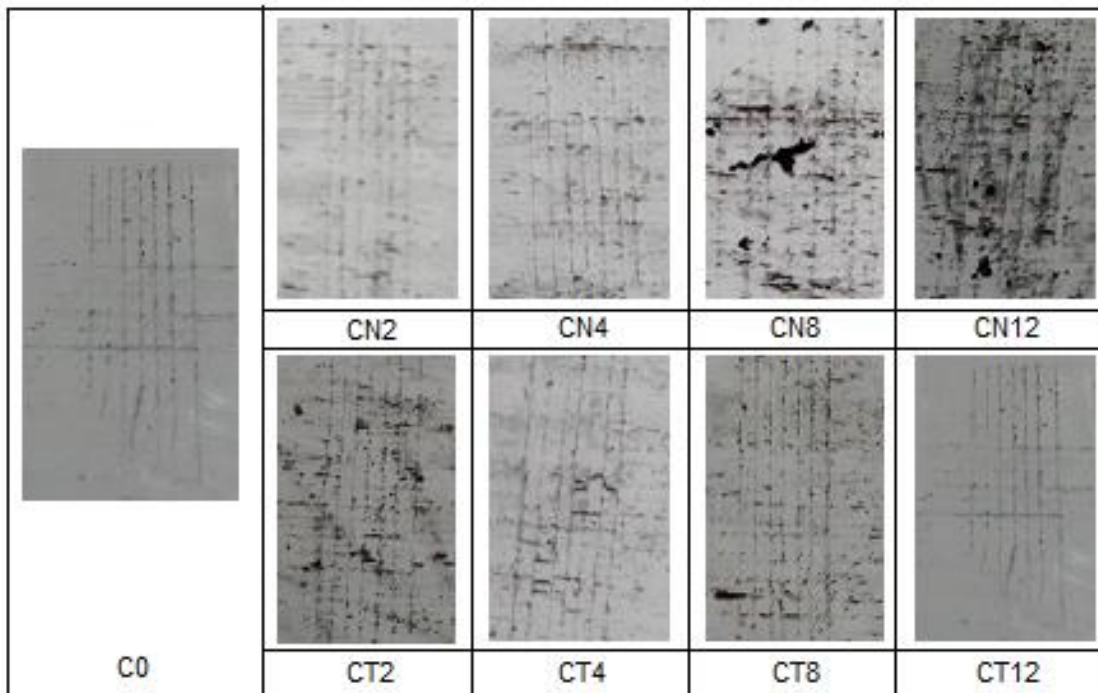


Figura 4.26 - Valores de aderência em função da concentração de NFC.

Comparando as amostras com NFC tratadas não foi verificada nenhuma influência no desempenho de aderência. Os resultados foram semelhantes e independentes da quantidade de NFC. No caso das amostras com NFC não tratadas, ocorreu um decréscimo na aderência para as amostras com conteúdo de NFC de 8% e 12%. Este resultado aparentemente é contraditório, quando analisado o conjunto de ensaios realizados.

As variáveis como razão de aspecto, aglomeração, dispersão inadequada e mesmo tratamento superficial que poderiam influenciar neste ensaio, deveriam ter sido observados e apresentarem a mesma tendência nos ensaios anteriores, como mecânicos, viscosidade, estabilidade. Provavelmente, este desvio deve estar mais relacionado com o procedimento e técnica de execução do ensaio.

O tempo em aberto do verniz também é uma propriedade funcional muito importante e que afeta a qualidade de aplicação, rendimento, correção e fundamentalmente tempo de secagem ao toque, ao pó e secagem final. Este parâmetro foi medido utilizando como base a ASTM D7488 e como substrato foi utilizado papel selado de cor branca e as amostras utilizadas foram

pigmentadas com corante líquido preto, previamente descrito, para contraste. Na Figura 4.27 estão expressos os resultados obtidos neste ensaio de nivelamento.

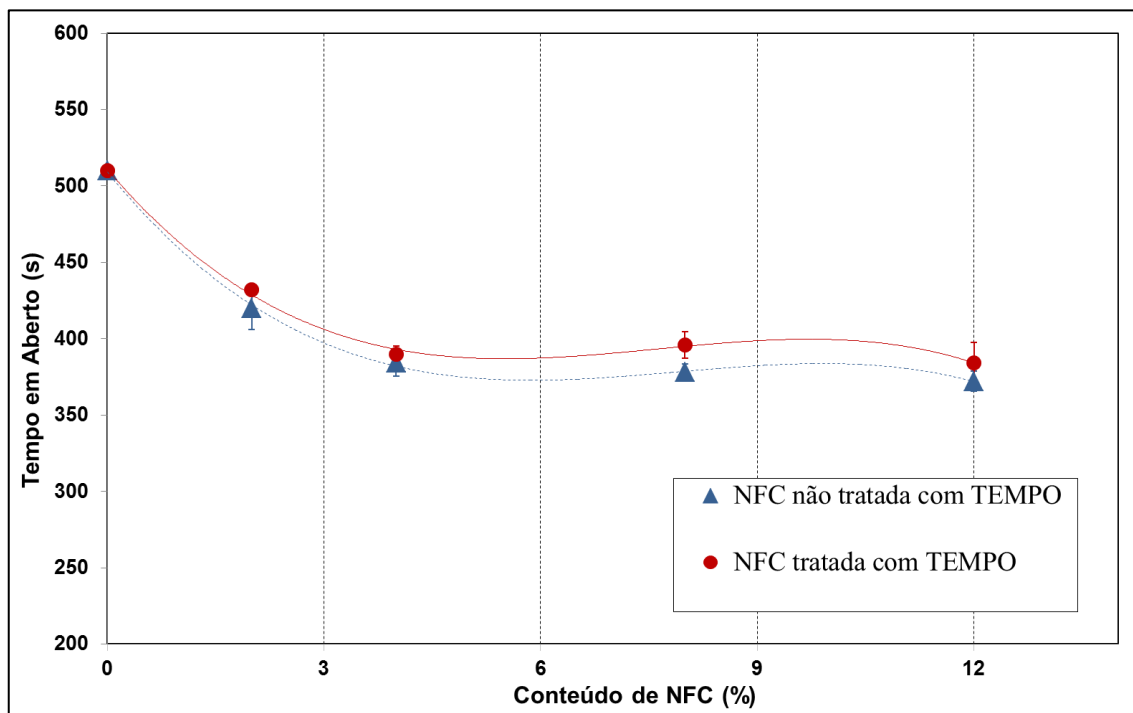


Figura 4.27 - Tempo em aberto PU/NFC em função do teor de NFC.

Tanto as amostras de PU/NFC com NFC tratadas com reagente TEMPO com as amostras com NFC não tratadas apresentaram o mesmo comportamento no tempo de nivelamento em função da concentração de NFC na dispersão. O aumento do conteúdo de NFC diminuiu o tempo em aberto, porém após 4% em massa se mantém estável sem alterações significativas.

Este efeito deve estar relacionado com a estrutura química da celulose, devido seu caráter polar, área superficial da fibra e o aumento das interações entre os constituintes da dispersão aquosa.

O ensaio de escorrimento foi realizado baseado na ASTM D4400, utilizando como substrato papel selado de cor branca a  $(23 \pm 3)^\circ\text{C}$ . As amostras de PU/NFC foram pigmentadas com corante líquido preto, conforme descrito acima, e secadas a temperatura ambiente para análise posterior.

Comparando as amostras de PU/NFC com o padrão (PU) não foi verificada nenhuma alteração significativa no teste de escorrimento, independente do teor de NFC e do tratamento superficial das nanofibrilas com reagente TEMPO. Resultado esperado, pois indiretamente, este ensaio de escorrimento está correlacionado com a viscosidade das amostras. Ou seja, era esperado que as amostras de PU/NFC apresentassem também bom desempenho no ensaio de escorrimento.

## 5 CONCLUSÃO

As nanofibrilas de celulose puderam ser isoladas do resíduo de madeira da candeia, submetendo a tratamentos alcalinos com hidróxido de sódio e branqueamento com clorito de sódio. Em função das sequências de tratamentos a remoção dos constituintes não celulósicos tornava-se mais eficiente. O teor de  $\alpha$ -celulose final obtido com a melhor sequência definida e utilizada foi de 94%.

O tratamento da superfície com o reagente TEMPO tem um efeito muito positivo no processo de isolamento da nanofibrilas via moinho de alto cisalhamento, reduzindo o consumo energético, tempo de processamento e número de passadas em torno de 83% quando comparadas com o processo realizado com as fibras sem o tratamento. Adicionalmente, as nanofibrilas isoladas quando tratadas com TEMPO apresentaram menor nível de aglomerações.

O processo de refino da celulose não afetou a estabilidade térmica da celulose. O tratamento da superfície com reagente TEMPO indicou leve tendência de diminuição da estabilidade térmica das fibras tratadas. Nas demais características avaliadas o tratamento das fibras não proporcionou qualquer efeito relevante, positivo ou não, em relação às fibras não tratadas.

A incorporação de NFC na matriz de PU a base de água implicou na alteração do comportamento reológico da dispersão. A viscosidade aumentou de forma não linear com o aumento do teor de NFC em massa no compósito. Este comportamento foi bem efetivo com teores de 8% e 12% em massa de NFC.

As propriedades mecânicas sob tração apresentaram um aumento significativo com a incorporação das NFC nos teores de 8% e 12% em massa, tanto a tensão na ruptura, o módulo de elasticidade como o alongamento na ruptura aumentaram em função do aumento da concentração em massa da NFC.

De uma forma geral, as propriedades mecânicas sofreram um aumento acima de 40% (em torno de 60% para tensão e alongamento na ruptura e 120% para módulo elástico).

Os melhores desempenhos verificados com teores de 8% e 12% de NFC devem estar correlacionados com a fração volumétrica de NFC nestas dispersões estarem em níveis de proporcionarem a formação de rede percolada.

O uso de CNF isolada do resíduo de madeira da candeia para principalmente melhorar as propriedades mecânicas do PU a base de água é tecnicamente viável. Esta adição é bastante favorável, uma vez que se prevê um preço das NFC similar aos polímeros *commodities*, bem menor do que o custo de PU base água. Desta forma passa a ser um aditivo interessante também no ponto de vista econômico: melhora as propriedades reduzindo o custo do produto.

Adicionalmente, a melhoria de desempenho verificado com a dispersão de PU à base de água com baixo teor de sólidos com a adição de NFC, pode ser aumentada quando aplicado às novas tecnologias em desenvolvimento de dispersão de PU com alto teor de sólidos. Nestes produtos pode-se esperar que as interações de PU-NFC sejam maiores e os efeitos sinérgicos potencializados.

Na avaliação de desempenho funcional, os compósitos de PU/NFC apresentou um bom desempenho não apresentando nenhum comportamento indesejável para a aplicação. Ou seja, as NFC ou promoviam alguma melhoria no desempenho ou não degradava o comportamento da base do PU.

Em resumo, este estudo demonstrou ser possível isolar nanofibrilas de resíduo de madeira oriundo de processo de extração de óleo essencial. As nanofibrilas apresentaram características semelhantes às obtidas a partir de outras fontes de fibra lignocelulósicas, sendo facilmente incorporadas e dispersas em dispersões aquosas.

O uso de nanofibrila de celulose se apresentou com matéria-prima com ótimo potencial para uso como elemento de reforço em resina de PU a base de água.



## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1-2, p. 19-26, 2002. ISSN 1572-8900. doi:10.1023A:1021013921916.
- [2] ABDUL KHALIL, H. P. S.; BHAT, A. H.; IREANA YUSRA, A. F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate polymers**, v. 87, n. 2, p. 963-979, 2012. ISSN 0144-8617. doi: 10.1016/j.carbpol.2011.08.078.
- [3] LA MANTIA, F. P.; MORREALE, M. Green composites: a brief review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 6, p. 579-588, 2011. ISSN 1359-835X. doi: 10.1016/j.compositesa.2011.01.017.
- [4] MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011. ISSN doi: 10.1039/C0CS00108B.
- [5] KLEMM, D. et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005. ISSN 1521-3773. doi: 10.1002/anie.200460587.
- [6] HUBBE, M. A. et al. Cellulosic nanocomposites: A review. **Bioresources**, v. 3, n. 3, p. 929-980, 2008. ISSN 1930-2126.
- [7] KORONIS, G.; SILVA, A.; FONTUL, M. Green composites: A review of adequate materials for automotive applications. **Composites: Part B**, v. 44, p. 120-127, 2013. ISSN 1359-8368. doi: 10.1016/j.compositesb.2012.07.004.

- [8] ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUBE, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 1086-1093, 2010. ISSN 0144-8617. doi: 10.106/j.carbpol.2009.10.045.
- [9] HUBER, T. et al. A critical review of all-cellulose composites. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 3, p. 1171-1186, 2012. ISSN 0022-2461. doi: 10.1007/s10853-011-5774-3.
- [10] BEHIN, J.; ZEYGHAMI, M. Dissolving pulp from corn stalk residue and waste water of Merox unit. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, n. 1, p. 26-35, 2009. ISSN 1385-8947. doi: 10.1016/j.cej.2009.03.024.
- [11] FENGEL, D.; WEGNER, G. **Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. München: kessel, 2003. 613 p.
- [12] SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. **Polymers**, v. 2, n. 4, p. 728-765, 2010. ISSN 2073-4360. doi: 10.3390/polym2040728.
- [13] TAKAGI, H.; ASANO, H. Characterization of "Green" composites reinforced by cellulose nanofibers. **Key Engineering Materials**, Hong Kong, v. 334-335, p. 389-392, 2007. ISSN 1013-9826. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.334-335.389.
- [14] YOUSEFI, H. et al. All-cellulose nanocomposite made from nanofibrillated cellulose. **Advanced Composites Letters**, v. 19, n. 6, p. 190-195, 2010. ISSN 0963-6935.
- [15] KAUSHIK, A.; SINGH, M. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from wheat straw using steam explosion coupled with high shear homogenization. **Carbohydrate Research**, v. 346, n. 1, p. 76-85, 2011. ISSN 0008-6215. doi: 10.1016/j.carres.2010.10.020.

- [16] QU, P. et al. Influence of Molecular Weight of PEG on Biodegradation and Morphology Properties of Cellulose Nanofibrils/Poly(lactic acid) Composite Materials. **Bioinformatics and Biomedical Engineering, (iCBBE) 5th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering**, Wuhan, China, p. 1-4, 2011. ISSN 2151-7614 doi: 10.1109/icbbe.2011.5780330.
- [17] YANG, H.-S.; GARDNER, D.; NADER, J. W. Characteristic impact resistance model analysis of cellulose nanofibril-filled polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 12, p. 2028-2035, 2011. ISSN 1359.835X. doi: 10.1016/j.compositesa.2011.09.009.
- [18] PASQUINI, D. et al. Surface esterification of cellulose fibres: Processing and characterization of low-density polyethylene/cellulose fibres composites. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 1, p. 193-201, 2008. ISSN 0266-3538. doi: 10.1016/j.compscitech.2007.05.009.
- [19] CARVALHO, P. E. R. **Espécies florestais brasileiras: recomendações silviculturais, pontecialidades e uso da madeira**. [S.l.]: [s.n.], 1994. 639p p. ISBN 9788585007331.
- [20] SCOLFORO, J. R.; OLIVIERA, A. D.; DAVIDE, A. C. **Manejo Sustentado das Candeias *Eremanthus erythropappus* (DC.) McLeisch e *Eremanthus incanus* (LEss.) Less**. UFLA/FAEPE. Lavras, p. 2014. 2002.
- [21] ÁRVORES DO BRASIL. Disponível em: <[http://www.arvoresbrasil.com.br/?pg=reflorestamento\\_mata\\_ciliar\\_tecnicas](http://www.arvoresbrasil.com.br/?pg=reflorestamento_mata_ciliar_tecnicas)>. Acesso em: 23 jul. 2012.
- [22] SANTOS, R. C. et al. Aproveitamento de Resíduos da Madeira de Candeia (*Eremanthus erythropappus*) para Produção de Painéis Cimento-Madeira. **CERNE**, v. 14, n. 3, p. 241-250, julho-setembro 2008. ISSN 0104-7760.

- [23] SOUSA, O. V. et al. Estudo comparativo da composição química e da atividade biológica dos óleos essenciais das folhas de *Eremanthus erythropappus* (DC) McLeisch. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 89, n. 2, p. 113-116, 2008.
- [24] DUTRA, R. C. et al. Caracterização morfoanatômicas das folhas de *Eremanthus erythropappus* (DC.) MacLeisch, Asteraceae. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 6, n. 20, p. 818-824, 2010. ISSN 0103-695X. doi: 10.1590/S0102-695X011005000003.
- [25] RIBAS, M. C. et al. Study of candeia oil extraction using pressurized fluids and purification by adsorption process. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 92, p. 177-182, 2014. ISSN 0896-8446. doi.: 10.1016/j.supflu.2014.04.009.
- [26] SOUZA, A. T. et al. Supercritical extraction and phase equilibrium of Candeia (*Eremanthus erythropappus*) oil using supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, p. 182-187, 2008. ISSN 0896-8446. doi: 10.1016/j.supflu.2008.08.001.
- [27] SILVÉRIO, M. S. et al. Chemical Composition and Biological Activities of Essential Oils of *Eremanthus erythropappus* (DC) McLeisch (Asteraceae). **Molecules**, v. 18, p. 9785-9796, 2013. ISSN 1420-3049, doi: 10.3390/molecules18089785.
- [28] MENDES, L. M. et al. Lignocellulosic composites made from agricultural and forestry wastes in Brazil. **Novel and Non-Conventional Materials technologies for Sustainability - Key Engineering Materials**, v. 517, p. 556-563, 2012. ISSN 1013-9826.
- [29] LEITNER, J. et al. Sugar beet cellulose nanofibril-reinforced composites. **Cellulose**, v. 14, n. 5, p. 419-425, 2007. ISSN 0969-0239. doi: 10.1007/s10570-007-9131-2.

- [30] CHAKER, A. et al. Reinforcing Potential of Nanofibrillated Cellulose from Nonwoody Plants. **Polymer Composites**, v. 34, p. 1999-2007, 2013. ISSN doi: 10.1002/pc.22607.
- [31] MISHRA, S. et al. A Review on Pineapple Leaf Fibers, Sisal Fibers and Their Biocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 289, n. 11, p. 955-974, 2004. ISSN 1439-2054. doi: 10.1002/mame.200400132.
- [32] GHADERI, M. et al. All-cellulose nanocomposites film made from bagasse cellulose nanofibers for food packaging application. **Carbohydrate Polymers**, v. 104, p. 59-65, 2014. ISSN 0144-8617. doi: 10.1016/j.carbpol.2014.01.03.
- [33] LI, W. et al. Enhanced thermal and mechanical properties of PVA composites formed with filamentous nanocellulose fibrils. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p. 403-410, 2014. ISSN 0144-8617. doi: 10.1016/j.carbpol.2014.07.031.
- [34] VEIGEL, S. et al. Improving the mechanical resistance of waterborne wood coatings by adding cellulose nanofibers. **Reactive & Functional Polymers**, v. 85, p. 214-220, 2014. ISSN 1381-5148. doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2014.07.020.
- [35] EYHOLZER, C. et al. Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form. **Cellulose**, v. 17, n. 1, p. 19-30, 2010. ISSN 0969-0239. doi: 10.1007/s10570-009-9372-3.
- [36] GRÜNEBERGER, F. et al. Nanofibrillated cellulose in wood coatings: Dispersion and stabilization of ZnO as UV absorber. **Progress in Organic Coatings**, v. 87, p. 112-121, 2015. ISSN 0300-9440. doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.05.025.

- [37] JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p. 343-364, 2008. ISSN 0144-8617. doi: 10.1016/j.carbpol.2007.05.040.
- [38] EICHHORN, S. J. et al. Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 1, p. 1-33, 2010. ISSN 0022-2461. doi: 10.1007/s10853-009-3874-0.
- [39] SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 612-626, 2005. ISSN 1525-7797. doi: 10.1021/bm0493685.
- [40] NELSON, L. D.; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2014.
- [41] TEIXIERA, E. M. et al. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 3, p. 422-431, 2009. ISSN 0144-8617. doi: 10.1016/j.carbpol.2009.04.034.
- [42] CAMPOS, A. et al. Obtaining nanofibers from curauá and sugarcane bagasse fibers using enzymatic hydrolysis followed by sonification. **Cellulose**, v. 20, p. 1491-1500, 2013. ISSN doi: 10.1007/s10570-013-9909-3.
- [43] ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls. **Bioresources Technology**, v. 99, n. 6, p. 1664-1671, 2007. ISSN 0960-8524. doi: 10.1016/j.biortech.2007.04.029.
- [44] CHEN, W.; YU, H.; LIU, Y. Preparation of millimeter-log cellulose I nanofibers with diameters of 30-80 nm from bamboo fibers. **Carbohydrate polymers**, v. 86, n. 2, p. 453-461, 2011. ISSN 0144-8617. doi: 10.1016/j.carbpol.2011.04.61.

- [45] SBIAI, A. et al. TEMPO-mediated oxidation of lignocellulosic fibers from date plan leaves. **Carbohydrated Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1445-1450, 2011. ISSN 0144-8617. doi: 10.1016/j.carbpol.2011.06.005.
- [46] ALEMDAR, A.; SAIN, M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 2, p. 557-565, 2008. ISSN 0266-3538. doi: 10.1016/j.compscitech.2007.05.044.
- [47] KAUSHIK, A.; SINGH, M.; VERMA, G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 337-345, 2010. ISSN 0144-8617. doi: 10.1016/j.carbpol.2010.04.63.
- [48] CHEN, W. et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibres using a chemical-ultrasonic process. **Cellulose**, v. 83, n. 4, p. 1804-1811, 2011. ISSN doi: 10.1007/s10570-011-9497-z.
- [49] ABDUL KHALIL, H. P. S. et al. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649-665, 2014. ISSN 0144-8617. doi: 10.1016/j.carbpol.2013.08.069.
- [50] DEMIRBAS, A. Aqueous glycerol delignification of wood chips and ground wood. **Bioresource Technology**, v. 63, n. 2, p. 179-785, 1998. ISSN 0960-8524. doi: 10.1016/s0960-8524(97)00063-1.
- [51] BAVAN, D. S.; KUMAR, G. C. M. Potential use of natural fiber composite materials in india. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 29, n. 24, p. 3600-3613, 2010. ISSN 0731-6844. doi: 10.1177/073168441.0381151.

- [52] LEE, S. H.; TERAMOTO, Y.; ENDO, T. Enhancement of enzymatic accessibility by fibrillation of woody biomass using batch-type kneader with twinscrew elements. **Bioresource technology**, v. 101, n. 2, p. 769-774, 2010. ISSN 0960-8524. doi: 10.1016/j.biortech.2009.08.083.
- [53] FLORESTAS PLANTADAS: Bracelpa - Associação Brasileira de Celulose e Papel. Disponível em: <<http://www.bracelpa.or.br/bra2/?q=node/134>>. Acesso em: 12 jan. 2016.
- [54] SEHAQUI, H. et al. Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro and nanoscale. **Composites Science Technology**, v. 71, n. 3, p. 382-387, 2011. ISSN 0266-3538. doi: 10.1016/j.compscitech.2010.12.007.
- [55] ABE, K.; YANO, H. Comparison of the characteristic of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber. **Cellulose**, v. 16, n. 6, p. 1017-1023, 2009. ISSN 0969-0239. doi: 10.1007/s10570-009-9334-9.
- [56] LI, W.; YUE, J.; LIU, S. Preparation of nanocrystalline cellulose via ultrasound and its reinforcement capability for poly(vinyl alcohol) composites. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, n. 3, p. 479-485, 2012. ISSN 1350-4177. doi: 10.1016/j.ultsonch.2011.11.007.
- [57] NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 78, n. 4, p. 547-552, 2004. ISSN 0947-8396. doi: 10.1007/s00339-003-2453-5.
- [58] BECK-CANDANEDO, S.; ROMAN, M.; GRAY, D. G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 1048-1054, 2005. ISSN 1525-7797. doi: 10.1021/bm049300p.



- [59] ABE, K.; IWAMOTO, S.; YANO, H. Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 10, p. 3276-3278, 2007. ISSN 1525.7797. doi: 10.1021/bm700624p.
- [60] SYVERUD, K.; CHINGA-CARRASCO, G.; TOLEDO, P. G. A comparative study of Eucalyptus and Pinus radiata pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 3, p. 1033-1038, 2010. ISSN 0144-8617. doi: 10.1016/j.carbpol.2010.12.066.
- [61] BESBES, I.; ALILA, S.; BOUFI, S. Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 975-983, 2011. ISSN doi: 10.1016/j.carbpol.2010.12.052.
- [62] CHEN, W. et al. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonification combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate**, v. 83, n. 4, p. 1804-1811, 2011. ISSN 0144-8617. doi: 10.1016/j.carbpol.2010.10.040.
- [63] UETANI, K.; YANO, H. Nanofibrillation of wood pulp using a high-speed blender. **Biomacromolecules**, v. 12, p. 348-353, 2011. ISSN doi: 10.1021/bm101103p.
- [64] JONOBI, M. et al. Different preparation methods and properties of nanostructure cellulose from various resources and residues: a review. **Cellulose**, v. 22, p. 935-969, 2015. ISSN doi: 10.1007/s10570-015-0551-0.
- [65] SAITO, T. et al. Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose, v. 7, n. 6, p. 1687-1691, 2006. ISSN 1525-7797. doi: 10.1021/bm060154s.

- [66] ELAZZOUI-HAFRAOUI, S. et al. The shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 1, p. 57-65, 2007. ISSN 1525-7797. doi: 10.1021/bm700769p.
- [67] MAITI, S. et al. Preparation and characterization of nano-cellulose with new shape from different precursor. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, p. 562-567, 2013. ISSN doi: 10.1016/j.carbpol.2013.06.029.
- [68] DUFRESNE, A.; CAVAILLÉ, J. Y.; VIGNON, M. R. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 64, n. 6, p. 1185-1194, 1997. ISSN 1097-4628. doi: 10.1002(SICI)1097-4628(19970509)64:63.0.CO;2-V.
- [69] SAMIR, M. A. S. A. et al. tangling effect in Fibrillated cellulose Reinforced Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 37, n. 11, p. 4313-4316, 2004. ISSN 0024-9297. doi: 10.1021/ma035939u.
- [70] DALMAS, F. et al. Large deformation mechanical behavior of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 47, n. 8, p. 2802-2812, 2006. ISSN 0032-3861. doi: 10.1016/j.polymer.2006.02.014.
- [71] HORNSBY, P.; HINRICHSEN, E.; TARVERDI, K. preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibres. 1. Fibre characterization. **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 2, p. 443-449, 1997. ISSN 0022-2461. doi: 10.1023/A:101852192-0738.
- [72] HORNSBY, P.; HINRICHSEN, E.; TARVERDI, K. Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibres. 2. Analysis of composite microstructure and mechanical properties. **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 4, p. 1009-1015, 1997. ISSN 0022-2461. doi: 10.1023/A:1018578322498.

- [73] MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Studies on the mechanical, thermal, morphological and barrier properties of nanocomposites based on poly(vinyl alcohol) and nanocellulose from sugarcane bagasse. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 462-473, 2014. ISSN doi: 10.1016/j.jiec.2013.05.003.
- [74] CAO, X.; DONG, H.; LI, C. M. New nanocomposite Materials Reinforced with Flax Cellulose Nanocrystals in Waterborne Polyurethane. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 3, p. 899-904, 2007.
- [75] SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the nature of the nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 2, p. 425-432, 2008. ISSN 1525-7797. doi: 10.1021/bm801193d.
- [76] RODRIGUEZ, N. L. G.; THIELEMANS, W.; DUFRESNE, A. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. **Cellulose**, v. 13, n. 3, p. 261-270, 2006. ISSN 0969-0239. doi: 10.1007/s10570-005-9039-7.
- [77] ARACRI, E.; VALLS, C.; VIDAL, T. Paper strength improvement by oxidative modification of sisal cellulose fibers with laccase-TEMPO system: Influence of the process variables. **Carbohydrate polymers**, v. 88, n. 3, p. 830-837, 2012. ISSN 0144-8617. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.01.011.
- [78] MARTIN, C.; THOMSEN, A. B. Wet oxidation pretreatment of lignocellulosic residues of sugarcane, rice, cassava and peanuts for ethanol production. **J.Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 82, n. 2, p. 174-181, 2007. ISSN 1097-4660. doi: 10.1002/jctb.1648.

- [79] WANG, B.; SAIN, M. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforced capability on synthetic polymers. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 11-12, p. 2521-2527, 2007. ISSN 0266-3538. doi: 10.1016/j.compscitech.2006.12.015.
- [80] CHANG, F. et al. Bamboo nanofiber preparation by HCW and grinding treatment and its application for nanocomposite. **Wood Science and Technology**, v. 46, n. 1-3, p. 393-403, 2012. ISSN 0043-7719. doi: 10.1007/s00226-011-0416-0.
- [81] OKAHISA, Y. et al. Effects of delignification in the production of plant-based cellulose nanofibers for optically transparent nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 71, n. 10, p. 1342-1347, 2011. ISSN 0266-3538. doi: 10.1016/j.compscitech.2011.05.006.
- [82] ZULUAGA, R. et al. cellulose microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization. **Cellulose**, v. 14, n. 6, p. 585-592, 2007. ISSN 0969-0239. doi: 10.1007/s10570-007-9118-z.
- [83] PELISSARI, F. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. **Cellulose**, v. 21, p. 417-432, 2014. ISSN doi: 10.1007/s10570-013-0138-6.
- [84] DUFRESNE, A.; DUPEYRE, D.; VIGNON, M. R. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: Processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, n. 14, p. 2080-2092, 2000. ISSN 1097-4628. doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(20000628)76:143.0.CO;2-U.
- [85] CHERIAN, B. M.; ET AL. Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1790-1798, 2011. ISSN 0144-8617. doi: 10.1016/j.carbpol.2011.07.009.

- [86] CHERIAN, B. M. et al. Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibers by steam explosion. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 3, p. 720-725, 2010. ISSN 0144-8617. doi: 10.1016/j.carbpol.2010.03.046.
- [87] LUO, S.; NETRAVALI, A. N. Mechanical and thermal properties of environment-friendly "green" composites made from pineapple leaf fibers and poly(hydroxybutyrate-co-valerate) resin. **Polymer Composite**, v. 20, n. 3, p. 367-378, 1999. ISSN 1548-0569. doi: 10.1002/pc.10363.
- [88] LODHA, P.; NETRAVALI, A. B. Characterization of interfacial and mechanical properties of "green" composites with soy protein isolate and ramie fiber. **Journal of Materials Science**, v. 37, n. 17, p. 3657-3665, 2002. ISSN 0022-2461. doi: 10.1023/A:1016557124372.
- [89] HO, T. T. T. et al. Preparation and characterization of cationic nanofibrillated cellulose from etherification and high-shear disintegration processes. **Cellulose**, v. 18, n. 6, p. 1391-1406, 2011. ISSN 0969-0239. doi: 10.1007/s10570-011-9591-2.
- [90] HO, T. T. T. et al. Processing and characterization of nanofibrillated cellulose/layered silicate systems. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 10, p. 4370-4382, 2012. ISSN 1433-7851. doi: 10.1002/anie201001273.
- [91] PASCHOAL, G. B. et al. Isolation and characterization of nanofibrillated cellulose from oat hulls. **Química Nova**, v. 38, n. 4, p. 478-482, 2015. ISSN doi: 10.5935/0100-4042-20150029.
- [92] SAMIR, M. A. S. A. et al. Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene). **Polymer**, v. 45, n. 12, p. 4149-4157, 2004. ISSN 0032-3861. doi: 10.1016/j.polymer.2004.03.094.
- [93] SAMIR, M. A. S. A. et al. Preparation of Cellulose Whiskers Reinforced Nanocomposites from an organic Medium Suspension. **macromolecules**, v. 37, n. 4, p. 1386-1393, 2004. ISSN 0024-9297. doi:

10.1021/ma030532a.

- [94] OKITA, Y. et al. TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils dispersed in organic solvents. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 2, p. 518-522, 2011. ISSN 1525-7797. doi: 10.1021/bm101255x.
- [95] SAMIR, M. A. S. A. et al. Crosslinked nanocomposite polymer electrolytes reinforced with cellulose whiskers. **Macromolecules**, v. 37, n. 13, p. 4839-4844, 2004. ISSN 0024-9297. doi: 10.1021/ma049504y.
- [96] ZHIJIANG, C.; GUANG, Y. Optical nanocomposites prepared by incorporating bacterial cellulose nanofibrils into poly(3-hydroxybutyrate). **Materials Letters**, v. 65, n. 2, p. 182-184, 2011. ISSN 0167-577X. doi: 10.1016/j.matlet.2010.09.055.
- [97] TROVATTI, E.; ET AL. Novel bacterial cellulose-acrylic resin nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 7, p. 1148-1153, 2010. ISSN 0266-3538. doi: 10.1016/j.compscitech.2010.02.031.
- [98] YANO, H.; ET AL. Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibers. **Advanced Materials**, v. 17, n. 2, p. 153-155, 2005. ISSN 0935-9648. doi: 10.1002/adma.200400597.
- [99] NOGI, M. et al. Optically transparent bionanofiber composites with low sensitivity to refractive index of the polymer matrix. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 24, p. 1-3, 2005. ISSN 0003-6951. doi: 10.1063/1.2146056.
- [100] KLEMM, D.; ET AL. Nanocelluloses: A new family of nature-Based Materials. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 50, n. 24, p. 5438-5466, 2011.
- [101] TONETTI, O. A. O.; DAVIDE, A. C.; SILVA, E. A. A. Qualidade Física e Fisiológica de Sementes de *Eremanthus erythropappus* (DC.) Mac. Leissh. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 28, p. 114-121, 2008.

- [102] GALDINO, A. P. P. et al. Estudo sobre rendimento e qualidade do óleo de candeia (*Eremanthus ssp*) e a influência das diferentes origens comerciais da sua madeira. **Rev. Bras. Pl. MEd.**, Botucatu, v. 8, n. 4, p. 44-46, 2006.
- [103] MORI, C. L. O.; MORI, F. A.; MENDES, L. M. Caracterização anatômica, química e física da madeira de candeia (*Eremanthus erythropappus* (DC.) Macleish). **CERNE**, v. 16, n. 4, p. 451-456, 2010. ISSN 0104-7760.
- [104] CHAGAS, M. P. et al. Caracterização dos anéis de crescimento e densidade da madeira de árvores de candeia *Eremanthus erythropappus* pela densitometria de raios X. **International Nuclear Atlantic Conference - INAC**, Santos, SP, 2005. ISSN 86-99141-01-5.
- [105] HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals; chemistry, Self-Assembly and Applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479-3500, 2010. ISSN 0009-2665. doi: 10.1021/cr900339w.
- [106] ZIMMERMANN, T.; POHLER, E.; GEIGER, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, n. 9, p. 754-761, 2004. ISSN 1438-1656. doi: 10.1002/adem.200400097.
- [107] SIRO, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459-494, 2010. ISSN 0969-0239. doi: 10.1007/s10570-010-9405-y.
- [108] ZHANG, L.; TSUZUKI, T.; WANG, X. Preparation of cellulose nanofiber from softwood pulp by ball milling. **Cellulose**, v. 22, p. 1729-1741, 2015. ISSN doi: 10.1007/s10570-015-0582-6.
- [109] TIBOLLA, H.; PELISSARI, M.; MENEGALLI, F. C. Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and enzymatic treatment. **LWT-Food Science and Technology**, v. 59, p. 1311-1318, 2014. ISSN doi: 10.1016/j.Jwt.2014.04.011.

- [110] LIIMATAINEN, H. et al. Sulfonated cellulose nanofibrils obtained from wood pulp through regioselective oxidative bisulfite pre-treatment. **Cellulose**, v. 20, n. 2, p. 741-749, 2013. ISSN 0969-0239. doi: 10.1007/s10570-013-9865-y.
- [111] WAGBERG, L. et al. The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes. **Langmuir**, v. 24, n. 3, p. 784-795, 2008. ISSN 0743-7463. doi: 10.1021/la702481v.
- [112] JONOABI, I. M. et al. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 12, p. 1742-1747, 2010. ISSN 0266-3538. doi: 10.1016/j.compscitech.2010.07.005.
- [113] QUA, E. H. et al. Preparation and characterisation of cellulose nanofibres. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 18, p. 6029-6045, 2011. ISSN 0022-2461. doi: 10.1007/s10853-011-5565-x.
- [114] ISOGAI, A.; SAITO, T.; FUKUZUMI, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. **Nanoscale**, v. 3, n. 1, p. 71-85, 2011. ISSN 2040.3364. doi: 10.1039/c0nr00583e.
- [115] GAMELAS, J. A. F. et al. On the morphology of cellulose nanofibrils obtained by TEMPO-mediated oxidation and mechanical treatment. **Micron**, v. 72, p. 28-33, 2015. ISSN doi: 10.1016/j.micron.2015.02.003.
- [116] MISSOUM, K.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Nonfibrillated cellulose surface modification: A review. **Materials**, v. 6, p. 1745-1766, 2013. ISSN doi: 10.3390/ma6051745.
- [117] NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; PIGNON, F. Concentration effect of TEMPO-oxidized nonfibrillated cellulose aqueous suspensions on the flow instabilities and small-angle X-ray scattering structural characterization. **Cellulose**, v. 22, p. 2197-2210, 2015. ISSN doi: 10.1007/s10570-015-0640-0.



- [118] COSERI, S. et al. Oxidized cellulose- Survey of the most recent achievements. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, p. 207-215, 2013. ISSN doi: 10.1016/j.carbpol.2012.03.086.
- [119] TANAKA, R.; SAITO, T.; ISOGAI, A. cellulose nanofibrils prepared from softwood cellulose by TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> systems in water at pH 4.8 or 6.8. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 51, p. 228-234, 2012. ISSN doi:10.1016/j.ijbiomac.2012.05.016.
- [120] SONIA, A.; DASAN, P. Chemical, morphology and thermal evaluation of cellulose microfibers obtained from Hibiscus sabdariffa. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 668-674, 2013. ISSN doi: 10.1016/j.carbpol.2012.09.015.
- [121] STELTE, W.; SANADI, A. R. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Two Commercial Hardwood and Softwood Pulps. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 24, p. 11211-11219, 2009. ISSN 0888-5885. doi: 10.1021/ie9011672.
- [122] WANG, B.; SAIN, M.; OSKMAN, K. Study of structural morphology of hemp fiber from micro to the nanoscale. **Appl. Compos. Mater.**, v. 14, p. 89-103, 2007. ISSN doi:10.1007/s10443-006-9032-9.
- [123] SPENCE, K. L. et al. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. **Cellulose**, v. 18, n. 4, p. 1097-1111, 2011. ISSN 0969-0239. doi:10.1007/s10570-010-9424-8.
- [124] ZHAO, J. et al. Extraction of cellulose nanofibrils from dry softwood pulp using high shear homogenization. **Carbohydrate Polymers**, v. 97, p. 695-702, 2013. ISSN doi: 10.1016/j.carbpol.2013.05.050.
- [125] ERONEN, P. et al. Interactions of structurally different hemicelluloses with nanofibrillar cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1281-1290, 2011. ISSN 0144-8617. doi: 10.1016/j.carbpol.2011.06.031.

- [126] SYVERUD, K. et al. Films made of cellulose nanofibrils: surface modification by adsorption of a cationic surfactant and characterization by computer-assisted electron microscopy. **Journal of Nanoparticles Research**, v. 13, n. 2, p. 773-782, 2011. ISSN 1388-0764. doi: 10.1007/s11051-010-0077-1.
- [127] RAMIRES, E. C.; DUFRESNE, A. A review of cellulose nanocrystals and nanocomposites. **Tappi Journal**, v. 10, n. 4, p. 9-16, 2011. ISSN 0734-1415.
- [128] KALIA, S.; BOUFI, S.; CELLI, A. nanofibrillated cellulose; surface modification and potencial applications. **Colloid. Polym. Sci.**, v. 292, p. 5-31, 2014. ISSN doi: 10.1007/s00396-013-3112-9.
- [129] VEIGEL, S. et al. Cellulose nanofibrils as filler gor adhesives: Effect on specific fracture energy of solid-wood-adhesive bonds. **Cellulose**, v. 18, n. 5, p. 1227-1237, 2011. ISSN 0969-0239. doi: 10.1007/s10570-011-9576-1.
- [130] JOHNSON, R. K. et al. A new bio-based nanocomposite: Fibrillated TEMPO-oxidized cellulose in hydroxypropylcellulose matrix. **Cellulose**, v. 16, n. 2, p. 227-238, 2009. ISSN 0969-0239. doi: 10.1007/s10570-008-9269-6.
- [131] AULIN, C.; GALLSTEDT, M.; LINDSTROM, T. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 559-574, 2010. ISSN 0969-0239. doi: 10.1007/s10570-009-9393-y.
- [132] JOSEFSSON, G.; BERTHOLD, F.; GAMSTEDT, E. K. Stiffness contribution of cellulose nanofibrils to composite materials. **International Journal od Solid and Structures**, v. 51, p. 945-953, 2014. ISSN doi: 10.1016/j.ijsolstr.2013.11.018.

- [133] LTD, M. S. C. Masuko Sangyo Co. ltd. **Masuko Sangyo Co. Ltd**, 2016. Disponivel em: <<http://www.masuko.com/English/product/Masscolloder.html>>. Acesso em: 12 fev. 2016.
- [134] KARANDE, V. S. et al. Nanofibrillation of cotton fibers by disc refiner and its characterization. **Fibers and Polymers**, v. 12, n. 3, p. 399-404, 2011. ISSN doi: 10.1007/s12221-011-0399-3.
- [135] NECHYPORCHUK, O.; PIGNON, F.; BELGACEM, M. N. Morphological properties of nanofibrillated cellulose produced using wet grinding as an ultimate fibrillation process. **Journal of Material Science**, v. 50, p. 531-541, 2015. ISSN doi: 10.1007/s10853-014-8609-1.
- [136] SPOLJARIC, S. et al. Ductile nanocellulose-based films with high stretchability and tear resistance. **European Polymer Journal**, v. 69, p. 328-340, 2015. ISSN doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.06.019.
- [137] ZHANG, J. et al. Microfibrillated cellulose from bamboo pulp and its properties. **Biomass and Bioenergy**, v. 39, p. 78-83, 2012. ISSN doi: 10.1016/biombioe.2010.06.013.
- [138] KHANARI, K. et al. Structure of nanofibrillated cellulose layers at the o/w interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, p. 58-62, 2011. ISSN doi: 10.1016/j.jcis.2010.12.83.
- [139] IFIKU, S. et al. Fibrillation of dried chitin into 10-20 nm nanofibers by a simple grinding method under acidic conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p. 134-139, 2010. ISSN doi:10.1016/j.carbpol.2010.02.006.
- [140] ZHAO, J. et al. Reinforcement of all-cellulose nanocomposite films using native cellulose nanofibrils. **Carbohydrate polymers**, v. 104, p. 143-150, 2014. ISSN doi: 10.1016/j.carbpol.2014.01.007.

- [141] FUZUKUMI, H.; SAITO, T.; ISOGAI, A. influence of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril length on film properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, p. 172-177, 2013. ISSN doi: 10.1016/j.carbpol.2012.04.069.
- [142] PAAKKO, M.; ET AL. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, 2007. ISSN 1525-7797. doi: 10.1021/bm061215p.
- [143] FAZENDA, J. M. R.; ET AL. Tintas Ciências e tecnologia. In: FAZENDA, J. M. R.; AL., E. **Tintas Ciências e tecnologia**. 4. ed. [S.I.]: Editora Blucher, 2009. p. 1146. ISBN 9788521204749.
- [144] GRUNEBERGER, F. et al. Nanofibrillated cellulose in wood coatings: mechanical properties of free composite films. **Journal of Material Science**, v. 49, p. 6437-6448, 2014. ISSN doi: 10.1007/s10853-014-8373-2.
- [145] DONG, X. M.; REVOL, J. F.; GRAY, D. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, v. 5, n. 1, p. 19-32, 1998. ISSN 0969-0239.
- [146] HOWARD, G. T. Biodegradation of polyurethane: A review. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 49, p. 245-252, 2002. ISSN 0964-8305. doi: 10.1016/S0964-8305(02)00051-3.
- [147] ZIA, K. M.; BHATTI, H. N.; BHATTI, A. I. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. **Reactive and Functional Polymers**, v. 67, n. 8, p. 675-692, 2007. ISSN 1381-5148. doi: 10.1016/j.reactfuncpolym.2007.05.004.
- [148] ZHANG, X. et al. The synthesis and characterization of polyurethane/clay nanocomposites. **Polymer International**, v. 52, n. 5, p. 790-794, 2003. ISSN 0959-8103. doi: 10.1002/pi.1152.

- [149] PUAUX, J. P. et al. Modeling of polyurethane synthesis by reactive extrusion. **Chemical Engineering and Processing**, v. 45, n. 6, p. 481-487, 2006. ISSN 0255-2701. doi: 10.1016/j.cep.2005.11.006.
- [150] SEMSARZADEH, M. A.; NAVARCHIAN, A. H.; MORSHEDIAN, J. Reactive extrusion of poly(urethane-isocyanurate). **Advances in Polymer technology**, v. 23, n. 3, p. 239-255, 2004. ISSN 0730-6679. doi: 10.1002/adv.20014.
- [151] DONNELLY, M.; STANFORD, J.; STILL, R. The Conversion of Polysaccharides into Polyurethanes - A Review. **Carbohydrate Polymers**, v. 14, n. 3, p. 221-240, 1990. ISSN 0144-8617.
- [152] NOBLE, K. L. Waterborne polyurethanes. **Progress in Organic Coatings**, v. 32, n. 1-4, p. 131-136, 1997. ISSN 0300-9440. doi: 10.1016/S0300-9440(97)00071-4.
- [153] LIU, X. et al. Preparation and properties of waterborne polyurethanes with natural dimer fatty acids based polyester polyol as soft segment. **Progress in Organic Coatings**, v. 72, n. 4, p. 612-620, 2011. ISSN 0300-9440. doi: 10.1016/j.porgcoat.2011.07.002.
- [154] GRUNLA, M. A.; XING, L. L.; GLASS, J. E. Waterborne Coatings with an Emphasis on Synthetic Aspects: A Overview. **Technology for Waterborne Coatings. American Chemical Society**, p. 1-26, 1997. ISSN 0-8412-3501-5. doi: 10.1021/bk-1997-0663.ch001.
- [155] DVORCHAK, M. J. Using "high performance two-component waterborne polyurethane" wood coatings. **Journal of Coatings Technology**, v. 69, n. 866, p. 47-52, 1997. ISSN 0361-8773. doi: 10.1007/BF02696145.
- [156] COLOMINES, G. et al. Study of polyurethane formulations containing diols obtained via glycolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) by oligoesters diols through a reactive extrusion process. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 290, n. 7, p. 710-720, 2005. ISSN 1438-

7492. doi: 10.1002/mame.200400391.
- [157] ATHAWALE, V.; NIMBALKAR, R. Waterborne Coatings based on Renewable Oil Resources: an Overview. **journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 88, n. 2, p. 159-185, 2011. ISSN 0003-021X. doi: 10.1007/s11746-010-1668-9.
- [158] PERUZZO, P. J. et al. Waterborne polyurethane/acrylate: Comparison of hybrid and blend systems. **Progress in Organic Coatings**, v. 72, p. 429-437, 2011. ISSN 0300-9440. doi: 10.1016/j.porgcoat.2011.05.016.
- [159] GARCÍA-PACIOS, V. et al. Waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol intended for use as coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 71, p. 136-146, 2011. ISSN 0300-9440. doi:10.1016/j.porgcoat.2011.01.006.
- [160] LEI, L. et al. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane dispersions with different chain extenders for potential application in waterborne ink. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p. 518-525, 2014. ISSN 1385-8947. doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.044.
- [161] OLIVEIRA, V. M. S. et al. Síntese de resinas de Pu utilizando diferentes polióis. **17°CBECIMat- Congresso Brasileiro de engenharia e Ciências dos Materiais**, Foz do Iguaçu, p. 9423-9431, 2006.
- [162] LI, J. et al. structure, properties and application of a novel low-glossed waterborne polyurethane. **Applied Surface Science**, v. 307, p. 255-262, 2014. ISSN 0169-4332. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.04.022.
- [163] FANG, C. et al. Synthesis and characterization of low crystalline waterborne polyurethane for potential application in water-based ink binder. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, p. 61-71, 2014. ISSN 0300-9440. doi: 10.1016/j.porgcoat.2013.08.004.

- [164] CAKIĆ, S. M. et al. Crystallization and thermal properties in waterborne polyurethane elastomers: Influence of mixed soft segment block. **materials Chemistry and Physics**, v. 144, p. 31-40, 2014. ISSN 0254-0584. doi: 10.1016/j.matchemphys.2013.12.008.
- [165] HULL, D.; CLYNE, T. W. **An Introduction to Composite Materials**. 2<sup>o</sup>. ed. Cambridge: S.Suresh&I.M.Ward FRS, 1986.
- [166] CHAWLA, K. K. **Composites Materials: Science and Engineering**. 3. ed. New York: Springer Science & Business Media, 2012. 542p p. ISBN 0387743650.
- [167] BELGACEM, M. N.; ET AL. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2008.
- [168] KU, H. et al. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. **Composites: Part B**, v. 42, p. 856-873, 2011. ISSN 1359-8368. doi:10.1016/j.compositesb.2011.01.010.
- [169] MAI, Y.-W.; YU, Z.-Z. **Polymer Nanocomposites**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2006. 608 p.
- [170] LU, J.; ASKELAND, P.; DRZAL, L. T. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. **Polymer**, v. 49, n. 5, p. 1285-1296, 2008. ISSN 0032-3861. doi: 10.1016/j.polymer2008.01.028.
- [171] FAVIER, V. et al. Simulation and modeling of three-dimensional percolating structures: Case of a latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers. **Acta Materialia**, v. 45, n. 4, p. 1557-1565, 1997. ISSN 1359-6454. doi: 10.1016/S1359-6454(96)00264-9.
- [172] ORTS, W. J. et al. Enhanced ordering of liquid crystalline suspensions of cellulose microfibrils: A small angle neutron scattering study. **Macromolecules**, v. 31, n. 17, p. 5717-5725, 1998. ISSN 0024-9297. doi: 10.1021/ma 9711452.

- [173] SEYDIBEYOGLU, M. O.; OKSMAN, K. Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 3-4, p. 908-914, 2008. ISSN 0266-3538. doi: 10.1016/j.compscitech.2007.08.008.
- [174] LI, Y.; RAGAUSKAS, A. J.; REDDY, B. Cellulose Nano Whiskers as a Reinforcing Filler in Polyurethanes. **InTech. Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites**, Atlanta, p. 18-36, 2011. ISSN 978-953-307-202-9. doi: 10.5772/14240.
- [175] PEI, A. et al. Strong Nanocomposite Reinforcement Effects in polyurethane Elastomers with Low Fraction Cellulose Nanocrystals. **Macromolecules**, v. 44, n. 11, p. 4422-4427, 2011. ISSN 0024-9297. doi: 10.1021/ma200318k.
- [176] WU, Q. et al. A high strength nanocomposite based on microcrystalline cellulose and polyurethane. **biomacromolecules**, v. 8, n. 12, p. 3687-3692, 2007. ISSN 1525-7797. doi: 10.1021/bm701061t.
- [177] WIK, V. M.; ARANGUREN, M. I.; MOSIEWICKI, M. A. Castor oil-based polyurethanes containing nanocrystals. **Polymer Engineering and Science**, v. 51, n. 7, p. 1389-1396, 2011. ISSN 0032-3888. doi: 10.1002/pen.21939.
- [178] XU, S. et al. Mechanical and thermal properties of waterborne epoxy composites containing cellulose nanocrystals. **Polymer**, v. 54, p. 6589-6598, 2013. ISSN 0032-3861. doi: 10.1016/j.polymer.2013.10.011.
- [179] GAO, Z. et al. Biocompatible elastomer of waterborne polyurethane based on castor oil and polyethylene glycol with cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 2068-2075, 2012. ISSN 0144-8617. doi: 10.1016/j.carbpol.2011.10.027.



- [180] SEYDIBEYOGLU, M. O. et al. Green polyurethane nanocomposites from soy polyol and bacterial cellulose. **Journal of Material Science**, v. 48, p. 2167-2175, 2013. ISSN doi: 10.1007/s10853-012-6992-z.
- [181] ANSARI, F. et al. Cellulose nanofiber network for moisture stable, strong and ductile biocomposites and increased epoxy curing rate. **Composites: Part A**, v. 63, p. 35–44, 2014. ISSN doi: 10.1016/j.compositesa.2014.03.017.
- [182] GIROUARD, N. et al. exploiting colloidal interfaces to increase dispersion, performance, and pot-life in cellulose nanocrystal/waterborne epoxy composites. **Polymer**, v. 68, p. 111-121, 2015. ISSN doi: 10.1016/j.polymer.2015.05.009.
- [183] FLOROS, M. et al. Enhancement of thermal stability, strength and extensibility of lipid-based polyurethanes with cellulose-based nanofibers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 1970-1978, 2012. ISSN doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.02.016.
- [184] DICKER, M. P. M. et al. Green composites: A review of material attributes and complementary. **Composites: Part A**, v. 56, p. 280–289, 2014. ISSN doi: 10.1016/j.compositesa.2013.10.014.
- [185] KIZILTAS, E. E. et al. Preparation and characterization of transparent PMMA-cellulose-based nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 381-389, 2015. ISSN doi: 10.1016/j.carbpol.2015.03.029.
- [186] DONG., C.; TAKAGI, H. Flexural properties of cellulose nanofibre reinforced green composites. **Composites; part B**, v. 58, p. 418-421, 2014. ISSN doi: 10.1016/2013.10.032.
- [187] SOARES, R. R. et al. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane/ZnO composites. **Polym. Bull**, v. 71, p. 829–838, 2014. ISSN DOI 10.1007/s00289-014-1095-4.

- [188] MIETTINEN, A.; CARRASCO, G. C.; KATAJA, M. Three-Dimensional Microstructural Properties of Nanofibrillated Cellulose Films. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 15, p. 6423-6440, 2014. ISSN 1422-0067. doi:10.3390/ijms15046423.
- [189] BENHAMOU, K. et al. Bio-based polyurethane reinforced with cellulose nanofibers: a comprehensive investigation on the effect of interface. **Carbohydrate Polymer**, v. 122, p. 202-211, 2015. ISSN doi: 10.1016/j.carbpol.2014.12.081.
- [190] TECHNICAL DATA WITCOBOND A-100. Disponível em: <<http://www.witcobond.com/deployedfiles/Business%20Units/Witcobond/en-NA/BU%20Documents/A-100%20110911.pdf>>. Acesso em: 23 jul. 2012.
- [191] TAPPI. Test Method T19m-54 - Holocellulose in Wood. **Technical Association of the Pulp and Paper Industry**, Atlanta, USA, 1991.
- [192] TAPPI. Test Method T204-om-97 Solvent extractives of wood and pulp. **Technical Association of the Pulp and Paper Industry**, Atlanta, USA, 1997.
- [193] KESKIN, H. et al. Scratch resistance of cellulosic, synthetic, polyurethane, waterborne and acid-hardening varnishes used on wood. **Industrial Crops and Products**, v. 31, n. 2, p. 219-224, 2009. ISSN 0926-6690. doi: 10.1016/j.indcrop.2009.10.010.
- [194] ASTM D882-10: Standard Test Method for Tensile Properties of thin Plastic Sheeting. ASTM INTERNATIONAL. West Conshohocken, PA, USA, p. 10. 2010. (83.140.10. doi: 10.1520/D0882-10).
- [195] ASTM INTERNATIONAL. ASTM D1200-10: Standard Test Method for Viscosity by Ford Viscosity Cup. **ASTM INTERNATIONAL**. West Conshohocken, PA, USA, p. 10. 2014. (87.040.10 doi:10.1520/D1200-10R14).

- [196] ASTM D4400-99(2012): Standard Test Method for Sag Resistance of Paints Using a Multinotch Applicator. **ASTM INTERNATIONAL**. West Conshohocken, PA, USA, p. 4p. 2012. (doi: 10.1520/D4400-99r12).
- [197] ASTM D7488(2011): Standard Test Method for Open time of latex Paints. **ASTM INTERNATIONAL**. West Conshohocken, PA, USA, p. 3p. 2011. (doi: 10.1520/d7488-11).
- [198] ASTM D3359(2009): Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. **ASTM INTERNATIONAL**. West Conshohocken, PA, USA, p. 8p. 2009. (doi: 10.1520/d3359-09E02).
- [199] COMMISSION internationale de L'Eclairage -Colorimetry. 2. ed. Viena: Central Bureau of the CIE, 1986.
- [200] MORI, C. L. S. O. et al. Influência da Idade e altitude nas características anatômicas. químicas e desidade básica da madeira de candeia - *Eremanthus erythropappus*. **Floresta**, Curitiba, v. 40, n. 4, p. 825-836, 2010.
- [201] IWAMOTO, S.; ABE, K.; YANO, H. The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nofiber network characteristics. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 3, p. 1022-1026, 2008. ISSN 15257797. doi: 10.1021/bm701157n.
- [202] FUKUZUMI, H.; SAITO, Y.; ISOGAI, A. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. **Cellulose**, v. 18, p. 433-442, 2011. ISSN doi: 10.1007/s10579-011-9497z.
- [203] PAN, S.; RAGAUSKAS, A. J. Enhancement of nanofibrillation of softwood cellulosic fibers by oxidation and sulfonation. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 514-523, 2014. ISSN doi: 10.1016/j.carbpol.2014.04.006.

- [204] BELLOTTI, N. et al. Nanoparticles as antifungal additives for indoor water borne paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 86, p. 33-40, 2015. ISSN 0300-9440. doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.03.006.
- [205] SURYANEGARA, L.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Thermo-mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced partially crystallized PLA composites. **Cellulose**, v. 17, n. 4, p. 771-778, 2010. ISSN 0969-0239. doi: 10.1007/s10570-010-9419-5.
- [206] PANAITESCU, D. M. et al. Polymer composites with cellulose microfibrils. **Polymer Engineering & Science**, v. 47, n. 8, p. 1228-1234, 2007. ISSN 1548-2634. doi: 10.1002/pen.20803.
- [207] LEE, S. H. et al. Increase in enzyme accessibility by generation of nanospace in cell wall supramolecular structure. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 19, p. 7218-7223, 2010. ISSN 0960-8524. doi: 10.1016/j.biortech.2010.04.069.
- [208] JIANG, L. et al. Study of the Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Cellulose Nanowhisker Composites Prepared by solution casting and Melt Processing. **Journal of Composite Materials**, v. 42, n. 24, p. 2629-2645, 2008. ISSN 0021-9983. doi: 10.1177/0021998308096327.
- [209] BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 2, p. 125-155, 2009. ISSN 0079-6700. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.10.002.